

# Table des matières

Résumé - Abstract	5
Table des matières	11
Introduction	15
1 De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique	16
2 Effets géométriques à la ligne de contact	17
3 Présentation des travaux	18
 Première partie : Modélisation géométrique du mouillage	 21
 1 Forces capillaires	 23
1.1 La tension de surface	25
1.2 Interprétation microscopique	34
1.3 Modèles moléculaires de l'interface	45
1.4 Formalisme de calcul des forces capillaires à l'échelle microscopique	55
1.5 Calcul des forces capillaires aux interfaces	59
1.6 Potentiels intermoléculaires	68
1.7 Conclusion	77
2 La ligne triple	79
2.1 La loi d'Young	81
2.2 Vérification expérimentale de la loi de Neumann	95
2.3 Interprétation microscopique	103
2.4 Études de cas	106
2.5 Calcul des forces capillaires au voisinage de la ligne de contact	111
2.6 Forme de l'interface au voisinage de la ligne de contact	121
2.7 Influences des hétérogénéités	126
2.8 Conclusion	134
 Deuxième partie : Influences macroscopiques des échelles microscopiques	 137
 3 Nanogouttes	 139
3.1 La tension de ligne	140
3.2 Nanogouttes en dynamique moléculaire	144
3.3 Nanogouttes en DFT simplifiée	148
3.4 Interprétation géométrique	153
3.5 Effets de stratification	159
3.6 Conclusion	160

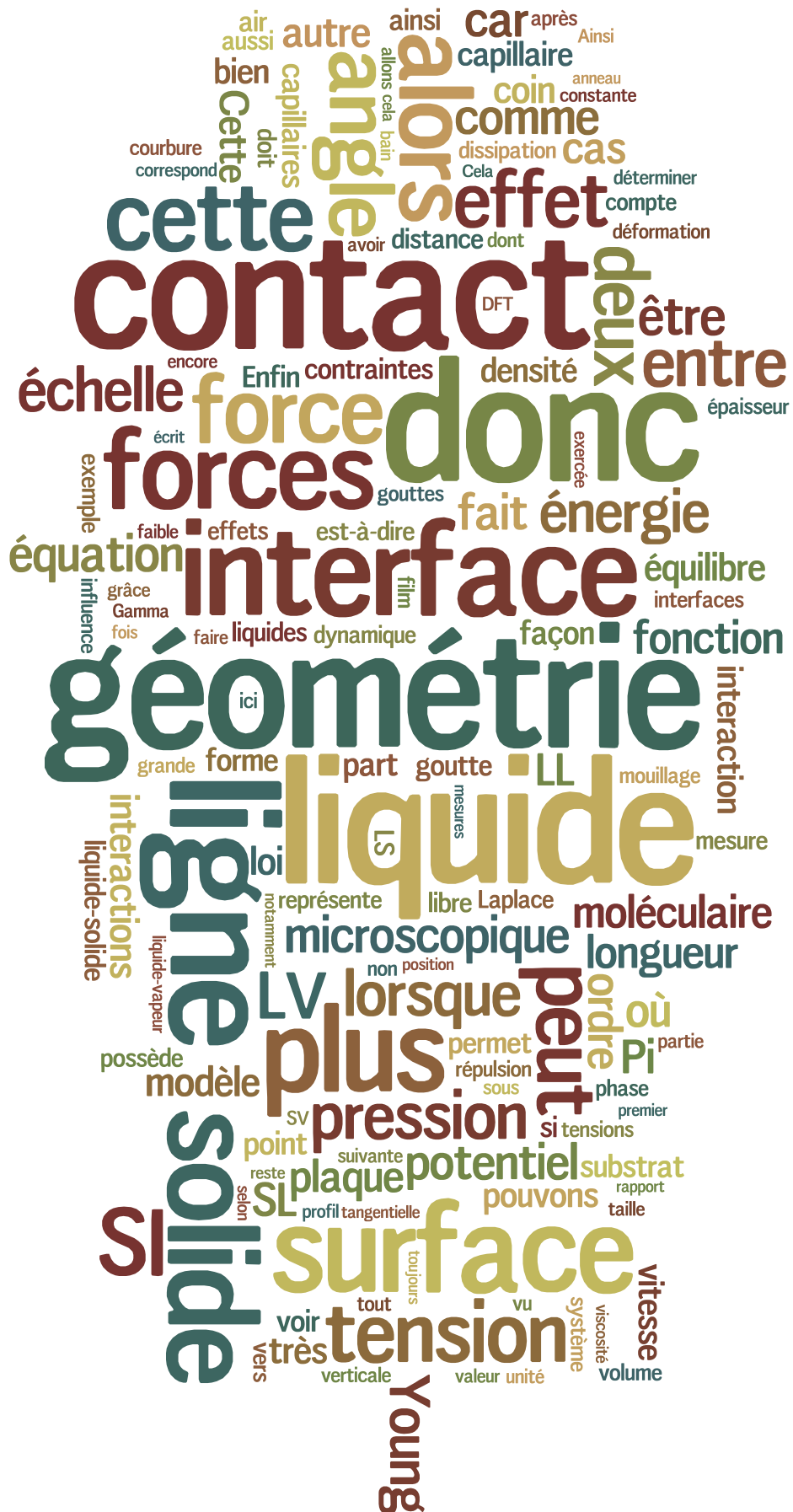
<b>4</b>	<b>Substrats élastiques</b>	<b>163</b>
4.1	Les solides élastiques . . . . .	164
4.2	Compression élasto-capillaire . . . . .	176
4.3	Flambage élasto-capillaire . . . . .	199
4.4	Déformations près de la ligne de contact . . . . .	219
4.5	Dissipation dans le solide . . . . .	223
4.6	Conclusion . . . . .	231
<b>5</b>	<b>Entraînement d'air</b>	<b>233</b>
5.1	Transitions de mouillage dynamique . . . . .	234
5.2	Avancée de la ligne de contact . . . . .	247
5.3	Dissipation dans la phase vapeur . . . . .	255
5.4	Conclusion . . . . .	263
	<b>Conclusion</b>	<b>265</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>267</b>
1	Résumé des travaux . . . . .	267
2	Influences géométriques aux échelles moléculaires . . . . .	269
3	Perspectives . . . . .	270
	<b>Annexes</b>	<b>273</b>
<b>A</b>	<b>Méthode précise de mesure d'une tension de surface</b>	<b>275</b>
A.1	Méthodes connues . . . . .	275
A.2	Mesures à l'anneau . . . . .	276
A.3	Protocole expérimental . . . . .	278
A.4	Solution numérique . . . . .	280
<b>B</b>	<b>Données physico-chimiques</b>	<b>287</b>
<b>C</b>	<b>Analyse d'image</b>	<b>289</b>
C.1	Utiliser les 16 bits des capteurs CMOS des appareils photographiques . . . . .	289
C.2	Transformées en ondelettes . . . . .	290
C.3	Détection de motifs . . . . .	292
C.4	Géométrie projective . . . . .	296
<b>D</b>	<b>Formulaire</b>	<b>299</b>
D.1	Interactions diverses . . . . .	299
D.2	Interactions pour le code numérique . . . . .	302
D.3	Un peu de géométrie . . . . .	304
D.4	Paramétrisation polaire . . . . .	304
D.5	Fonctions d'Airy . . . . .	305

---

<b>Postliminaires</b>	<b>307</b>
-----------------------	------------

---

<b>Résumés des articles</b>	<b>309</b>
1    Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet (2011) [1] . . . . .	309
2    Elastic deformation due to tangential capillary forces (2011) [2] . . . . .	309
3    Why is surface tension a force parallel to the interface ? (2011) [3] . . . . .	310
4    Elastocapillary instability of a thin plate: bending versus buckling (2011) [4] . . . . .	310
5    Air entrainment by viscous contact lines (submitted to PRL) . . . . .	311
6    Capillary pressure and contact line force on a soft solid (submitted to PRL) . . . . .	311
<b>Bibliographie</b>	<b>313</b>
<b>Index</b>	<b>331</b>
<b>Remerciements</b>	<b>335</b>
<b>Résumé - Abstract</b>	<b>338</b>





# Introduction

*Nous y trouvons encore, ce me semble, un avantage considérable, celui d'être éclairés sur l'attraction générale de la matière, trop longtemps contestée ; les tubes capillaires nous mettent entre les mains un indice palpable de la généralité de cette loi qui est la clef de la physique, le plus grand ressort de la nature, et le mobile universel de l'univers.*

JOSEPH JÉRÔME LEFRANÇOIS DE LALANDE, 1771

Encyclopédie d'Yverdon, tome VII, article "Capillaires, tubes"

L'étude du mouillage, c'est-à-dire de l'étalement des liquides sur des solides (ou sur d'autres liquides), est d'une importance capitale pour de nombreuses raisons. D'une part, le mouillage est omniprésent dans notre quotidien. La façon dont les liquides s'étalent sur différents substrats conditionne en effet de nombreux phénomènes de la vie courante : il peut s'agir des gouttes de la rosée du matin, des gouttes d'une pluie battante sur une vitre, sur un pare-brise, avec un robinet mal fermé, ou encore sur notre peau lors de la sortie de la douche, *et cætera*.

Cette étude conditionne d'autre part d'innombrables procédés industriels. En effet, un solide est presque toujours inmanquablement en contact avec un liquide. Lorsqu'un traitement physique ou chimique des surfaces intervient, et dont le contrôle est essentiel, l'étude du mouillage est alors primordiale, c'est dire l'extrême variété des domaines industriels concernés : industrie chimique, médicale, automobile, prospection géologique, bâtiment, industrie cosmétique, du verre... Mais aussi en termes scientifiques : étude des écoulements, du drainage, de l'imbibition, de l'évaporation, que ce soit pour la physique, la chimie, mais aussi pour la biologie végétale (montée de la sève dans les arbres), animale (motricité des insectes, des parasites), ou encore la physiologie (développement des poumons, les larmes des yeux).

Enfin, d'un point de vue plus fondamental, elle constitue un formidable outil pour sonder l'état liquide de la matière, et étudier ces phénomènes extrêmement variés qui ponctuent notre quotidien. Dans cette perspective, ce domaine a soulevé de nombreux questionnements tout au long de son histoire. En effet, le phénomène de l'ascension capillaire a été découvert dès le XVII<sup>e</sup> siècle : l'eau possède une tendance curieuse à monter aux parois intérieures des tubes capillaires en verre, et ce d'autant plus que le diamètre intérieur du tube est petit. Par la suite, au XVIII<sup>e</sup> siècle, la force de tension de surface a commencé à être comprise qualitativement, mais posait de nombreuses questions quant à la nature d'un liquide. La forme d'une goutte de liquide posée sur un substrat idéal fut ensuite comprise en 1805 par Young, mais il a fallu attendre la fin de ce XIX<sup>e</sup> siècle pour que les outils théoriques (thermodynamique et physique statistique) nécessaires à sa pleine compréhension soient découverts, et enfin la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle pour que la nature profonde de la physique des liquides et de leurs interfaces soit accessible.

Aujourd'hui, il suffit de s'écarter bien peu de la situation académique présentée par Young en 1805 pour rencontrer des problèmes complexes, ouverts, et tout à fait contemporains.

## 1 De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

L'angle de contact que fait un coin de liquide sur un substrat solide possède plusieurs définitions. Il peut se définir à l'échelle macroscopique, comme condition de raccord au solide du profil de l'interface d'un liquide. Mais il est de plus en plus question de sa définition à l'échelle moléculaire. À cette échelle, il est sélectionné par l'équilibre des forces intermoléculaires entre chaque molécule du liquide et entre les molécules du liquide et les molécules du solide. Cette sélection intervient dans les quelques couches moléculaires du liquide au-dessus du solide à l'approche de la ligne de contact. L'angle que fait l'interface avec un solide homogène à une centaine de nanomètres de la ligne de contact représente ainsi l'angle de contact d'Young. Le fait que cet angle d'Young soit au final sélectionné par des tensions de surface, définies *macroscopiquement* par la thermodynamique, est donc en soi assez surprenant. Or, de nombreux indices pointent pourtant vers une vision moléculaire de la ligne de contact. En effet, de nos jours, avec le développement des applications technologiques micro- voire nanoscopiques impliquant des fluides et des fronts de mouillage, ce point de vue devient primordial. Ces applications rendues possibles grâce aux développements de la microfluidique, de l'électromouillage, de l'élasto-capillarité, ou encore de l'étude de la dynamique de la ligne de contact mettent en exergue des paramètres microscopiques ayant une influence sur ces manifestations macroscopiques. Ces paramètres, qu'il puisse s'agir d'une longueur de glissement, d'une longueur de coupure, ou de n'importe quelle longueur moléculaire, sont *nécessaires* pour pouvoir expliquer les phénomènes observés à l'échelle macroscopique. Même si leur influence qualitative peut rester faible, ils dégagent le rôle de nouveaux phénomènes physiques et montrent les limites des théories macroscopiques lorsqu'elles sont appliquées à la modélisation de la physique de la ligne de contact.

### Tension de ligne, électromouillage, déformations du substrat, transitions de mouillage dynamique...

Prenons quelques exemples qui seront développés par la suite. Tout d'abord, l'étude du mouillage à l'échelle de la centaine de nanomètres est de plus en plus courante. De nombreuses applications liées à la microfluidique, mais aussi à l'étude des matériaux poreux font face aux problématiques du mouillage à ces échelles. Notamment, un paramètre thermodynamique, la tension de ligne, est souvent nécessaire pour pouvoir décrire convenablement les phénomènes. Or, la tension de ligne possède encore aujourd'hui un statut assez confus, car elle n'est expérimentalement pas mesurable aisément, et car les mesures disponibles diffèrent à la fois de signe et d'ordre de grandeur. On s'attend effectivement à ce que les effets de tension de ligne ne soient visibles qu'à des échelles inférieures au micromètre. Mais aucun modèle microscopique n'a encore permis de l'expliquer ou de la modéliser. Les questions qui restent en suspens à son sujet sont liées à une description des interactions qui interviennent au voisinage de la ligne de contact. Or ces descriptions sont difficiles : quelle est l'influence de la forme locale de l'interface ? Quelle est l'influence des phénomènes de stratification des molécules proches du solide ? Sont-ils déjà pris en compte dans la loi d'Young ?

Ensuite, la physique de l'électromouillage résume à elle seule l'importance de la description microscopique d'une ligne de contact. Lorsqu'une goutte sur un substrat isolant est portée à un potentiel électrique non-nul, son angle de contact change. Seulement, il a été observé depuis une quinzaine d'années que l'angle de contact sature avant le mouillage total, et ce phénomène reste encore inexploité aujourd'hui. La saturation s'avère dépendre à la fois du liquide utilisé et du solide sur lequel repose la goutte. L'ensemble des modèles proposés jusqu'ici se tournent alors vers une description d'autres phénomènes à prendre en compte au voisinage de la ligne de contact. En effet, lorsque des charges se disposent à l'interface d'un liquide, et notamment au voisinage d'un *coin* de liquide, les champs électriques divergent, et il est alors nécessaire d'introduire une coupure des interactions à l'échelle moléculaire, et dont le statut est encore assez confus. Comment ces phénomènes interagissent-ils avec la capillarité ?

Nous aurons aussi l'occasion d'aborder les effets des forces capillaires sur les solides. Lorsque ceux-ci sont déformables, la force exercée par le liquide sur le solide à la ligne de contact ne peut pas être décrite par une force ponctuelle. En effet, une telle force mène dans le cadre de la théorie élastique à des déformations

infinies. Il est donc nécessaire de modéliser le comportement du liquide *et* du solide à l'échelle microscopique pour pouvoir résoudre ce problème. Or la description de la déformation du solide est importante car elle pourrait permettre de prédire la valeur de l'angle de contact apparent du liquide, et donc de permettre une description, par exemple, des phénomènes d'hystérésis.

Enfin, lorsque la ligne de contact est mobile, il est connu depuis une quarantaine d'années que, dans le cadre de l'hydrodynamique classique, l'énergie dissipée dans le liquide est censée diverger. De nombreux modèles ont tenté par le passé de dépasser ce paradoxe en introduisant des paramètres microscopiques tels qu'une longueur de glissement, ou l'existence d'un film moléculaire en amont de la ligne de contact. Mais, le problème reste subtil car les descriptions microscopiques et macroscopiques sont étroitement liées, et influent l'une sur l'autre. Ainsi, ce problème devient prépondérant lorsqu'il s'agit de décrire les transitions de mouillage dynamique. En effet, lorsque le solide se translate sous un coin de liquide, il existe une vitesse à partir de laquelle l'interface de liquide n'est plus stable. Le problème de la transition de mouillage, lorsque la ligne de contact recule, a été abondamment étudié ces dernières années. Toutefois, le problème symétrique, de la transition de démouillage, lorsque la ligne de contact est en avancée, reste trouble tant d'un point de vue théorique que d'un point de vue expérimental. Dans cette transition, c'est un film d'air qui est entraîné sous le liquide lorsque le solide se déplace. Et, il a été montré récemment que la pression de la phase vapeur a une forte influence sur le seuil d'entraînement, or celle-ci n'a aucune influence sur la viscosité et donc sur la dissipation. Un autre paramètre microscopique pourrait alors être invoqué pour expliquer ce phénomène : le libre parcours moyen dans le gaz aurait-il une influence ?

Nous voyons qu'il devient nécessaire dans beaucoup d'applications faisant appel à des phénomènes physiques très différents de décrire la ligne de contact à l'échelle microscopique. Comment ces phénomènes et la capillarité interagissent-ils ? Comment décrire les forces capillaires à l'échelle moléculaire ? La loi d'Young est-elle encore valable à ces échelles ?

## 2 Effets géométriques à la ligne de contact

### Interprétation microscopique de la capillarité

Il n'existe pas à ce jour de modèle simple de distribution des forces capillaires à l'échelle moléculaire. Les outils théoriques actuels de la physique statistique des interfaces ne permettent pas aisément de décrire l'interface, d'autant plus lorsque d'autres phénomènes physiques, tels que le désordre à grande échelle, l'électromouillage ou la description d'un solide élastomérique, se greffent au problème. En outre, il existe encore aujourd'hui beaucoup de confusions sur l'interprétation *microscopique* de la capillarité. Pourquoi la tension de surface est-elle une force parallèle à l'interface, alors qu'il existe une image classique, présente dans tous les livres d'enseignement d'une molécule dont il manque la moitié des liaisons à l'interface, ce qui tend à nous faire penser que la force sur une molécule à l'interface doit être perpendiculaire à celle-ci ? De la même façon, lorsque l'on s'approche de la ligne de contact, il existe aussi un grand nombre d'imprécisions : quel est le système sur lequel la construction d'Young s'applique ? Quel est le statut de la force verticale manquante ? Est-ce que la force de tension de surface et l'énergie de surface sont identiques pour un liquide ? pour un solide ? Le travail d'adhésion et la tension de surface sont-ils identiques ? Ces questions font alors écho aux forces capillaires exercées par les liquides sur les solides : Quelle est la force exercée par le liquide sur le solide à la ligne de contact, et peut-on appliquer la construction d'Young pour la déterminer ? Où sont localisées les forces capillaires sur un solide immergé ? Notamment, existe-t-il une pression de Laplace aux interfaces liquide-solide courbées ?

Ces « questions simples aux réponses compliquées » montrent que l'interprétation microscopique de la capillarité est encore très confuse. Nous aurons l'occasion dans cette thèse de créer un modèle simple d'interactions dans les liquides qui permet de statuer sur ces différentes questions.

### Effets géométriques

Ce modèle, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, va nous permettre d'interpréter de façon géométrique les effets microscopiques à la ligne de contact. Nous allons pouvoir expliciter la distribution des forces d'origine capillaire dans un liquide et dans un solide en considérant les spécificités de la géométrie d'un coin adoptée par un liquide sur un solide à l'approche de la ligne de contact. En effet, à l'approche d'un coin, les concepts macroscopiques de la tension de surface ne sont plus bien définis. Il existe de plus l'influence du solide, qui est généralement décrite par une pression de disjonction, mais qui n'est pas non plus définie pour un *coin*. De plus, cette géométrie ne comporte pas de longueur caractéristique. Nous verrons qu'il est tout à fait possible de décrire les interactions dans une telle géométrie, et que le modèle que nous développons permet d'expliquer les différentes longueurs microscopiques qui interviennent, et comment elles peuvent perturber un coin de liquide. Nous pouvons de la même manière y inclure d'autres interactions, telles les interactions électrostatiques. Nous allons ainsi pouvoir expliciter la validité de la loi d'Young d'un point de vue microscopique, et généraliser ce résultat à des effets plus compliqués.

De plus, nous serons amenés à considérer les effets géométriques créés par les spécificités des échelles microscopiques. Ainsi, comment interpréter les interactions mises en jeu à la ligne de contact, s'exprimant d'un point de vue macroscopique en une énergie proportionnelle à la ligne de contact : la tension de ligne ? De la même façon, la distribution des forces capillaires dans un solide élastique dépend de la forme du solide qui dépend elle-même de la distribution des forces. Nous tenterons alors de modéliser ces déplacements et d'étudier l'influence de la description du solide sur la distribution des forces exercées par les liquides. Ensuite, les effets de coupure à l'échelle microscopique peuvent s'exprimer par des effets de saturation : Comment la singularité électrostatique d'une la ligne de contact est-elle évitée par la disposition de l'interface liquide ? Comment la singularité de la dissipation visqueuse à la ligne de contact est-elle évitée par l'écoulement ? De la même façon, les coupures aux échelles microscopiques peuvent se manifester par des effets de confinement des échelles d'interaction ou des échelles d'écoulements. Ainsi, on peut restreindre ces échelles de différentes manières : comment l'épaisseur d'un substrat déformable influe-t-il sur la vitesse de la ligne de contact ? La déformation locale du substrat a-t-elle un effet sur la loi d'Young ? Que se passe-t-il lorsque l'épaisseur d'un film d'air entraîné dans un liquide devient comparable au libre parcours moyen ? Nous verrons alors comment ces considérations permettent d'interpréter les phénomènes de saturation de l'angle de contact en électromouillage, la déformation des solides élastiques par les forces capillaires, la dissipation dans un solide déformable, ou encore la transition de démouillage dynamique par entraînement d'air.

## 3 Présentation des travaux

### Modélisation géométrique du mouillage

Dans la [première partie](#) de cette thèse, nous nous intéressons à la théorie microscopique du mouillage. C'est dans cette partie que nous présentons un modèle simplifié qui permet de décrire les interactions capillaires aux échelles moléculaires. Nous présentons alors les outils théoriques nécessaires pour pouvoir expliquer géométriquement la capillarité et le mouillage. Dans cette optique, nous réinterprétons une partie de la théorie moléculaire de la capillarité.

Le [chapitre 1](#) rappelle le cadre dans lequel notre modèle s'inscrit dans la théorie moléculaire de la capillarité et comment il permet une description satisfaisante des phénomènes microscopiques qui prennent place à la surface d'un liquide. Notre modèle est une version simplifiée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui considère que les phases sont homogènes et que les interfaces sont infiniment fines. Nous montrons que ces approximations drastiques permettent néanmoins une description aisée de la distribution des forces capillaires dans un liquide, une fois un potentiel intermoléculaire choisi, ce qui permet alors de décrire une très grande partie de la phénoménologie de la capillarité.

Le [chapitre 2](#) applique ensuite ce modèle à la ligne triple. D'une part, nous légitimons l'utilisation d'une description géométrique de la ligne de contact car ce modèle permet de retrouver une démonstration microscopique en termes de forces de la loi d'Young, alors que classiquement seule une démonstration énergétique est avancée. Ainsi, dans le cadre de ce modèle, nous pouvons différencier les forces exercées par le liquide des forces exercées par le solide. Nous pouvons alors généraliser l'utilisation de ce modèle et exprimer les forces exercées par le liquide sur un solide au voisinage de la ligne de contact ainsi que les forces de Laplace. D'autre part, nous fournissons avec précision une preuve expérimentale de la validité de la loi de Neumann. Enfin, nous nous intéressons dans ce chapitre aux limites de notre modèle, et en quoi les phénomènes d'hétérogénéité à la ligne de contact, que nous ne décrivons pas, peuvent être pris en compte, et pourquoi la loi d'Young peut rester valable dans ce cadre. Cela nous permet ainsi de proposer une nouvelle interprétation du phénomène de saturation de l'angle de contact en électromouillage.

### Influences macroscopiques des échelles microscopiques

Dans la seconde et [dernière partie](#) de cette thèse, nous étudions de quelles façons des effets microscopiques peuvent avoir des conséquences aux échelles macroscopiques.

Le [chapitre 3](#) s'intéresse tout d'abord aux gouttes de taille nanométrique. À cette échelle, les effets moléculaires sont importants. Notamment, un changement géométrique dans le voisinage de la ligne de contact a une influence directe sur l'angle de contact, ce qui est particulièrement visible pour des petites gouttes. Cet effet peut avoir une description thermodynamique sous la forme de tension de ligne, dont nous prévoyons le comportement et l'ordre de grandeur grâce à des expériences de dynamique moléculaire d'une part, et grâce, d'autre part, à une interprétation géométrique dans le cadre du modèle développé plus haut.

Le [chapitre 4](#) décrit ensuite le comportement d'un solide élastique sous l'effet des forces capillaires. Pour un solide parfaitement rigide, nous exprimons au [chapitre 2](#) la distribution des forces capillaires s'exerçant près de la ligne de contact sur un solide. Si le solide est mou, ces forces le déforment près de la ligne de contact. Nous étudions alors les différents effets qui en découlent. Tout d'abord, nous étudions expérimentalement les effets de compression dans le solide pour vérifier l'existence ou non d'une pression de Laplace. Ensuite, nous étudions d'un point de vue théorique les déformations de fléchissement et de flambage induits par les forces résultantes aux lignes de contact. Nous montrons notamment le comportement différent des forces normales et des forces tangentielles. Puis, nous étudions les déformations microscopiques du substrat sous la ligne de contact, et explicitons l'effet d'une distribution de forces tangentielles, en général négligée par le passé, pour décrire cette déformation. Enfin, nous étudions expérimentalement les effets de dissipation dans le solide lorsque la ligne de contact est mobile. En effet, la description, d'une part, de la géométrie du bourrelet et d'autre part, des forces exercées par le liquide sur le solide, sont absolument nécessaires pour pouvoir expliciter la dissipation dans le solide.

Le [chapitre 5](#) présente pour finir la transition de démouillage dynamique. Pour l'entraînement d'un liquide hors de son bain, si le substrat va trop lentement, aucun entraînement n'est observé, le substrat sort sec, et s'il dépasse une vitesse critique, un film de liquide est entraîné, c'est la transition de mouillage dynamique. De façon inverse, lorsqu'un solide est poussé dans un bain de liquide, la phase vapeur, l'air, peut être entraînée dans le bain au-delà d'une vitesse critique, c'est la transition de démouillage dynamique. Nous étudions expérimentalement l'influence de la viscosité du liquide sur la vitesse d'entraînement et mettons en évidence l'effet de la présence d'une phase vapeur. En effet, à la transition, le film d'air est confiné géométriquement, et la dissipation qui s'y produit n'est plus négligeable. Nous fournissons alors un modèle hydrodynamique qui permet de décrire qualitativement cette transition, et donnons une explication à la dépendance de la transition avec la pression de l'air, ce qui n'a pourtant en principe aucune influence car la dissipation, la viscosité dynamique de l'air, ne dépend pas de la pression.





# Première partie

—

## Modélisation géométrique du mouillage





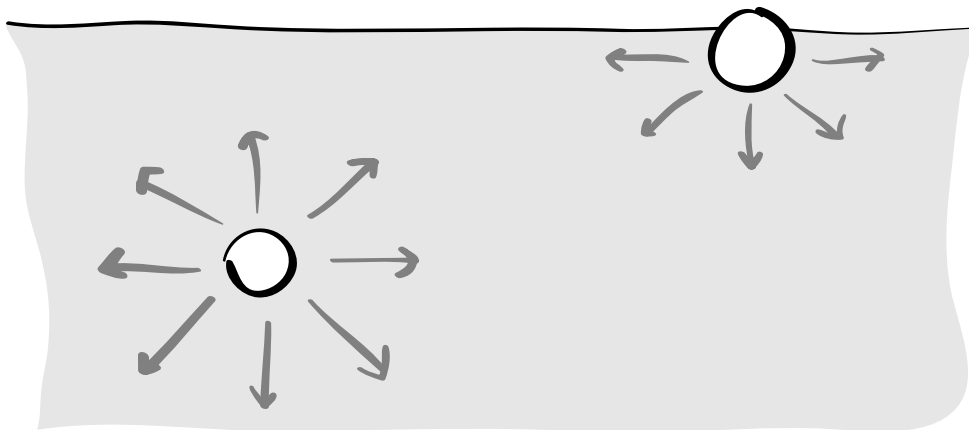
# Chapitre *1*

## Forces capillaires

*Il est presque impossible de déterminer par l'expérience  
l'intensité de la force attractive des molécules des corps ; nous  
savons seulement qu'elle est incomparablement supérieure à  
l'action capillaire, qui n'est qu'une modification de cette force.*

PIERRE SIMON DE LAPLACE, 1808

Exposition du système du monde, Vol. 2, Livre IV,  
Chap. XVII : De l'attraction moléculaire



## Chapitre 1 : Forces capillaires

[↑ retour à la table des matières](#)

<b>1.1</b>	<b>La tension de surface</b>	<b>25</b>
1.1.1	Forces intermoléculaires . . . . .	25
1.1.2	Définition thermodynamique de la tension de surface . . . . .	27
1.1.3	Définition mécanique . . . . .	29
1.1.4	Interfaces des solides . . . . .	32
<b>1.2</b>	<b>Interprétation microscopique</b>	<b>34</b>
1.2.1	La phase liquide . . . . .	34
1.2.2	L'interface liquide-vapeur . . . . .	37
1.2.3	L'interface liquide-solide . . . . .	41
<b>1.3</b>	<b>Modèles moléculaires de l'interface</b>	<b>45</b>
1.3.1	Différents modèles . . . . .	45
1.3.2	Physique statistique des liquides . . . . .	49
1.3.3	Modèle simplifié de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .	51
1.3.4	Validation des hypothèses en dynamique moléculaire . . . . .	53
<b>1.4</b>	<b>Formalisme de calcul des forces capillaires à l'échelle microscopique</b>	<b>55</b>
1.4.1	Interactions . . . . .	56
1.4.2	Répulsion $p_r$ . . . . .	56
1.4.3	Pression thermodynamique $P_L$ . . . . .	57
1.4.4	Pression de disjonction $\Pi$ . . . . .	57
1.4.5	Tensions de surface . . . . .	58
<b>1.5</b>	<b>Calcul des forces capillaires aux interfaces</b>	<b>59</b>
1.5.1	Pression aux interfaces planes . . . . .	59
1.5.2	Force tangentielle de tension de surface . . . . .	62
1.5.3	Pression de Laplace . . . . .	65
1.5.4	Pression de Laplace à l'interface liquide-solide . . . . .	66
<b>1.6</b>	<b>Potentails intermoléculaires</b>	<b>68</b>
1.6.1	Fonctions de corrélation de paire . . . . .	69
1.6.2	Calcul des contraintes au voisinage des interfaces pour un poten- tiel <i>ad hoc</i> . . . . .	73
1.6.3	Longueurs de régularisation du potentiel . . . . .	74
<b>1.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>77</b>

Nous proposons dans cette première partie une relecture de la théorie moléculaire du mouillage en termes de géométrie. Nous commencerons cette relecture par l'interprétation au premier chapitre de la théorie moléculaire de la capillarité, c'est-à-dire l'étude des interfaces liquides à l'échelle moléculaire. Le mouillage, qui intervient lorsque deux interfaces différentes se rencontrent, et dont l'étude est en un sens donc plus complexe, sera abordé au [second chapitre](#).

L'étude de la capillarité est très ancienne, puisqu'elle a passionné de nombreux scientifiques dès le XVIII<sup>e</sup> siècle [5]. Elle a représenté à cette époque un outil inédit pour sonder l'état liquide de la matière (la notion d'atome était encore hypothétique) et de nombreux modèles sont nés au début du XIX<sup>e</sup> siècle pour l'expliquer [6, 7, 8]. Aucun ne pouvait réellement être testé, car l'état liquide est resté mystérieux

jusqu'à l'avènement de la physique statistique. Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, la capillarité a été progressivement expliquée grâce à des modèles de physique statistique de plus en plus compliqués [9], et difficilement applicables, car l'état liquide reste encore et toujours difficilement sondable à l'échelle moléculaire, tant d'un point de vue expérimental, que d'un point de vue analytique, et cela même si les mécanismes sont identifiés depuis une trentaine d'années. Nous souhaitons démontrer dans cette première partie que la capillarité, ainsi que le mouillage, peuvent se comprendre pleinement grâce à un modèle géométrique simple. La construction de ce modèle va nous permettre deux choses essentielles, et jusqu'ici inédites. Tout d'abord, elle va permettre de rétablir un certain nombre de mauvaises conceptions sur le mouillage, et répondre à des questions « piège » du type : pourquoi la force de tension de surface est-elle parallèle à l'interface ? Quel est le système sur lequel la construction d'Young s'applique ? Qu'advient-il de la « réaction » du substrat ? Quelle est la force exercée par un liquide sur un solide ? Qu'est qu'une tension de surface liquide-solide ? Existe-t-il une pression de Laplace à la traversée de l'interface liquide-solide ? etc. Ensuite, elle va permettre d'avoir un cadre théorique simple et facilement applicable pour calculer des interactions capillaires à l'échelle moléculaire. C'est un point important car de nombreuses applications nécessitent aujourd'hui de sortir du modèle des forces capillaires ponctuelles. La régularisation des phénomènes de la physique des liquides à l'échelle atomique est en effet devenue importante grâce entre autres au développement de la nanofluidique, à l'étude des déformations élastiques locales des substrats par les forces capillaires, ou encore à l'étude de la sélection de l'angle de contact dynamique.

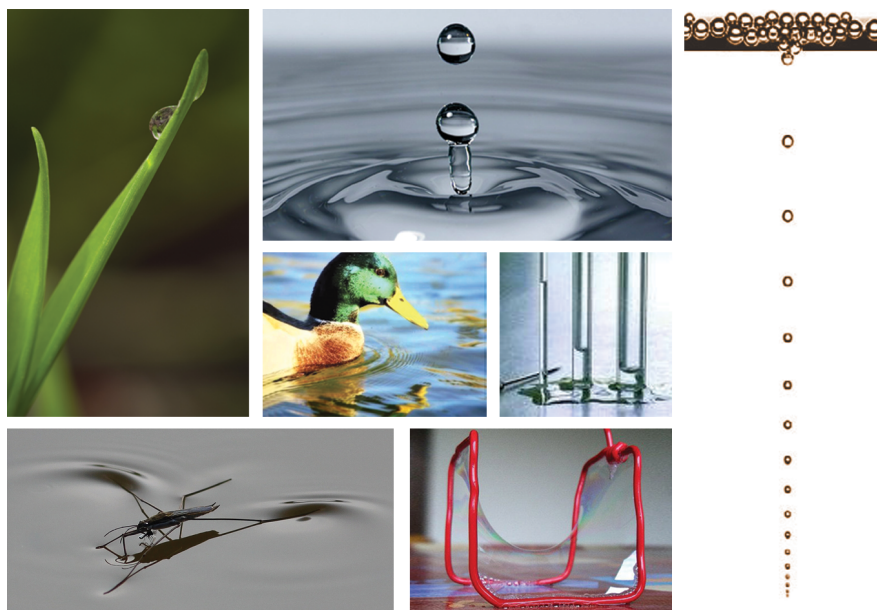
Ces deux premiers chapitres sont présentés de manière volontairement pédagogique, en contraste avec une approche totalement ascendante qui aurait reconstruit l'ensemble de la théorie de la capillarité et du mouillage à partir d'un certain nombre d'axiomes et d'hypothèses. J'ai souhaité au contraire présenter ces résultats de manière progressive, en partie historique, pour mettre l'accent sur les ingrédients nécessaires à la compréhension de la capillarité ainsi que sur les modèles historiques qui sont considérés comme justes ou partiellement justes, et quels avantages en termes de modélisation on peut en tirer. Le premier chapitre se découpe donc de la manière suivante. Tout d'abord, après une présentation succincte de ce que représente la tension de surface (section 1.1), nous l'interprétons de façon qualitative à l'échelle microscopique (section 1.2). Ensuite, nous résumons les modèles moléculaires à l'origine de cette interprétation (section 1.3), et exposons le modèle que nous utiliserons dans la suite de cette thèse pour calculer les contraintes à l'échelle microscopique (section 1.4). Avec ce modèle en main, nous pouvons alors retrouver les résultats classiques de la capillarité, que nous appliquons à divers exemples (section 1.5). Enfin, nous étudions les différents potentiels intermoléculaires que nous pouvons utiliser avec ce modèle, dans un souci de justifier davantage le modèle qui a été développé et de simplifier les calculs de contraintes pour la suite (section 1.6). Nous serons avec cela suffisamment armés pour aborder le mouillage au chapitre 2.

## 1.1 La tension de surface

### 1.1.1 Forces intermoléculaires

L'expérience commune de la capillarité, ou de la tension de surface, est en général liée au mouillage : l'eau grimpe sur les parois d'un verre, la pluie s'accroche aux vitres, des insectes marchent sur l'eau [10, 11]... La capillarité en elle-même peut toutefois s'exprimer dans d'autres situations : les petites ondes se propagent à l'avant des canards, les gouttes de pluie ou les bulles de gaz sont sphériques, les films de savons peuvent prendre des formes étonnantes lorsqu'ils s'appuient sur des arêtes de cubes ou d'hélices (Figure 1.1).

Tous ces phénomènes sont des conséquences de ce que l'on appelle la tension de surface. Cette tension se manifeste à la surface de tous les liquides, le cas des solides étant particulier nous l'aborderons un peu plus loin. On la décrit de deux façons. D'une part, d'un point de vue mécanique, c'est une force qui tire le long de la surface : elle la maintient sous « tension » en permanence. D'autre part, d'un point de vue thermodynamique, elle représente aussi une énergie de l'interface : un système fermé comprenant une interface verra son énergie minimisée si la surface de cette interface est plus petite. Ceci permet alors de comprendre



**FIGURE 1.1** Quelques exemples de l'expression de la capillarité et du mouillage dans la vie de tous les jours. De gauche à droite et de haut en bas : une goutte d'eau reste accrochée sur une feuille végétale (cliché S. Querbes) ; des gouttes d'eau sont éjectées juste après l'impact d'une goutte sur une surface liquide (cliché S. Querbes) ; des bulles de gaz s'échappent du champagne depuis un site de nucléation (cliché d'après [12]) ; un canard se déplace à la surface de l'eau et génère des petites ondes à l'avant (photo libre de droits) ; l'eau subit une ascension capillaire dans un tube de verre, et elle est d'autant plus forte plus forte que le diamètre des tubes est petit (photo libre de droits) ; un Gerris marche sur l'eau (photo libre de droits) ; un film de savon prend la forme d'une selle de cheval, surface de courbure nulle (photo libre de droits).

pourquoi les bulles sont sphériques, et quelles sont les formes complexes des petits films de savon : des surfaces minimales. Nous allons essayer de comprendre dans cette section pourquoi ces deux descriptions sont équivalentes dans le cas des liquides, et distinctes dans le cas des solides.

La communauté scientifique s'est très tôt rendu compte que les phénomènes capillaires sont une manifestation macroscopique de l'existence des forces atomiques microscopiques. Cette conséquence étonnante est rappelée dès la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle dans un article d'une édition avancée de l'Encyclopédie [5]. La découverte originale de l'ascension capillaire y est même attribuée à Nicolas Aggiunti au XVII<sup>e</sup> siècle en Toscane. L'apparente défiance de ces tubes capillaires aux lois de l'hydrostatique en fit alors un sujet d'importance tout au long du siècle des lumières, en partie car ce phénomène permet de sonder l'état microscopique de la matière. Les modèles moléculaires qui tentent de l'expliquer sont donc apparus très tôt, dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, avec Laplace notamment [7], avant même la naissance de la physique statistique, alors que la thermodynamique en était à ses balbutiements, et que l'existence des atomes était loin d'être démontrée. Ces modèles mettent en avant une attraction à longue distance des molécules, mais ont bien du mal à expliquer la répulsion, qui pourtant doit empêcher la matière de s'effondrer. Ce n'est que bien plus tard à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, justement avec l'arrivée de la physique statistique, que l'importance des effets thermiques fut mise en évidence dans les liquides. C'est enfin dans la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle que des modèles de physique statistique des milieux inhomogènes permirent de comprendre pleinement la capillarité [13, 14, 9].

L'étude de la capillarité est d'une grande richesse. Elle implique des domaines variés tels que la physique statistique, la thermodynamique, la mécanique, l'hydrodynamique, et s'applique à de très nombreuses situations. Pourtant, son interprétation microscopique est souvent l'occasion de nombreuses imprécisions de la part d'étudiants, voire de chercheurs. Nous allons tenter dans ce premier chapitre de concilier les différents aspects microscopiques et macroscopiques de la capillarité en revenant sur ce qu'est un liquide d'un point de vue microscopique, et sur ce que sont les interactions moléculaires au sein d'un liquide. Cela

nous permettra de mettre le doigt sur les propriétés fondamentales des liquides et de leurs interfaces. Nous pourrions alors développer un formalisme extrêmement simplifié qui va nous permettre d'interpréter simplement la capillarité et de mener facilement des calculs d'interactions d'origine capillaire, ce que nous utiliserons dans la plupart des chapitres suivants.

### 1.1.2 Définition thermodynamique de la tension de surface

En thermodynamique, la tension de surface est définie comme étant l'excès d'énergie libre surfacique due à la présence d'une interface entre deux phases. Cette définition a été proposée pour la première fois par Gibbs [15]. Prenons en effet un système fermé de volume total constant  $V$ , et de température constante  $T$ , composé de deux phases L et G, par exemple un liquide et sa vapeur. Un travail élémentaire appliqué au système provient, d'après le premier principe de la thermodynamique, des variations élémentaires des paramètres extensifs du système :  $V$ ,  $A$ , la surface de l'interface, et  $n$ , la quantité de matière totale. Si on accroît la surface d'une unité, on appelle  $\gamma_{LV}$  l'énergie interne associée à l'accroissement de la surface de ce système. On exprime donc d'après le premier principe la variation d'énergie interne dans le cas général :

$$dU = TdS - pdV + \gamma_{LV}dA + \mu dn, \quad (1.1)$$

où  $S$  est l'entropie du système,  $p$  est sa pression et  $\mu$  son potentiel chimique. La variation d'énergie libre s'écrit donc par transformée de Legendre :

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_{LV}dA + \mu dn. \quad (1.2)$$

Par définition, la tension de surface s'écrit alors :

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n}. \quad (1.3)$$

La tension de surface correspond donc à la dérivée de l'énergie libre d'un système fermé par rapport à la surface de l'interface  $A$ , lorsque la température  $T$ , le volume  $V$  et la quantité de matière  $n$  sont maintenus constants.

#### Une énergie d'excès liée à la surface

Cette définition appelle plusieurs commentaires. Pour un système à un seul type de molécule, pour un équilibre liquide-gaz typiquement, la densité passe continûment entre la densité du liquide, dans la phase liquide, à celle du gaz, dans la phase gazeuse. Le saut de densité n'est *a priori* pas brusque entre les deux phases. Supposons que ce système possède une interface plane (à une échelle faible devant la courbure par exemple si l'on ne souhaite pas prendre en compte la gravité). On définit la position de la surface de séparation  $S$  des deux phases, d'aire  $A$ , proche de la transition de densité qui existe à l'interface. Une fois la séparation introduite, on définit alors les volumes des phases :  $V_L + V_G = V$ . Loin de cette interface, chaque phase possède des densités de matière  $\rho_i$  et d'énergie interne  $\phi_i$  bien définies. On définit alors les quantités extensives de chaque phase  $n_i = \rho_i V_i$  et  $U_i = V_i \phi_i$  où  $i = L, G$ . Par rapport à l'énergie totale  $U$  (et la quantité totale de matière  $n$ ), il reste donc une contribution à l'énergie interne liée à la surface (de même pour la quantité de matière) :

$$U = U_L + U_G + U_S, \quad (1.4)$$

$$n = n_L + n_G + n_S. \quad (1.5)$$

L'énergie libre, comme l'énergie interne, est une fonction homogène de premier ordre par rapport aux paramètres d'état extensifs. On écrit donc ce qui est appelé la relation d'Euler, pour l'énergie libre totale du système :

$$F = -pV + \gamma_{LV}A + \mu n, \quad (1.6)$$

ce que l'on peut également écrire pour chacune des phases. On en tire donc d'après (1.5) l'énergie libre surfacique :

$$F_S = \gamma_{LV} A + \mu n_S . \quad (1.7)$$

On peut ensuite choisir plus finement la position de la surface de sorte que  $n_S = 0$ . Alors, et seulement dans ce cas, on a :

$$\gamma_{LV} = \frac{F_S}{A} . \quad (1.8)$$

La tension de surface  $\gamma_{LV}$  peut donc correspondre à l'excès d'énergie libre due à la présence d'une interface uniquement dans le cas où la position de l'interface est définie judicieusement. Cette position est appelée interface de Gibbs lorsque donc  $\mu n_S = 0$  ou à plusieurs composants  $\sum_i \mu_i n_{S,i} = 0$ . Dans le cas où le système est monocomposant, cette position se situe où la densité est intermédiaire :  $\rho = (\rho_L + \rho_V)/2$ . Ce raisonnement a été proposé par Gibbs [15], et est rappelé par Johnson en 1959 [16], puis en 1982 dans l'ouvrage très complet de Rowlinson et Widom [9] sur la capillarité.

Or, dans la plupart des systèmes, il y a d'une part plusieurs composants, et il est difficile d'être à nombre total de particules constant. On se place beaucoup plus souvent dans l'ensemble grand canonique à potentiel chimique constant. On préfère alors dans ce cas la définition de la tension de surface suivante, qui fait appel au grand potentiel  $\Omega = F - \sum_i \mu_i n_i$  :

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T,V,\mu_i} = \frac{\Omega_S}{A} . \quad (1.9)$$

Cette deuxième égalité est alors indépendante de la position de l'interface. En pratique, dans des situations où il n'est pas nécessaire de spécifier un potentiel chimique, c'est-à-dire lorsque l'on ne considère que des liquides peu volatiles, il est suffisant de considérer le problème à nombre de molécules constant, et on utilise l'énergie libre.

D'autre part, en considérant une interface sphérique, de courbure non nulle  $2/R$  où  $R$  est le rayon de la sphère, plutôt qu'une interface plane ( $R = \infty$ ), on peut alors déterminer en réécrivant l'équation (1.2) la loi de Laplace qui explicite la différence de pression  $\Delta P$  dans chaque phase en fonction de la tension de surface :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{R} . \quad (1.10)$$

Cette définition n'est pas univoque puisque si l'on considère formellement que la tension de surface dépend de  $R$ , alors il existe un terme supplémentaire dans cette équation car il faut y rajouter  $\partial \gamma_{LV} / \partial R$  [17], qui dépend du choix de la position de l'interface. Or, ce terme s'annule lorsque l'on choisit une interface plane, pour laquelle  $\Delta P = 0$  et  $R = \infty$ . De plus, on peut montrer qu'il s'annule pour le choix de la position de Gibbs pour l'interface, et que la tension de surface est minimale pour ce choix particulier d'interface [17].

Ainsi, la définition de la tension de surface en terme de travail nécessaire pour créer de la surface dépend du choix de la position de l'interface. Lorsque l'interface est courbée, la valeur de la tension de surface peut dépendre de la position, notamment pour de très faibles courbures (pour l'eau, une différence de 10% est attendue par rapport à la valeur pour  $R = \infty$  à partir de courbures sur une échelle de l'ordre de 100 nm, [18]), ce qui en fait une quantité mal définie. Toutefois, lorsque l'interface est plane, ce choix n'a pas d'influence, et  $\gamma_{LV}$  est proprement définie. Un choix naturel de position de l'interface est ainsi la surface de Gibbs, qui permet aussi l'équivalence avec la définition mécanique que nous allons voir plus bas.

Ensuite, l'expression de l'énergie libre surfacique nous permet au passage de retrouver la dépendance en température de la tension de surface. Nous ne rentrerons pas dans les détails de cette dépendance dans cette thèse, mais elle est donnée par l'équation de Gibbs-Duhem associée à l'équation (1.7) :

$$d\gamma_{LV} = -\frac{S_S}{A} dT - \frac{n_S}{A} d\mu , \quad (1.11)$$

où  $S_S$  est l'entropie associée à l'interface. Cette dépendance en température est donc uniquement due à l'entropie contenue *dans* l'interface : lorsque la température augmente, la tension de surface diminue puisque l'entropie d'excès de l'interface est *a priori* positive. De plus, cela nous décrit aussi la dépendance de la tension de surface avec les phénomènes d'adsorption à l'interface décrits par la quantité de matière adsorbée du fait de l'interface  $n_S$  (qui peut être positive comme négative).

Enfin, dans le cas des solides, la variation de la surface de l'interface (solide-liquide ou solide-vapeur) est délicate car elle implique de préciser quelle type de déformation on réalise. Il est donc important à ce stade de noter que ces raisonnements ne s'appliquent qu'aux liquides. Le cas des solides sera abordé en détail plus loin à la sous-section 1.1.4.

### Interprétation microscopique

Les définitions (1.3) et (1.8) sont généralement interprétées de la façon suivante. Considérons une molécule de liquide au voisinage d'une interface liquide-vapeur. L'environnement de cette molécule est manifestement différent des molécules qui se trouvent loin de l'interface : si la molécule se trouve à une distance grande devant l'échelle typique sur laquelle l'environnement des molécules a une influence sur l'attraction qu'elles subissent (typiquement jusqu'à une dizaine de tailles moléculaires dans un liquide usuel aux températures usuelles), elle ne voit pas l'interface, et donc est dans la même situation qu'une molécule dans un espace infini de molécules identiques. Ceci est en général représenté en dessinant les liaisons attractives perçues par les molécules (Figure 1.2). On voit alors clairement que pour la molécule à la surface, il manque approximativement la moitié des liaisons par rapport à une molécule loin de l'interface. Ceci aboutit donc à une augmentation de l'énergie libre proportionnelle à la surface de l'interface.

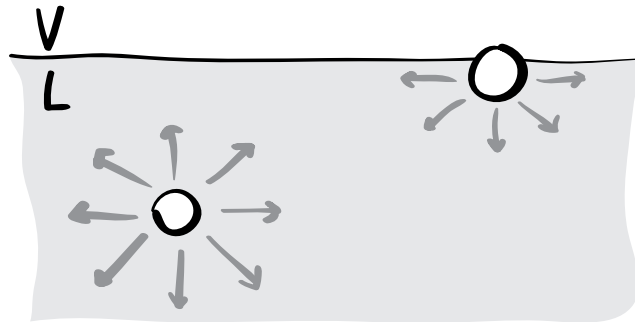


FIGURE 1.2 Schéma représentant les liaisons manquantes à la surface d'un liquide. Une particule à la surface possède un déficit de liaisons.

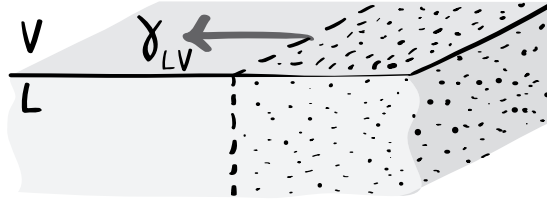
Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de la tension de surface grâce au calcul suivant. L'excès d'énergie libre est de l'ordre d'une énergie de liaison  $\epsilon$  divisée par la surface typique d'une molécule  $\sigma^2$ , où  $\sigma \simeq 0,10,2$  nm. Pour des huiles, les interactions de Van der Waals nous donnent une énergie de l'ordre de  $\epsilon \sim k_B T \simeq 1/40$  eV. On trouve alors  $\gamma_{LV} \simeq 0,02$  Nm<sup>-1</sup>. Pour l'eau, les liaisons hydrogènes augmentent les énergies de liaisons pour donner une tension de surface de l'ordre de  $\gamma_{LV} \simeq 0,072$  Nm<sup>-1</sup>. Pour le mercure, les hautes énergies de liaison ( $\epsilon \sim 1$  eV) donnent une tension de surface de l'ordre de  $\gamma_{LV} \simeq 0,5$  Nm<sup>-1</sup>.

### 1.1.3 Définition mécanique

En mécanique des fluides, la tension de surface n'est pas définie en termes d'énergie par unité de surface mais de force par unité de longueur. Dans un fluide au repos, un élément de volume est soumis à des contraintes normales de la part du fluide environnant, dues à la répulsion au sein du fluide, la pression. Si le volume est traversé par une interface séparant deux phases, l'interface liquide-gaz par exemple, une force additionnelle doit être prise en compte, la tension de surface. Comme décrite dans la Figure 1.3, la tension de surface est une force tangente à la surface de l'interface, et normale au contour de l'interface sur le système, c'est-à-dire



à l'intersection de la surface du système et de la surface de l'interface. La force totale est proportionnelle à la longueur du contour. Enfin, contrairement à la pression, c'est une force attractive, elle est donc dirigée vers le liquide à l'extérieur du système.



**FIGURE 1.3** Schéma représentant la force par unité de longueur de tension de surface exercée par le sous-système de gauche sur le sous-système de droite. La force est parallèle à l'interface, et normale au contour.

### Principe des travaux virtuels

Le lien entre la mécanique et la thermodynamique est fourni par le principe des travaux virtuels. Donnons nous un cube dans lequel deux phases liquide et vapeur sont en équilibre, séparées par une interface plane parallèle à une des faces du cube. Modifions ce système de façon réversible, isotherme et isochore en poussant une des faces qui soutient l'interface. La surface de l'interface est  $WL$ . On pousse une des faces de largeur  $W$  d'une distance  $\delta L$ . La surface de l'interface s'est donc agrandie de  $W\delta L$ , donc l'énergie libre a augmenté de :

$$\delta F = \gamma_{LV} W \delta L . \quad (1.12)$$

Cette augmentation d'énergie libre, à température constante, doit être égale au travail réalisé par les forces qui s'appliquent au système. La pression, identique dans tout le système, ne travaille pas car la variation de volume est nulle. Ce travail correspond donc bien à une force d'amplitude  $\gamma_{LV} W$ , tangentielle à l'interface et normale au contour de l'interface sur le système. La force de tension de surface est donc bien une force  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur.

### Tenseur des contraintes

La force tangentielle « située sur l'interface » n'est évidemment qu'un modèle macroscopique. Pour définir plus précisément la tension de surface d'un point de vue mécanique, nous devons regarder ce qu'il advient des contraintes au niveau de l'interface à l'échelle moléculaire. Les contraintes dans le fluide sont décrites par un tenseur symétrique  $\sigma_{ij}$  qui décrit la force exercée dans la direction  $i$  sur un élément de volume du fluide présentant une face définie par la direction  $j$  (sa normale est dans la direction  $j$ ), comme c'est représenté sur la [Figure 1.4\(a\)](#). Lorsque les contraintes sont uniquement des contraintes de pression, de contact, le tenseur est diagonal. Les contraintes non diagonales correspondent donc en particulier à des contraintes visqueuses. Si l'on néglige les contraintes visqueuses, dans une base appropriée, les composantes diagonales du tenseur des contraintes peuvent être projetées selon la direction normale à l'interface, et selon deux directions tangentielles, équivalentes par symétrie. On définit donc ainsi  $p_N$  et  $p_T$ , les composantes normale et tangentielle du tenseur des contraintes [voir la [Figure 1.4\(b\)](#)] :

$$\sigma = \begin{pmatrix} p_T & 0 & 0 \\ 0 & p_T & 0 \\ 0 & 0 & p_N \end{pmatrix} . \quad (1.13)$$

Donnons nous alors toujours un cube dans lequel deux phases liquide et vapeur sont en équilibre, mais cette fois ci de surface  $A$  (surface de l'interface) horizontale, de hauteur  $L$  dans la direction  $z$ . Si la surface



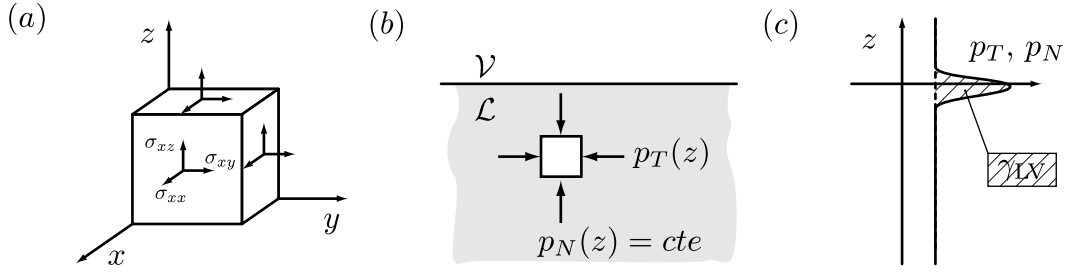


FIGURE 1.4 (a) Schéma représentant l'action des composantes  $\sigma_{ij}$  du tenseur des contraintes de rang 2 sur un élément de volume. Le premier indice donne la direction  $i$  de la force par unité de surface, le deuxième  $j$  définit la surface sur laquelle elle agit. Dans le cas d'un liquide,  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij}$ , le tenseur est diagonal. (b) Lorsqu'une interface plane borde le liquide, le tenseur des contraintes, diagonal, possède deux degrés de libertés :  $p_N$  et  $p_T$ , qui définissent les contraintes dans les directions normale et tangentielle à l'interface, et ne dépendent que d'une seule variable  $z$ , normale à l'interface. (c) Profil des contraintes tangentielle et normale à la traversée de l'interface.

$A$  est suffisamment grande, alors les fonctions  $p_N$  et  $p_T$  sont des fonctions de  $z$  uniquement. De plus,  $p_N$  est constant dans tout le cube car l'interface est à l'équilibre verticalement. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante 1.2.1. On déplace alors de façon réversible, isotherme et isochore les côtés de ce cube, de sorte que la surface de l'interface augmente de  $\delta A$  (voir Figure 1.5).

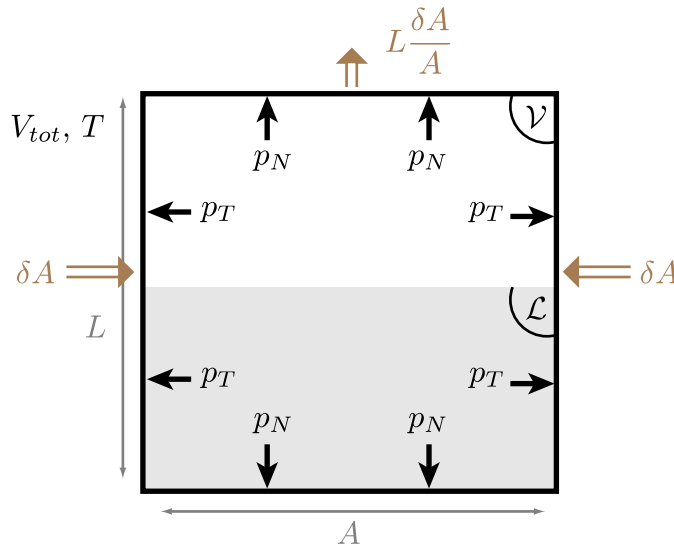


FIGURE 1.5 Une phase vapeur  $\mathcal{V}$  est en équilibre avec une phase liquide  $\mathcal{L}$  dans une enceinte de volume  $V_{tot}$  constant, à température  $T$  constante. On déforme le volume en changeant la surface  $A$  de  $\delta A$  à volume constant, et donc le plafond du volume est autorisé à monter. Les forces de pression travaillent sur chaque surface du volume. Les forces de pression tangentielle à l'interface,  $p_T$  travaillent par le déplacement  $\delta A$ , et les forces de pression normale à l'interface,  $p_N$ , travaillent sur la distance  $L\delta A/A$ .

Le travail des forces de pression tangentielle à l'interface sur les côtés du cube s'écrit :

$$\delta W_T = -\delta A \int_0^L p_T(z) dz . \quad (1.14)$$

De même, les forces normales à l'interface travaillent car le volume est resté constant. Le déplacement du plafond est par conservation  $-L\delta A/A$ , où la pression est  $p_N$ . On a donc :

$$\delta W_N = -Ap_N \left( -\frac{\delta AL}{A} \right) = \delta Ap_N L . \quad (1.15)$$

Finalement, le travail total correspond à l'augmentation d'énergie libre :

$$\delta F = \delta W_T + \delta W_N = \delta A \int_0^L (p_N - p_T(z)) dz , \quad (1.16)$$

ce qui nous donne selon la définition thermodynamique, la dérivée de l'énergie libre par unité de surface :

$$\gamma_{LV} = \int_{-\infty}^{\infty} (p_N - p_T(z)) dz , \quad (1.17)$$

en ayant poussé les bornes de l'intégrale à l'infini puisque l'intégrand n'est non nul que près de l'interface. Ceci constitue la définition mécanique de la tension de surface, donnée pour la première fois par Kirkwood et Buff en 1949 [14], et est représentée sur la Figure 1.4(c). Elle peut être sujette à interprétation car la contrainte tangentielle est parfois mal définie. Nous reviendrons sur ce point plus bas dans la sous-section 1.2.2.

### 1.1.4 Interfaces des solides

Les raisonnements que nous venons de faire ne s'appliquent encore une fois qu'aux liquides. Les contraintes aux interfaces solides ont été explicitées par Gibbs en 1876 [15], Brillouin en 1938 [19], puis Shuttleworth en 1950 [20]. L'application aux liquides a été explicitée par Kirkwood et Buff en 1948 [14]. Un article de revue, appliquée aux solides cristallins, de Müller et Saül en 2004 revient sur ces définitions de façon très claire [21], et dont la dérivation présentée ici est tirée.

Dans le cas d'un solide, il convient de faire une différence entre l'énergie surfacique et la contrainte de surface. La relation entre les deux est conditionnée par l'élasticité du matériau, c'est-à-dire définie par la relation entre la force appliquée localement au matériau et son déplacement local  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ . On introduit alors le tenseur des déformations :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] . \quad (1.18)$$

C'est un tenseur symétrique par construction et il caractérise les déformations dans le solide. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, il existe alors une relation linéaire entre le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations, qui peut se réduire dans des cas simples à la loi d'Hooke par exemple. Ainsi, dans le cadre de l'élasticité linéaire, l'énergie élastique totale du solide de volume  $\mathcal{V}$  s'écrit :

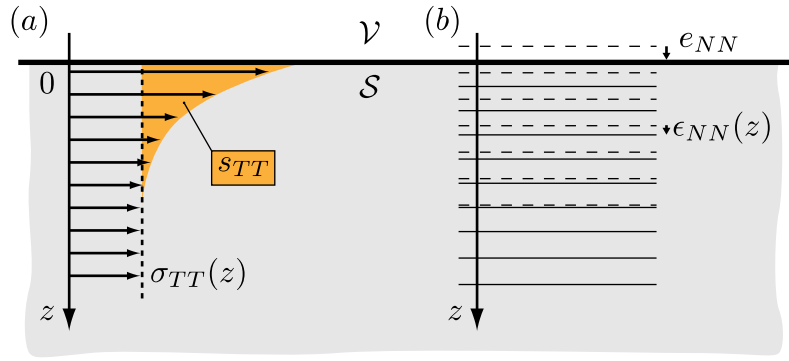
$$W = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} \sum_{ij} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV , \quad (1.19)$$

et se réduit lorsqu'il n'y a pas de forces externes volumiques, aux contraintes et déformations de surface. Si l'état de référence est un état déformé, l'application de forces surfaciques mène à un état moins stable car ce travail est positif. Il est donc important en général de spécifier l'état de référence du solide, puisque ce travail peut être alors soit négatif, soit positif, selon que l'application des forces surfaciques fasse relaxer le solide dans un état plus stable ou le contraire.

Les propriétés des interfaces des solides sont alors décrites par les données de quantités d'excès aux interfaces, et donc par la connaissance de la déformation d'excès *et* de la contrainte d'excès. Comme précédemment on considère le cas d'un solide possédant interface plane de surface  $A$  à l'altitude  $L$  (voir Figure 1.6). On considère de plus que le solide est symétrique dans toutes les directions tangentielles à l'interface (pas d'axe cristallographique pour simplifier le formalisme). De plus, ce solide est à l'équilibre, il n'y a donc pas d'excès de contrainte dans la direction normale, ni de déformation dans la direction tangentielle. Il reste donc une seule composante utile à chaque tenseur :  $\sigma_{TT}$  et  $\epsilon_{NN}$ . On peut finalement définir les quantités de surface que sont la contrainte  $s_{TT}$  et la déformation  $e_{NN}$  de surface, représentés sur la Figure 1.6 :

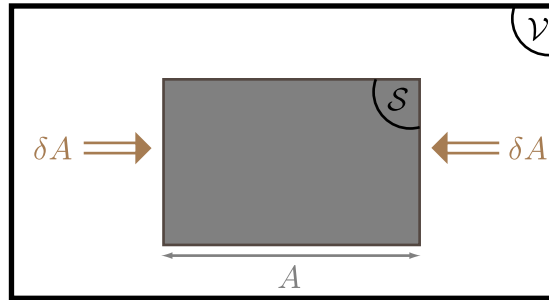
$$s_{TT} = \frac{1}{A} \left[ \int_0^L \sigma_{TT}(z) dV - \sigma_{TT}(0)V \right] , \quad (1.20)$$

$$e_{NN} = \frac{1}{A} \left[ \int_0^L \epsilon_{NN}(z) dV - \epsilon_{NN}(0)V \right] . \quad (1.21)$$



**FIGURE 1.6** Déformation dans le solide. (a) La contrainte tangentielle à la surface  $\sigma_{TT}(z)$  diffère de la contrainte dans le volume. L'intégrale de cette contrainte définit la contrainte de surface  $s_{TT}$ . (b) Cette contrainte crée une déformation normale locale  $\epsilon_{NN}(z)$  dans le solide. En pointillés sont représentés les plans cristallins équidistants dans le volume. Le déplacement final de l'interface est  $e_{NN}$ , la déformation de surface.

Nous souhaitons ensuite relier l'énergie élastique de surface aux déformations et contraintes de surface, il s'agit donc comme précédemment de proposer des déformations du solide et de son interface. La déformation la plus naturelle d'un point de vue expérimental est de déformer uniquement le solide, comme indiqué sur la Figure 1.7 : on déforme uniquement le solide tangentiellement à l'interface d'une quantité  $\delta A$ , à température constante. L'interface remonte d'une quantité  $\delta e_{NN}$ .



**FIGURE 1.7** Déformation du solide à température  $T$  constante, et pression  $P$  dans la vapeur constante.

La variation d'excès du travail des forces élastiques s'écrit alors :

$$\delta W_S = A (s_{TT} \delta A - P \delta e_{NN}) . \quad (1.22)$$

$s_{TT}$  représente donc le travail isotherme par unité de surface, à nombre d'atomes constant, et non pas l'énergie de surface, qui est définie à *déformation* constante. En effet, on peut construire l'analogie de la relation de Gibbs-Duhem [pour le liquide elle est donnée à l'équation (1.11)] pour une telle surface, grâce à l'expression de l'énergie élastique (1.19) dans le grand potentiel :

$$d\gamma_{SV} = -\frac{S_S}{A} dT - \frac{n_S}{A} d\mu + (s_{TT} - \gamma_{SV}) d\epsilon_{TT} + \sigma_{NN} de_{NN} . \quad (1.23)$$

On en tire donc la relation entre la tension de surface  $\gamma_{SV}$ , ou plutôt énergie de surface, et la contrainte tangentielle :

$$\left( \frac{\partial \gamma_{SV}}{\partial \epsilon_{TT}} \right)_{\mu_i, T, e_{NN}} = s_{TT} - \gamma_{SV} , \quad (1.24)$$

ce qui se réécrit de la façon suivante, plus connue sous le nom de relation de Shuttleworth [20] :

$$s_{TT} = \gamma_{SV} + \left( \frac{\partial \gamma_{SV}}{\partial \epsilon_{TT}} \right)_{\mu_i, T, e_{NN}} . \quad (1.25)$$

Le travail de déformation de la surface du solide n'est donc pas la même qu'on la fasse à nombre d'atomes constant ( $s_{TT}$ ), ou à déformation constante ( $\gamma_{SV}$ ). Le terme  $\partial \gamma_{SV} / \partial \epsilon_{TT}$  représente la variation de l'énergie libre avec la déformation tangentielle locale, il peut donc être soit positif soit négatif, alors que l'énergie de surface est toujours positive. Ils sont du même ordre de grandeur, donc on ne peut pas *a priori* statuer sur le signe de la contrainte surfacique  $s_{TT}$  dans le solide.

Pour les liquides, le terme dérivé est nul car cette transformation est impossible, on ne peut pas garder le nombre d'atomes constant pendant la déformation, car le liquide s'adapte lorsque l'on tire sur l'interface, et il y a au contraire un nombre d'atomes constant par unité de surface.  $\gamma_{LV} dA$  représente le travail nécessaire pour créer une nouvelle interface, alors que  $s_{TT} dA$  représente le travail nécessaire pour l'étirer, ce qui sont en principe deux choses différentes, sauf dans le cas des liquides. On peut donc identifier *pour les liquides uniquement* la tension de surface comme étant à la fois une énergie et une contrainte surfacique

Ces considérations ont plusieurs implications qui vont intervenir à différentes occasions dans cette thèse. D'une part, la distinction entre l'énergie de surface et la contrainte de surface pour les interfaces solides est délicate, elle devra donc être prise en compte lors des éventuels bilans de forces ou thermodynamiques que nous serons amenés à faire. D'autre part, cette distinction dépend du matériau. Les contraintes dans un solide cristallin ou dans un polymère ne sont pas les mêmes, et elles ne sont ni mesurables ni modélisables aisément.

## 1.2 Interprétation microscopique

Nous venons d'établir les définitions mécaniques et thermodynamiques de la tension de surface. Celles-ci sont reliées entre elles par le principe des travaux virtuels que nous avons utilisé. Le lien entre la mécanique et la physique statistique est en revanche moins évident. Il est pourtant nécessaire à la compréhension du mécanisme moléculaire de la capillarité. Sur la [Figure 1.2](#), la molécule à l'interface est attirée vers le liquide, elle doit donc subir une force normale à l'interface. Or nous avons défini la force de tension de surface comme étant une force *parallèle* à l'interface. Comment interpréter ce paradoxe ?

### 1.2.1 La phase liquide

Pour comprendre l'origine de la capillarité, nous devons tout d'abord comprendre comment l'état liquide et l'état gazeux peuvent coexister. Pour cela, nous pouvons étudier l'équation d'état des fluides la plus simple qui permet l'existence d'une transition de phase liquide-gaz, l'équation de Van der Waals [9, 22, 23] :

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (1.26)$$

Ici  $P$  est la pression,  $v$  le volume par molécule, et  $T$  la température. Cette équation d'état est une correction à la loi des gaz parfaits, qui prend en compte l'effet des forces intermoléculaires. En toute rigueur, l'équation d'état de Van der Waals ne s'applique quantitativement qu'à l'état gazeux, de faible densité, mais explique assez bien qualitativement le comportement des fluides, notamment loin du point critique. La constante  $b$  introduit la répulsion entre les molécules. Elle représente un volume exclu que les molécules ne peuvent pas explorer. Lorsque le volume par molécule  $v$  atteint  $b$ , la pression cinétique  $k_B T / (v - b)$  dans le liquide diverge. Dans cette limite, les molécules sont très rapprochées, et on retrouve un état dense, la phase liquide. Pour cette phase, on retrouve alors que la densité ne dépend plus de la pression, ce qui signifie bien que la

phase liquide est incompressible :

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{v-b}{Pv - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2}} \xrightarrow{v \rightarrow b} 0. \quad (1.27)$$

Cet effet est une représentation de la répulsion des nuages d'électrons des atomes, dû au principe d'exclusion de Pauli de la mécanique quantique. La constante  $a$  introduit quant à elle l'attraction à longue distance entre les atomes, dont l'origine est due aux interactions de Van der Waals de type dipôle-dipôle (voir ci-dessous). Elle est proportionnelle à  $1/v^2$  car elle provient d'un couplage à deux particules (elle est donc proportionnelle au carré de la densité) par cette interaction, ce qui va donc abaisser la pression en « rapprochant » les particules.

L'équation d'état de Van der Waals (1.26) permet d'expliquer comment peuvent coexister une phase gazeuse de faible densité, et une phase liquide de haute densité. La coexistence nécessite que la pression soit identique dans chacune des phases, malgré la grande différence de densité. Dans la phase gazeuse, de grand volume moléculaire  $v = v_g$ , l'énergie est principalement d'origine cinétique. En effet, pour un volume moléculaire suffisamment grand, on a  $a/v_g^2 \ll P$  et la pression est alors  $P \simeq k_B T/v_g$ . Dans la phase liquide, au contraire, le volume moléculaire est plus petit :  $v = v_l \approx b$ . Le fort effet répulsif  $k_B T/(v_l - b) \gg P$  est contrebalancé par une forte attraction  $a/v_l^2 \gg P$ , de sorte que, à la même température, les deux effets s'annulent (la répulsion est comptée positivement dans (1.26), alors que l'attraction est comptée négativement) et donnent la même pression  $P$  dans le liquide que dans la phase gazeuse. Les deux phases peuvent alors être en équilibre et donner lieu à une interface liquide-gaz stable. Nous aurons l'occasion de revenir sur une démonstration de cette équation d'état à la [section 1.6](#).

### L'attraction par les forces de Van der Waals

Les forces attractives de Van der Waals qui agissent entre deux atomes se comprennent de la manière suivante. Tout d'abord, tous les atomes peuvent sous certaines conditions posséder un moment dipolaire électrique. En effet, soit l'atome est polaire, alors il possède un moment permanent, soit il est apolaire, ce qui ne l'empêche pas d'être polarisable, c'est-à-dire d'avoir la capacité de posséder un moment dipolaire en réaction à un champ électrique, ou à des fluctuations thermiques. Plus précisément, la distribution des charges d'un atome est en moyenne nulle par neutralité de la matière, mais la distribution instantanée autour du noyau ne l'est pas à cause soit des fluctuations, soit d'un champ électrique extérieur qui agit sur les charges. Le barycentre des charges électroniques ne coïncide donc pas forcément avec la charge positive du noyau atomique, ce qui crée un moment dipolaire. On considère donc qu'un atome possède à un temps donné un moment dipolaire  $\mu$ . Ce moment crée un champ électrique  $E \propto \mu/\epsilon_0 r^3$  à une distance  $r$  de celui-ci ( $\epsilon_0$  représente la polarisabilité du vide), qui va interagir avec les autres atomes polarisables, en créant un moment dipolaire  $\mu = \alpha E$ , où  $\alpha$  est la polarisabilité de cet atome. Le champ créé par ce deuxième dipôle va en retour interagir avec le premier atome dont l'énergie d'interaction typique de ce couple d'atome est  $W_{dip} \propto -\mu E \propto -1/r^6$ . Cette énergie d'interaction représente une énergie attractive, dont la variation avec la distance interatomique est en  $1/r^6$ . Ce comportement décrit très bien la plupart des gaz réels. On décrit ainsi de façon très générale l'attraction entre deux atomes par ce type de potentiel d'interaction de paire :

$$\phi^{VDW}(r) = -\frac{c}{r^6}. \quad (1.28)$$

La constante  $c$  représente l'amplitude de l'attraction, et peut être déterminée expérimentalement par des mesures fines d'interactions entre différents volumes de matière. Elle peut ainsi être reliée directement à la constante de Hamaker (à un facteur géométrique près), ce que nous définirons plus précisément à la fin de ce chapitre dans la [section 1.6](#) en revenant sur les interactions intermoléculaires.

De façon plus détaillée, on peut distinguer trois types d'interactions entre dipôles, selon que les dipôles sont permanents ou induits, si les particules sont polaires ou non-polaires. La première concerne les inter-

actions entre dipôles permanents, dont le modèle a été découvert par Keesom en 1921 [24]. Un dipôle permanent d'amplitude  $\mu$  crée un champ électrique à la distance  $r$  en  $E \propto \mu/\epsilon_0 r^3$  et va donc interagir avec les autres dipôles permanents avec une énergie d'interaction  $W_{dip} \propto -\mu E$ , qui dépend donc de l'orientation des dipôles. Une distribution aléatoire de ces dipôles dans une enceinte à la température  $T$  va créer une énergie libre en  $F_{dip} \approx \frac{1}{2} \langle W_{dip}^2 \rangle / k_B T \propto 1/r^6$  (au premier ordre non nul lorsque  $W_{dip}/k_B T \ll 1$ ), ce qui possède bien le comportement que nous avons déjà décrit. La deuxième interaction découverte par Debye en 1920 [25] concerne les interactions entre dipôles permanents et induits. Dans ce cas, l'énergie d'interaction à haute température ( $k_B T \gg W_{dip}$ ) d'une distribution de ces particules interagissant deux à deux est  $F_{dip} = 2 \langle W_{dip} \rangle$ , avec  $W_{dip} = \frac{1}{2} \alpha \epsilon_0 E^2$  où  $\alpha$  est la polarisabilité des dipôles. On retrouve donc encore une fois une interaction en  $1/r^6$ . Enfin, la dernière concerne les interactions entre dipôles induits de London [26] et ne se comprend que dans un cadre quantique. L'interaction entre deux atomes polarisables voit son énergie fondamentale baissée par l'interaction électrique entre un dipôle polarisable et un champ créé instantanément par un autre dipôle d'un facteur  $\hbar \omega_0 \alpha^2 / \epsilon_0^2 r^6$ , où  $\omega_0$  est la fréquence d'absorption des atomes. Dans la plupart des gaz réels, selon qu'ils sont polaires ou non, ce sont ces différentes interactions qui dominent, ou une combinaison de celles-ci.

Certains gaz moléculaires ou liquides ne sont parfois pas bien décrits par ces interactions. En effet, un des principaux problèmes de l'interaction de Van der Waals est que l'on suppose qu'elle est additive : on a étendu le raisonnement à deux particules pour un gaz à  $N$  particules. Or, les champs électriques créés par les dipôles résultent de l'interaction d'un grand nombre de dipôles, l'effet additif n'est qu'une hypothèse, et on peut s'attendre à des interactions à trois voire plus de particules. Un modèle d'interaction non-additive a notamment été développé par Lifshitz en 1955 [27], qui a étendu la définition de la constante de Hamaker en prenant en compte les polarisabilités des milieux, qui dépendent de la fréquence [23].

### Rôle de la répulsion

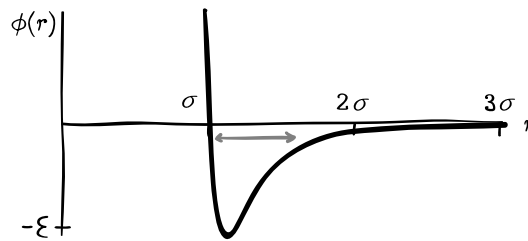


FIGURE 1.8 Représentation schématique du potentiel intermoléculaire  $\phi$  de type Lennard-Jones. L'interaction est fortement répulsive à courte distance  $r < \sigma$ , où  $\sigma$  représente la taille des molécules. L'interaction atteint son maximum à une distance de l'ordre de  $\sigma$ , à une profondeur  $\epsilon$ . À longue portée, les atomes s'attirent, le potentiel est négatif. La flèche grise représente la présence des fluctuations thermiques, ce qui dans un liquide induit d'assez fortes variations des distances intermoléculaires.

Comment un liquide peut-il être à la fois répulsif et attractif ? Une paire unique d'atomes ne peut évidemment que soit s'attirer, soit se repousser, en fonction de la distance entre leurs noyaux. Cette interaction est montrée schématiquement dans la Figure 1.8. La barrière de potentiel en  $\sigma$  représente la répulsion de courte portée, due à la répulsion des nuages électroniques, alors que la queue négative du potentiel représente l'attraction à longue portée de type Van der Waals. Un atome se trouvant à la distance  $r$  d'un autre se trouve donc soit dans un état répulsif, soit dans un état attractif. Cela signifie que l'équilibre entre la répulsion et l'attraction, représenté dans l'équation de Van der Waals (1.26), n'a qu'un sens statistique. Certains atomes sont dans un état attractif, et d'autres sont dans un état répulsif. Il est alors important de prendre en compte les fluctuations thermiques, c'est-à-dire l'énergie cinétique des atomes. Dans un solide, ces fluctuations sont relativement petites :  $k_B T \ll \epsilon$ , où  $\epsilon$  représente la grandeur typique des interactions. Dans ce

cas, le système n'explore qu'une faible région du potentiel. Il est plus probable que le solide se retrouve soit dans un état compressé soit sous tension. Au contraire, un liquide est caractérisé par de larges fluctuations :  $k_B T \sim \epsilon$ . Une large région du potentiel est explorée par les particules dans une même région de l'espace (Figure 1.8). Le cas où  $k_B T \gg \epsilon$  correspond au cas du gaz, où les particules interagissent faiblement, et sont dominées par l'énergie cinétique.

### 1.2.2 L'interface liquide-vapeur

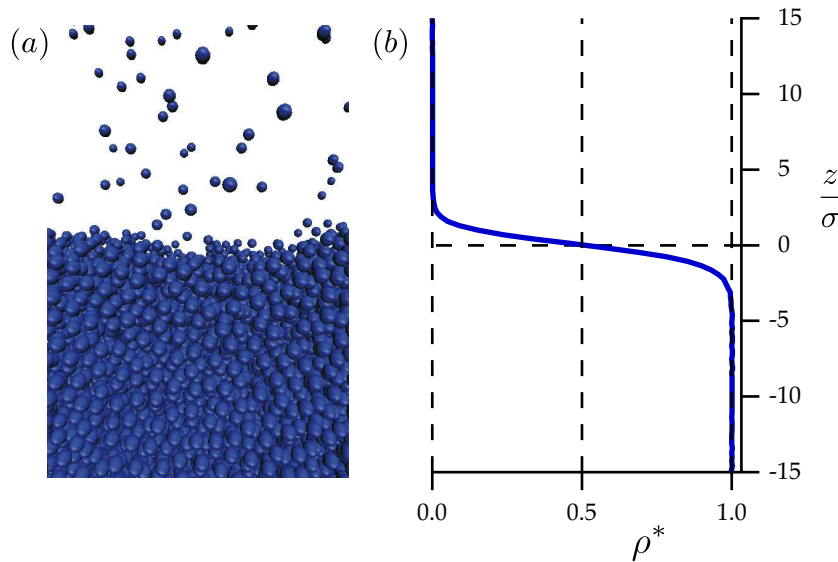
#### Simulations de dynamique moléculaire

Considérons maintenant l'interface liquide-vapeur en détail. La Figure 1.9(a) représente à un instant donné les positions des atomes à la surface d'un liquide calculées par des simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations calculent l'évolution temporelle d'un nombre donné de particules en interaction, par exemple selon des interactions de Lennard-Jones [28, 29, 1] :

$$\phi^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.29)$$

où  $\epsilon$  représente l'amplitude de l'interaction, et est souvent de l'ordre de l'électron-volt pour les métaux par exemple, et  $\sigma$  la taille caractéristique des particules, de l'ordre de  $10^{-10}$  m. Le potentiel de Lennard-Jones, qui est plus précisément une énergie potentielle, est souvent utilisé pour décrire les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique de type gaz rare. Le terme à la puissance 6, terme attractif dominant à grande distance, représente une interaction attractive de Van der Waals que nous avons déjà décrite plus haut. En revanche, l'exposant 12 du terme répulsif, dominant à courte distance, est empirique : il s'agit de rendre compte de façon *ad hoc* de l'effet de répulsion quantique, le principe d'exclusion de Pauli, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes.

Ces simulations permettent de mesurer facilement les propriétés locales de la matière, ainsi que ses propriétés macroscopiques.



**FIGURE 1.9** L'interface liquide-vapeur en simulations de dynamique moléculaire avec un potentiel de Lennard-Jones [1]. L'axe vertical est adimensionné par la taille  $\sigma$  des particules. (a) Positions instantanées des molécules d'une simulation de dynamique moléculaire de l'interface. (b) Moyenne temporelle du profil de densité normalisé  $\rho^*(z)$  à travers l'interface.

On peut par exemple faire une moyenne temporelle du profil de densité à travers l'interface. Ce profil est représenté dans la Figure 1.9(b). On remarque alors que la transition entre la phase de haute densité, le



liquide (pour une densité renormalisée  $\rho^* = 1$ , voir la figure), et la phase de basse densité, la vapeur (pour une densité renormalisée  $\rho^* = 0$ ), s'effectue dans une région très fine, de quelques tailles atomiques  $\sigma$ .

### Tenseur des contraintes

Grâce aux simulations de dynamique moléculaire, nous pouvons déterminer les contraintes dans le liquide, connaissant les positions des particules et leurs interactions. Pour calculer le tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  que nous avons défini à la [sous-section 1.1.3](#), on doit définir une surface élémentaire orientée  $d\mathbf{A}$  en une position donnée  $\mathbf{r}$  sur laquelle agissent les forces dans le liquide. Ces forces comprennent deux termes. Le premier est un terme cinétique, qui prend en compte la quantité de mouvement des particules qui traversent la surface. Cette contrainte est isotrope et vaut  $\rho(\mathbf{r})kT$ . Le deuxième terme est un terme potentiel, qui prend en compte les interactions longue portée  $\phi(r_{12})$  entre les particules. Ce terme est délicat à calculer car comment spécifier les interactions longue portée qui agissent sur la contrainte à un endroit donné ? Autrement dit, comment passer d'une description discrète des particules à une distribution continue des contraintes ? C'est à ce stade que nous devons introduire une façon arbitraire de décompter les interactions, et de les allouer à une surface donnée, permettant ainsi de décrire les contraintes  $\sigma_{ij}$ . C'est ce que nous avons décrit précédemment par la définition arbitraire de la pression tangentielle. Il s'agit donc de trouver une fonction de pondération des interactions qui possède les bonnes propriétés, et qui permette de réaliser la bonne projection des contraintes microscopiques en des fonctions continues dont les propriétés macroscopiques soient celles recherchées.

Pour cela, nous devons pondérer les positions des particules ponctuelles qui interviennent dans le calcul des forces par une fonction qui possède une taille typique  $\lambda$  supérieure à la distance entre les particules. Cela est en fait équivalent à donner un poids au potentiel dont dérivent les forces. Ainsi, dans le calcul des contraintes, on introduit cette fonction arbitraire  $f(\mathbf{r}_{12})$ , appelée fonction de régularisation (*coarse-graining function*). Le choix de telles fonctions n'est pas évident, car il s'agit de trouver des contraintes qui ne dépendent pas de ce choix. Une manière généralisée de faire est de compter les interactions entre deux particules en  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  et dont le vecteur  $\mathbf{r}_{12}$  passe à travers la surface à la position  $\mathbf{r}$  recherchée. Cette fonction est la suivante [30] :

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{z_2 - z_1} ,$$

Pour cette pondération, le résultat macroscopique ne dépend pas du comptage, ou autrement dit, on peut choisir d'autres fonctions du même type qui donnent le même résultat [9]. Ainsi, en intégrant le long d'un vecteur donné et pour tous les vecteurs possibles qui traversent la surface, on trouve [31] :

$$\bar{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \int_0^1 d\alpha \frac{\mathbf{r}_{12} \otimes \mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \phi'(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{r}_{12}, \mathbf{r} + (1 - \alpha) \mathbf{r}_{12}) , \quad (1.30)$$

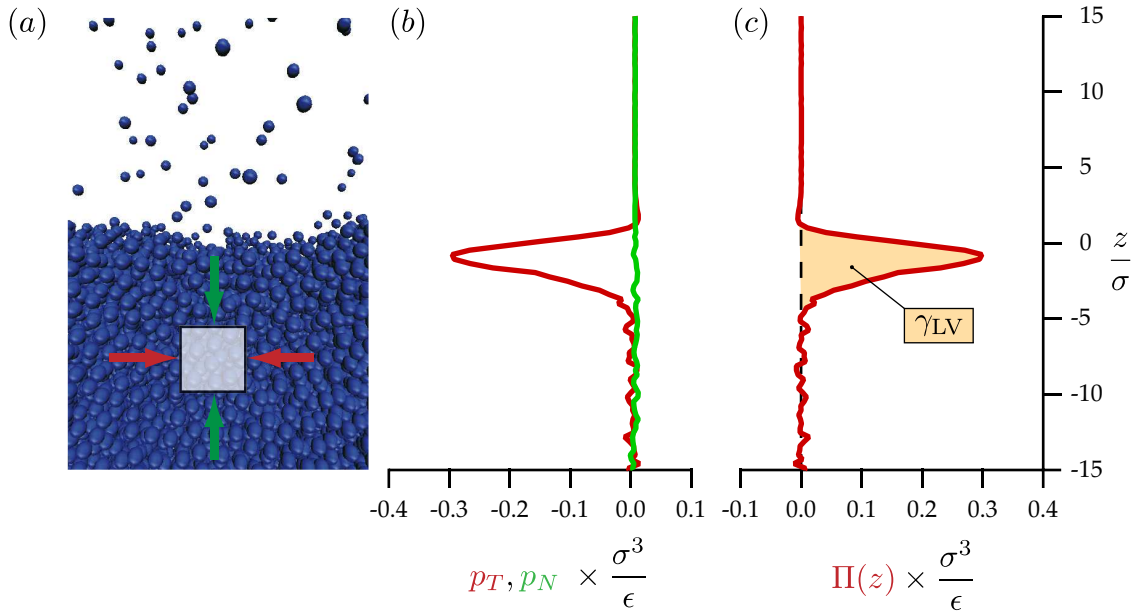
où  $\rho^{(2)}$  est la densité de probabilité de présence de deux particules. On peut noter que l'on reconnaît dans cette expression le viriel  $\mathbf{r}\mathbf{f}$ .

### Contraintes à la traversée de l'interface

Dans notre cas, pour déterminer les forces capillaires, nous devons diviser le système en deux sous-parties, selon une direction normale à l'interface [la séparation est indiquée en rouge sur la [Figure 1.10\(a\)](#)]. On calcule alors les contraintes tangentielle et normale à l'interface en fonction de la hauteur  $z$  selon les formules citées plus haut. Ces contraintes peuvent être décomposées en deux contributions : la pression  $P$  isotrope, qui est identique dans le liquide et dans la vapeur comme nous l'avons vu, et une composante *supplémentaire*  $\Pi(z)$ , qui agit selon la direction parallèle à l'interface. Cette contrainte  $\Pi(z)$  est représentée sur la [Figure 1.10\(b\)](#). Le profil de cette contrainte anisotrope montre qu'il y a une force localisée à l'interface sur quelques tailles moléculaires, alors que la densité varie fortement, et qui agit dans la direction parallèle



à l'interface. L'intégrale de cette contribution le long de  $z$  nous donne une force qui est en effet égale à  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur d'après l'équation (1.17), c'est bien la tension de surface. Cela nous prouve que la tension de surface représente en effet une force mécanique.

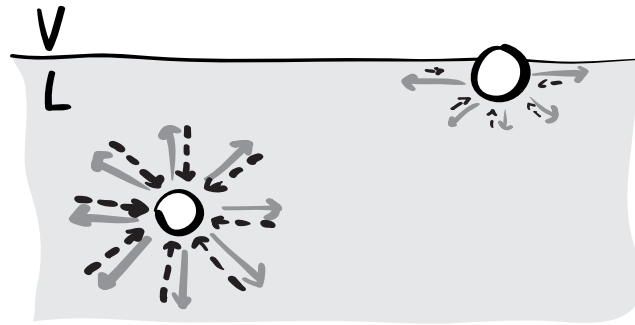


**FIGURE 1.10** L'interface liquide-vapeur en simulations de dynamique moléculaire avec un potentiel de Lennard-Jones [1]. L'axe vertical est adimensionné par la taille  $\sigma$  des particules. (a) Positions instantanées des molécules d'une simulation de dynamique moléculaire de l'interface. (b) Profil des pressions  $p_N$  et  $p_T$  en fonction de la distance à l'interface.  $p_N$  est la contrainte exercée à travers une surface tangentielle à l'interface, et  $p_T$  est la contrainte exercée à travers une surface normale à l'interface. Ces contraintes sont les forces représentées par les flèches qui agissent l'élément de volume en (a).  $p_N$  possède une valeur positive non nulle et constante à travers l'interface, alors que  $p_T$ , qui vaut  $p_N$  loin de l'interface dans les deux phases, devient négatif et très différent de  $p_N$  lors de la traversée de l'interface. (c) La contrainte tangentielle d'excès est définie par  $\Pi(z) = p_N - p_T$ , et son intégrale est la tension de surface  $\gamma_{LV}$ , qui vaut pour cette simulation  $\gamma_{LV} = 0,738 \epsilon/\sigma^2$ . En prenant  $\epsilon = 3 \text{ kJ mol}^{-1} = 1,2 \text{ kT}$  à  $25^\circ\text{C}$  par molécule, et  $\sigma = 0,34 \text{ nm}$ , on trouve alors  $\gamma_{LV} = 31,8 \text{ mJ m}^{-2}$ .

### Interprétation

Alors, pourquoi cette force est-elle parallèle à l'interface, et non normale, comme le raisonnement rapide que nous avons fait à la section 1.1.2 tendait à nous le prouver ? Tout d'abord, notons que la Figure 1.2 décrit seulement les forces attractives entre les molécules. Or, ce qui ne simplifie pas l'image mentale des interactions, dans les calculs de dynamique moléculaire, nous n'avons pas fait de distinction entre attraction et répulsion, car l'ensemble des contraintes est résumé par le potentiel d'interaction de Lennard-Jones. Pour compléter la représentation simplifiée de la Figure 1.2, nous devons donc y incorporer les forces répulsives, telles que décrites à la Figure 1.11.

Supposons que l'interface soit horizontale, le liquide étant sous la vapeur. Loin de la surface, il y a un équilibre mécanique par symétrie autour de la particule. Près de la surface en revanche, la symétrie verticale est brisée. Pour restaurer l'équilibre mécanique dans la direction verticale, la répulsion qui pousse la particule vers le haut doit se compenser avec l'attraction qui l'attire vers le bas. Dans la direction horizontale, parallèle à l'interface, la symétrie est intacte, il y a donc un équilibre des forces dans cette direction. Il n'y a donc aucune raison pour que les forces horizontales attractives et répulsives se compensent. En pratique, les forces attractives sont plus fortes que les forces répulsives, comme nous l'avons vu dans les simulations de dynamique moléculaire, ce qui donne bien lieu à une force *positive* de tension de surface.



**FIGURE 1.11** Schéma représentant les forces répulsives (flèches noires en pointillés) et attractives (flèches grises) lorsque la particule se trouve loin ou proche de la surface. La répulsion est plus faible proche de la surface car la densité est plus faible.

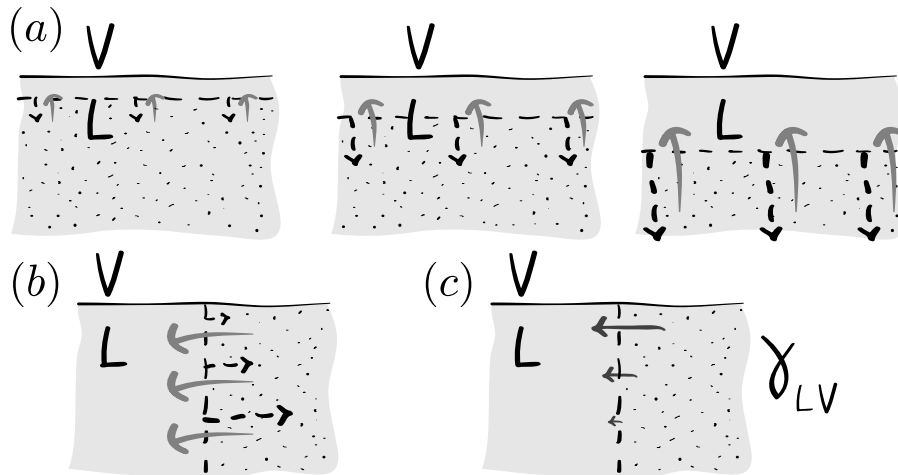
### Rôles distincts de l'attraction et de la répulsion

Il nous reste à expliquer pourquoi les forces intermoléculaires donnent naissance à une force de tension de surface aussi forte. Cette question a déjà été abordée par Berry [32], qui avait déjà noté les rôles distincts de l'attraction et de la répulsion.

L'important est de constater que, dans une bonne approximation, la contribution de la répulsion est isotrope, alors que celle de l'attraction est fortement anisotrope. Cela est dû au fait que la répulsion est de très courte portée. Cette répulsion est en effet la conséquence de la répulsion des nuages électroniques des molécules, et peut donc être considérée comme une force de « contact ». Elle n'est donc que très peu dépendante de la structure de l'environnement des particules, même proche de la surface, et possède alors la même amplitude dans toutes les directions [1]. Au contraire, la nature longue portée des forces attractives les rend très dépendantes de la structure moléculaire. C'est l'origine de l'anisotropie des contraintes près de la surface, qui génère la force de tension de surface.

Pour spécifier comment ces forces s'organisent près de la surface, il est utile d'étudier les résultantes des forces attractives et répulsives sur des sous-systèmes particuliers. Commençons par diviser le liquide parallèlement à l'interface, comme sur la Figure 1.12(a). Les forces exercées par la couche de liquide directement sous la surface, sur le reste du liquide [le sous-système formé de la couche infinie loin de l'interface, c'est-à-dire la région grise tachetée sur la Figure 1.12(a)], résulte de la superposition des interactions attractives (flèches grises) et répulsives (flèches noires en pointillés). Puisque ce sous-système est en équilibre, les forces se compensent. De plus, l'amplitude de la contrainte attractive augmente avec la taille de la couche qui attire le sous-système. Donc plus on s'éloigne de l'interface, plus la contrainte attractive est forte, et elle sature à sa valeur infinie, celle qu'aurait l'attraction dans un environnement infini, à quelques distances atomiques de l'interface. La contrainte répulsive possède alors exactement le même comportement par compensation, pour conserver l'équilibre des forces verticales.

Divisons maintenant le liquide perpendiculairement à l'interface [Figure 1.12(b)]. En utilisant le fait que la répulsion est isotrope, on connaît alors l'amplitude de la répulsion en fonction de la distance à l'interface. Le système de gauche exerce donc une répulsion (flèches noires en pointillé sur la figure) sur le système de droite, dont l'amplitude augmente avec la distance à l'interface. Au contraire, l'amplitude de l'attraction est moins dépendante de la distance sous l'interface dans les quelques distances atomiques pendant lesquelles la densité change. Nous allons vérifier ce point à la sous-section 1.5.2, il n'y a en tout cas aucune raison pour que la dépendance de l'attraction horizontale avec la hauteur soit la même que celle de la répulsion, qui résulte de l'équilibre des forces verticales. Par simplicité, sur la Figure 1.12(b) nous l'avons dessinée constante, et égale à l'attraction dans le volume. La résultante de l'attraction et de la répulsion est alors une force attractive exercée par la gauche sur la droite, et localisée sur quelques couches atomiques [Figure 1.12(c)]. L'intégrale de cette contrainte sur la hauteur doit donner  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur (de profondeur), ce que nous démontrerons à la sous-section 1.5.2.



**FIGURE 1.12** Forces exercées dans un espace semi infini de liquide sur un sous-système donné (région grise tachetée) par le reste du liquide (région grise non tachetée). (a) Le sous-système est la partie basse du liquide sous l'interface, la séparation est parallèle à l'interface. Ce sous-système est soumis à des contraintes attractives (flèches grises) et répulsives (flèches noires en pointillés) de la part de la couche directement sous la surface. Ces contraintes s'annulent puisque le sous-système est à l'équilibre. (b) Le sous-système est maintenant la partie droite du liquide, la séparation est perpendiculaire à l'interface. Ce sous-système est soumis à des contraintes attractives (flèches grises) et répulsives (flèches noires en pointillés) de la part de la gauche du liquide. Puisque la répulsion est isotrope, celle-ci possède la même amplitude en fonction de la distance que dans le cas (a), et décroît donc lorsque l'on se rapproche de l'interface. Au contraire, l'attraction est relativement constante proche de la surface. (c) La résultante est donc une force attractive localisée à l'interface, de la part d'un côté sur l'autre, et dont l'intégrale vaut  $\gamma_{LV}$ .

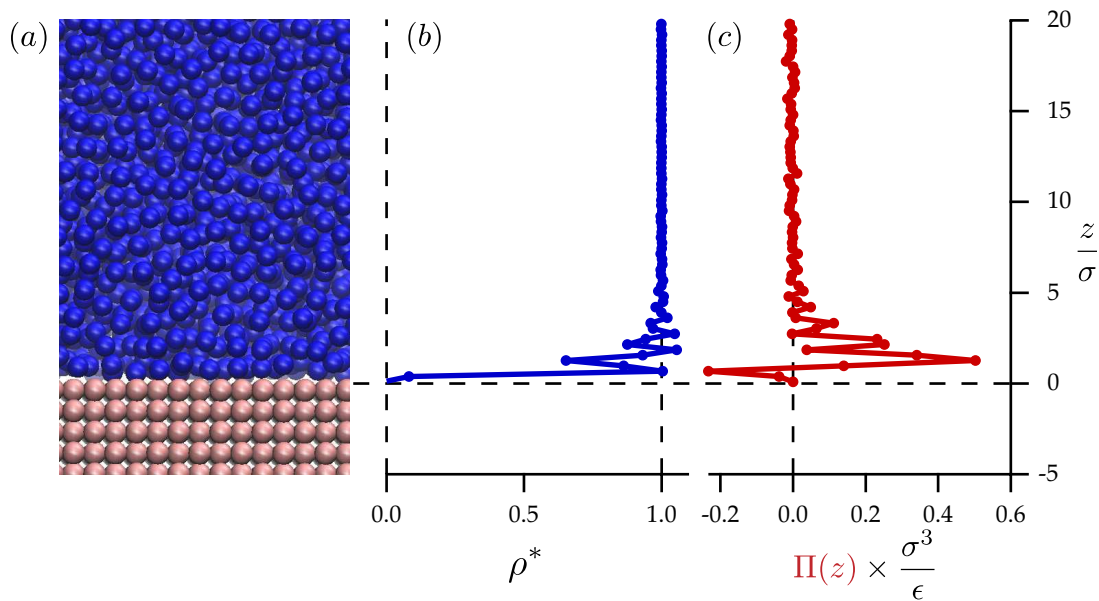
### 1.2.3 L'interface liquide-solide

#### Simulations de dynamique moléculaire

Comme précédemment, il est instructif d'observer le comportement d'un liquide à l'approche d'une interface liquide-solide dans des simulations de dynamique moléculaire. Dans ces simulations, on distingue deux types d'atomes. Les premiers, les atomes de fluide sont libres de bouger, et interagissent entre eux avec une interaction de Lennard-Jones, dont l'amplitude est notée  $\epsilon_{LL}$ . Les seconds, les atomes de solide, possèdent une position fixe, et interagissent avec les atomes de fluide avec une interaction de Lennard-Jones identique, mais possédant une amplitude  $\epsilon_{LS}$ . Généralement, on choisit une structure cristalline pour le solide. Sur la Figure 1.13(a), nous pouvons observer les positions instantanées des particules d'une telle simulation. Sur la Figure 1.13(b) est représentée la densité renormalisée comme précédemment  $\rho^*$  en fonction de la distance au solide (le zéro est au centre de la première couche des atomes de solide). Nous observons alors que le fluide se structure à l'approche du solide, la densité présente des fluctuations de longueur d'onde  $\sigma$ , et dont l'amplitude augmente lorsque l'on se rapproche du solide. De plus, la densité en  $z = 0$  est nulle. C'est un phénomène de stratification (*layering*) où les atomes de fluide viennent se positionner dans la première couche juste au-dessus des atomes de solide. La structure se perd au fur et à mesure que l'on s'éloigne du solide, car les interactions liquide-solide diminuent (en  $1/r^6$ ). À une distance de cinq atomes de la surface, on peut donc considérer que l'on est dans un volume infini de fluide.

Encore une fois, nous pouvons calculer les contraintes à travers cette interface. On détermine alors les contraintes normales et tangentiels à l'interface, et on peut alors calculer la contrainte d'excès à la traversée de la surface, qui est représentée sur la Figure 1.13(c). À la traversée de l'interface liquide-solide, il existe donc aussi une contrainte tangentielle. Sa valeur n'est pas évidente à ce stade car dans ce calcul nous n'avons pas intégré les forces entre les atomes de solide. De plus, elle prend en compte l'effet de densité et donc la stratification dans le fluide. Ce n'est donc probablement pas un effet additif entre les interactions liquide-

liquide et solide-liquide. Nous aurons l'occasion de revenir sur la problématique de la détermination de cette contrainte au chapitre 2.

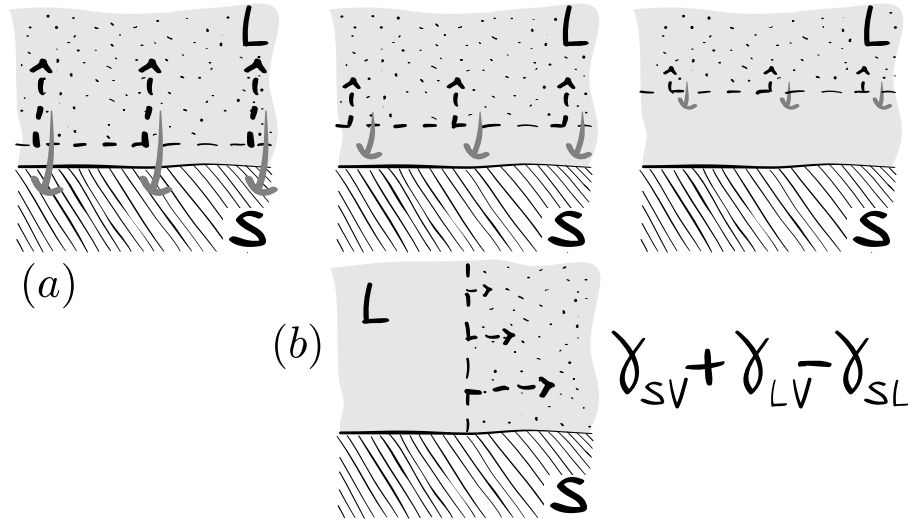


**FIGURE 1.13** L'interface liquide-solide en simulations de dynamique moléculaire avec un potentiel de Lennard-Jones. L'axe vertical est adimensionné par la taille  $\sigma$  des particules. (a) Positions instantanées des molécules d'une simulation de dynamique moléculaire du fluide. (b) Évolution de la densité en fonction de la distance à l'interface. On aperçoit un phénomène de stratification : les molécules de liquide possèdent une organisation dans les quelques premières couches moléculaires de l'interface, organisation due à la présence d'une couche régulière d'atomes dans le solide cristallin. (c) Contraintes dans le liquide calculées à travers l'interface. On peut observer un fort effet de la stratification sur les contraintes.

### Forces à l'interface liquide-solide

Considérons maintenant l'interface liquide-solide (Figure 1.14). Dans ce cas, deux effets se superposent. Tout d'abord, de par la présence du solide (région hachurée sur la Figure 1.14), une moitié d'espace de liquide est manquante du point de vue du liquide. Cette absence induit une anisotropie des forces attractives liquide-liquide identique à ce qu'il se passe à l'interface liquide-vapeur. Ainsi, comme sur la Figure 1.12(c), la partie gauche du liquide exerce sur la partie droite du liquide une force résultante  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur (la profondeur). Ensuite, le deuxième effet est dû à l'attraction entre le solide et le liquide. C'est ce second effet qui est représenté sur la Figure 1.14. Effectuons le même raisonnement que précédemment. Exprimons alors les contraintes sur différents sous-systèmes du liquide. On divise dans un premier temps le liquide parallèlement à l'interface, pour définir deux sous-systèmes comme précédemment, l'un une couche d'épaisseur finie directement en contact avec le solide, et l'autre une couche infinie de liquide à une certaine distance de l'interface [région grise tachetée sur la Figure 1.14(a)]. Ce dernier sous-système subit des contraintes attractives de la part du solide, et répulsives de la part du liquide juste en dessous (la répulsion est une force de contact). L'amplitude de l'attraction du solide décroît avec la distance à l'interface, et donc, le sous-système étant à l'équilibre, l'amplitude de la répulsion aussi, comme représentées sur la Figure 1.14(a) par des flèches respectivement grises et noires en pointillés, comme précédemment.

Dans un deuxième temps, on divise le liquide en deux sous-systèmes en utilisant une surface de contrôle *perpendiculaire* à l'interface [voir Figure 1.14(b)]. En faisant encore une fois l'hypothèse que les forces répulsives sont isotropes, la partie gauche exerce sur la partie droite du liquide une force résultante répulsive. Ce sont les seules contraintes horizontales qui s'exercent sur ce sous-système puisque le solide exerce une



**FIGURE 1.14** Forces induites par la présence d'un solide (région hachurée) sur un sous-système donné de liquide (région grise tachetée). Les forces d'attraction liquide-liquide ont déjà été traitées dans la [Figure 1.12](#), et ne sont donc pas considérées ici. (a) Le sous-système est la partie haute du liquide, au dessus de l'interface, la séparation est parallèle à l'interface. Ce sous-système est soumis à des contraintes attractives de la part du solide (flèches grises) et répulsives (flèches noires en pointillés) de la part de la couche directement au dessus de la surface (région grise non tachetée). Ces contraintes s'annulent puisque le sous-système est en équilibre. (b) Le sous-système est maintenant la partie droite du liquide, la séparation est perpendiculaire à l'interface. Seules les composantes horizontales sont représentées (le solide exerce en effet une répulsion verticale sur le liquide à l'interface, compensée par une attraction verticale). De plus, le solide n'exerce aucune attraction horizontale. Puisque la répulsion est isotrope, les seules interactions résultantes sur le sous-système sont des forces répulsives exercées par le liquide de gauche. La résultante est donc une force répulsive localisée à l'interface, de la part d'un côté sur l'autre, et dont l'intégrale vaut  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$  (voir le texte).

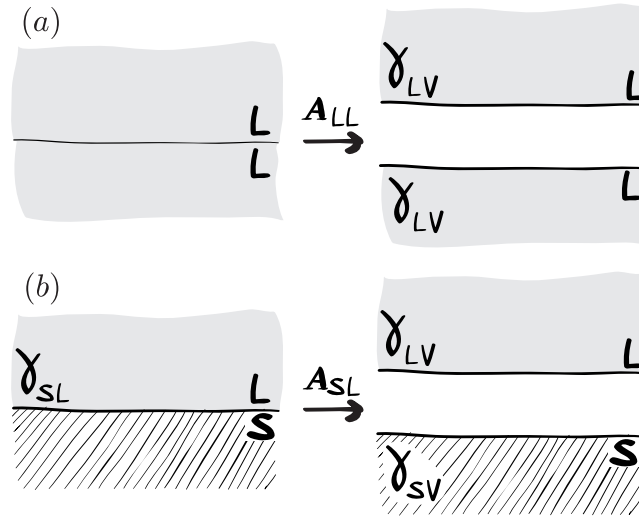
attraction verticale par symétrie, et qu'on a déjà traité les forces attractives du liquide. La contrainte attractive verticale du solide est quant à elle compensée par la répulsion exercée par le solide à l'interface. La force tangentielle induite par la seule présence du solide est finalement une force *répulsive*. De plus, son amplitude n'est pas, de façon surprenante, égale à  $\gamma_{SL}$ . Au contraire, il a été démontré [29], que cette force est égale à  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ . Nous en donnons une justification plus bas [à l'équation (1.34)], puis nous reviendrons sur cette démonstration dans la [sous-section 1.5.2](#). On peut donc noter dès maintenant que cette force est *toujours* répulsive quelles que soient les interactions, car ce facteur est toujours positif comme nous allons le voir.

Finalement, pour combiner les deux effets, nous devons ajouter une répulsion induite par la présence du solide d'amplitude  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$  à une attraction du liquide d'amplitude  $\gamma_{LV}$ . Il nous reste donc une force résultante *répulsive*, d'amplitude  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  exercée sur un côté liquide de l'interface. Cette force peut changer de signe, si l'angle d'Young, qui mesure la tendance que possède un liquide à mouiller un solide (nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant), est supérieur à  $90^\circ$ . Dans ce cas, la force est attractive puisque  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta_Y < 0$ , c'est-à-dire lorsque  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ .

### Travail d'adhésion

Tentons de justifier pourquoi l'interaction liquide-solide n'est pas directement reliée à la tension de surface liquide-solide  $\gamma_{SL}$ , mais à la combinaison  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$  [33, 23].

La tension de surface liquide-solide représente l'énergie libre nécessaire pour créer une surface unitaire d'une interface liquide-solide. Pour créer une telle interface, nous partons tout d'abord d'un espace infini



**FIGURE 1.15** Relation entre le travail d'adhésion et les tensions de surface. (a) Pour séparer en deux un volume de liquide, il faut créer deux interfaces liquide-vide. Le coût énergétique est donc de  $A_{LL} = 2\gamma_{LV}$ . (b) Pour créer une interface liquide-solide, il faut d'abord créer une interface liquide-vide, et une interface solide-vide, ce qui coûte une énergie  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ . En regroupant ces deux interfaces, on réduit le coût de création des deux interfaces originales  $A_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$  grâce aux interactions liquide-solide.

de liquide que nous devons séparer en deux pour créer deux interfaces liquide-vapeur [voir Figure 1.15(a)]. L'énergie nécessaire par unité de surface pour séparer le liquide en deux, et donc créer deux interfaces liquide-vapeur, est appelée « travail d'adhésion »  $A_{LL}$ , dû aux interactions liquide-liquide. Nous effectuons de même pour le solide, et créons deux interfaces solide-vide grâce au travail  $A_{SS}$ . Nous avons donc :

$$2\gamma_{LV} = A_{LL} , \quad (1.31)$$

$$2\gamma_{SV} = A_{SS} . \quad (1.32)$$

Lorsque nous combinons les interfaces solide-vide et liquide-vide, les interactions attractives solide-liquide réduisent l'énergie par le travail d'adhésion solide-liquide  $A_{SL}$  [Figure 1.15(b)]. Le bilan s'écrit donc :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - A_{SL} . \quad (1.33)$$

Donc l'amplitude de l'adhésion liquide-solide s'écrit :

$$A_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} , \quad (1.34)$$

ce qui constitue la relation de Dupré. En utilisant la loi d'Young (2.1), qui définit l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_Y$ , cette relation s'écrit aussi :

$$A_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y) . \quad (1.35)$$

Finalement, les forces capillaires induites par les interactions liquide-solide ont une amplitude  $A_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  et non pas  $\gamma_{SL}$ .

Enfin, de par la faible densité de la phase vapeur, nous allons toujours considérer celle-ci comme étant sans interaction. Le gaz parfait est une très bonne approximation du comportement des gaz aux températures usuelles, et celui-ci ne comprend aucune énergie attractive, la pression  $y$  est uniquement une conséquence des chocs (de la répulsion) comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1. On pourra se référer notamment à [34] ou la revue de De Gennes [33] pour étudier les différences induites par la prise en compte de la vapeur.



### 1.3 Modèles moléculaires de l'interface

Nous venons d'expliquer qualitativement le comportement des forces capillaires aux interfaces. Il s'agit maintenant d'aller un peu plus loin et de justifier les raisonnements que nous avons tenus. Cela nous permettra d'insister sur les quelques propriétés fondamentales des liquides, et sur les hypothèses mises en jeu. Les questions en suspens jusqu'ici sont les suivantes : pourquoi peut-on traiter séparément l'attraction et la répulsion ? La composante répulsive est-elle vraiment isotrope ? Quelle est la structure moléculaire du liquide proche des interfaces, et cela a-t-il une influence sur les forces capillaires ? Nous devons donc maintenant nous intéresser aux différents modèles moléculaires qui permettent de traiter la capillarité.

#### 1.3.1 Différents modèles

##### Une vue statique de la matière

Les premières tentatives de modélisation de la capillarité remontent au début du XIX<sup>ème</sup> siècle et se basaient sur une vue statique de la matière. En effet, la thermodynamique et la physique statistique n'apparurent que quelques décennies plus tard. Laplace a supposé le premier en 1806 [35] que les liquides à l'équilibre doivent compenser l'attraction que les particules exercent entre elles par une certaine répulsion, due à l'incompressibilité du liquide. Ce premier modèle simpliste mène au travail  $A_{LL} = 2\gamma_{LV}$  que doivent exercer les forces attractives pour créer deux interfaces liquide-vide, comme nous venons de le voir à l'équation (1.31). Pour relier ce travail au détail des forces intermoléculaires  $\varphi(r)$ , on doit calculer la force attractive qu'exerce un espace semi-infini à la distance  $h$  d'un autre espace semi-infini, c'est-à-dire que l'on doit calculer *in fine* l'attraction exercée par un demi-espace infini de liquide sur un volume élémentaire de liquide à la distance  $h$  de celui-ci. Cette intégration est aisée (voir Annexe D), on la note pour l'instant  $\Pi(h)$  et elle vaut :

$$\Pi(h) = 2\pi\rho_L^2 \int_h^\infty r^2 \left(1 - \frac{h}{r}\right) \varphi(r) dr . \quad (1.36)$$

Nous reviendrons sur cette définition à la sous-section 1.4.4. On note juste au passage que la valeur du double de ce potentiel en zéro  $2\Pi(0)/\rho_L = \rho_L \int_0^\infty \varphi(r) 4\pi r^2 dr$  correspondrait ici à l'énergie interne attractive par molécule, qu'il faudrait sommer pour trouver l'énergie interne totale (avec un facteur 1/2 pour ne compter qu'une seule fois les interactions). En effet, pour l'instant,  $\varphi(r)$  contient *a priori* seulement la partie attractive des forces. Initialement, Laplace l'avait définie comme étant nulle à partir d'une certaine distance, négative avant, les intégrales étaient donc coupées avant cette distance. Dans les modèles modernes, on coupe plutôt ces intégrales à partir d'une certaine distance  $\sigma$  [23], pour ne pas tenir compte de la partie répulsive du potentiel mais de la longue portée des interactions attractives. La tension de surface est finalement reliée à cette intégrale en calculant  $A_{LL} = - \int_0^\infty \Pi(h) dh$ . On trouve alors :

$$\gamma_{LV} = -\frac{\pi}{2}\rho_L^2 \int_0^\infty r^3 \varphi(r) dr . \quad (1.37)$$

La tension de surface est donc reliée à un moment du potentiel attractif intermoléculaire (qui est donc négatif, d'où le signe moins). De la même façon, Laplace en avait déduit la loi qui porte son nom sur la différence de pression à la traversée d'une interface liquide-vapeur courbée en intégrant non pas sur un demi-espace mais sur une sphère. Nous reviendrons sur ce point à la sous-section 1.5.3.

##### Structure de l'interface

En réalité, l'interface liquide-vapeur est diffuse. Ce point a été soulevé par Poisson en 1831 [36], et il a proposé d'étudier le passage continu d'une densité  $\rho(z)$  de la densité du liquide à celle de la vapeur. La première idée, développée plus tard par Maxwell puis Rayleigh à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle (pour une étude

bibliographique complète, se référer à l'ouvrage de Rowlinson et Widom [9]), a été d'étudier l'énergie interne par molécule  $u = 2\Pi(0)/\rho_L$  au voisinage de l'interface (définie dans un plan  $z = z_0$ ), en faisant un développement limité sur la valeur de la densité :

$$\begin{aligned} u(z) &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \varphi(r) \int_0^\pi d\theta \rho(z + r \cos \theta) \sin \theta, \\ &= -2a\rho(z) - m \frac{d^2\rho}{dz^2}, \end{aligned} \quad (1.38)$$

au premier ordre non nul du développement, et où on a défini  $a = -\Pi(0)/\rho_L^2$  la densité moléculaire d'énergie interne pour un liquide homogène (le coefficient  $a$  possède un facteur  $1/2$  par rapport à  $2\Pi(0)$ , qu'on a identifié comme étant la densité moléculaire d'énergie, ce qui signifie que  $a$  rend compte en fait des *interactions*, c'est donc plus une densité de *paire* moléculaire qu'une densité moléculaire), qui correspond au coefficient  $a$  de l'équation de Van der Waals [37], et  $m = -\frac{2\pi}{3} \int_0^\infty r^4 \varphi(r) dr$ . Nous aurons l'occasion de revenir sur une définition des coefficients de l'équation d'état de Van der Waals à la [section 1.6](#).

Comme nous l'avons vu à l'équation (1.8), la tension de surface est définie comme étant l'excès d'énergie surfacique due à la présence de l'interface, c'est-à-dire du terme en  $d^2\rho/dz^2$  dans  $u(z)$  (le premier terme est celui de l'état homogène). On obtient alors :

$$\gamma_{LV} = - \int_{-\infty}^\infty m\rho(z) \frac{d^2\rho}{dz^2} dz = m \int_{-\infty}^\infty \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz, \quad (1.39)$$

$$= -\frac{2\pi}{3} \int_0^\infty r^4 \varphi(r) dr \int_{-\infty}^\infty \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz, \quad (1.40)$$

ce qui est valable *a priori* seulement pour des profils de densité qui varient lentement. La différence avec (1.37) est que la tension de surface fait cette fois-ci appel à un moment d'ordre supérieur du potentiel. Enfin, pour déterminer complètement la tension de surface, il faut déterminer le profil de densité  $\rho(z)$ , ce qui peut être fait en étudiant l'équation d'état du fluide. Il faut donc s'intéresser d'un peu plus près à la thermodynamique.

### Thermodynamique locale

L'apport de la thermodynamique à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle a été de spécifier l'action de la température  $T$  et du potentiel chimique  $\mu$ . Dans le cas des interfaces, ce qu'il faut minimiser c'est alors l'énergie libre pour prendre en compte l'effet de la température, et on définit alors la densité d'énergie libre locale  $f(z)$ . Le changement d'énergie libre  $\delta F$  associé à l'accroissement de la surface  $A$  de l'interface se traduit par un changement dans l'énergie libre locale  $\delta f(z)$ . On a alors, en supposant le système fermé entre  $-L$  et  $L$  :

$$\delta F = A \int_{-L}^L \delta f(z) dz = A \int_{-L}^L \left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_T \delta \rho(z) dz = A \int_{-L}^L \mu(z) \delta \rho(z) dz. \quad (1.41)$$

Quelle est alors la distribution de densité et de potentiel chimique qui minimise l'énergie libre du système ? D'après cette équation, on trouve tout d'abord que  $\mu$  est constant. Et d'après l'équation (1.6), il faut qu'à surface  $A$  et quantité  $n$  fixées, et à potentiel chimique  $\mu$  constant, la tension de surface  $\gamma_{LV}$  soit minimale. La tension de surface, positive, doit donc être nulle pour minimiser l'énergie libre. Et si elle est nulle, elle mène à un profil de densité constant par parties d'après l'équation (1.39) : le profil est une marche d'escalier entre la densité du liquide et celle du gaz, autrement dit, l'interface est infiniment fine. Ce raisonnement montre la limite du traitement que nous avons implicitement fait jusqu'ici pour traiter le fait que l'interface est diffuse. Nous avons supposé que l'on peut définir des densités locales comme  $\rho(z)$  ou  $f(z)$ , c'est-à-dire qu'on peut définir une échelle à partir de laquelle les fluctuations microscopiques sont gommées, mais qui est plus petite que l'échelle d'interaction des molécules. De plus, nous avons supposé que l'énergie totale s'opère en sommant ces contributions locales. Or ces deux hypothèses sont fausses : dans un liquide, il y a



une structure sur quelques échelles moléculaires qui est de l'ordre de l'échelle d'interaction des molécules. Une des solutions est d'introduire une « corrélation » de l'énergie sur une dimension caractéristique non nulle (ce qui mènerait, sinon, à une interface infiniment fine, et à l'annulation de la tension de surface).

### Théorie de Van der Waals de la capillarité : une énergie libre non locale

Van der Waals a le premier proposé une théorie thermodynamique cohérente avec l'existence de la tension de surface. L'idée est de définir localement la densité d'excès d'énergie libre  $f_s(z)$  due à la présence d'une interface, en lui conférant une forme non locale [38] :

$$f_s(z) = -\psi[\rho(z)] + \frac{1}{2}m \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2, \quad (1.42)$$

où  $-\psi(\rho)$  est la valeur de la densité d'excès d'énergie libre pour un fluide homogène de densité  $\rho$  et de température  $T$  (implicite car supposée constante), représentée sur la Figure 1.16. Cette fonction  $\psi$  est donc nulle pour les densités d'équilibre  $\rho_L(T)$  et  $\rho_V(T)$ , négative sinon. De plus, la tension de surface est définie [voir l'équation (1.8)] comme étant l'excès d'énergie libre surfacique :

$$\gamma_{LV} = \int_{-\infty}^{\infty} f_s(z) dz. \quad (1.43)$$

La forme proposée par Rayleigh (1.38) diffère de celle-ci car elle intervient sur l'énergie interne et non pas l'énergie libre. Ce modèle suppose donc que l'entropie ne contient pas de terme non-local (nous le justifierons dans quelques pages). De plus, ici  $m$  n'est pas forcément une constante de  $\rho$ , donc il n'est pas forcément utile d'utiliser plus de dérivées de  $\rho$ , il n'y a donc plus *a priori* d'hypothèse d'un profil de faible pente. Enfin,  $\psi(\rho)$  est relié à l'équation d'état  $f(\rho, T)$  en utilisant la construction des double-tangentes :  $-\psi(\rho) = p - \mu\rho + f(\rho, T)$  (voir la Figure 1.16). Le signe négatif devant  $\psi$  a été introduit pour des raisons d'analogies pratiques que nous allons voir dès maintenant. En effet, dorénavant, la minimisation de l'énergie libre  $\int f_s(z) dz$  ne conduit plus à une fonction en escalier du profil, mais à l'équation d'Euler-Lagrange suivante (en supposant ici que  $m$  est constant) :

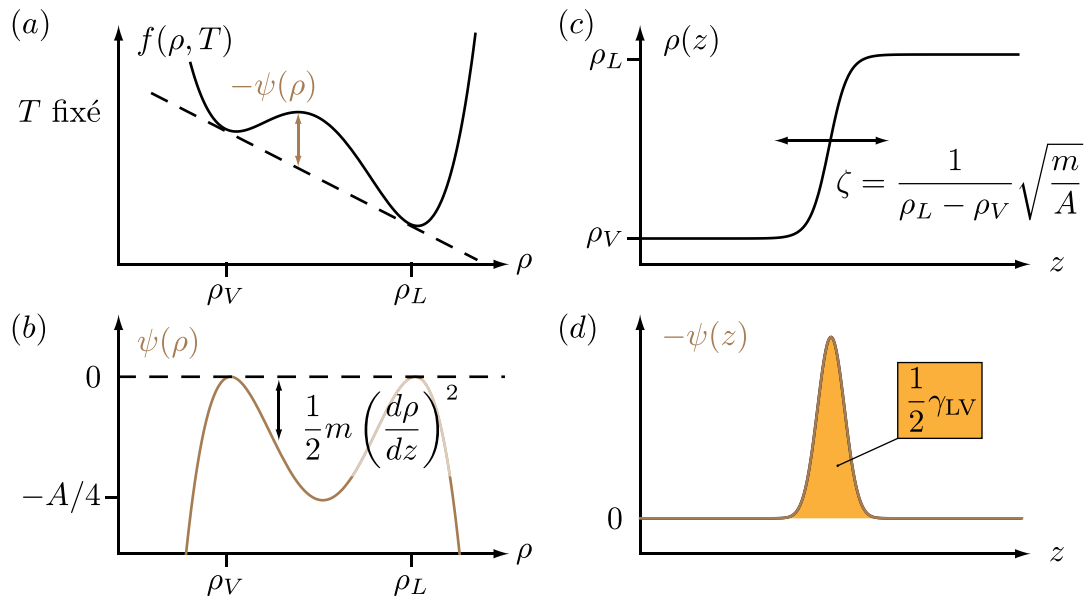
$$m \frac{d^2\rho}{dz^2} + \frac{d\psi}{d\rho} = 0, \quad (1.44)$$

ce qui possède une intégrale première  $\psi(\rho) + \frac{1}{2}m(d\rho/dz)^2 = 0$ , évaluée dans la phase liquide par exemple.  $\psi(\rho)$  étant donné par l'équation d'état, nous pouvons alors inverser l'intégrale première pour trouver le profil. Il correspond à la *position* d'une particule de masse  $m$  et d'énergie nulle, dans un puits de potentiel doux qui part de l'énergie 0, s'en échappe avec un temps « infini », puis brusquement passe de l'autre côté pour rejoindre sa position finale en un temps lui aussi infini. Par exemple, si on modélise  $\psi(\rho)$  par son expression la plus simple au premier ordre  $\psi(\rho) = -A(\rho - \rho_L)^2(\rho - \rho_V)^2$ , alors on retrouve le profil de densité classique en tangente hyperbolique de taille caractéristique  $\zeta = \sqrt{m/A}/(\rho_L - \rho_V)$ , comme on peut le constater sur la simulation de dynamique moléculaire que nous avons présentée plus tôt sur la Figure 1.9. Enfin, la tension de surface, qui est donnée par (1.43) et l'intégrale première, s'exprime par exemple :

$$\gamma_{LV} = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi[\rho(z)] dz = m \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz, \quad (1.45)$$

ce qui correspond à (1.39), mais pour le profil d'équilibre donné qui minimise l'énergie libre. Ce profil est apparu dès lors que nous avons supposé une forme non locale pour l'énergie, c'est-à-dire dès que nous avons introduit une longueur caractéristique à l'échelle microscopique. Cette longueur est notamment déterminée par  $m$ , qui représente un moment d'ordre supérieur du potentiel.

Jusqu'ici, nous nous sommes placés dans l'approximation de champ moyen. Cette approximation suppose qu'à l'échelle des interactions  $\zeta$ , on trouve toujours le même nombre de molécules, donné par  $\rho\zeta^3$ .



**FIGURE 1.16** (a) Densité d'énergie libre  $f(\rho, T)$  d'un fluide homogène de Van der Waals en fonction de la densité de ce fluide, à température  $T$  donnée. La situation d'équilibre est donnée par la construction de la double tangente, qui décrit deux phases de même potentiel chimique, mais de densités différentes  $\rho_V < \rho_L$ . (b)  $\psi(\rho)$  est l'opposé de l'excès d'énergie libre d'un fluide homogène de densité  $\rho$ . Il correspond à la distance à la double tangente de  $f(\rho)$ . C'est ce potentiel qui est parcouru par le profil de l'interface  $\rho(z)$  jouerait le rôle d'un temps dans cette analogie) en dérivant de  $\rho_V$  en un temps infini (avec une vitesse nulle) et en arrivant à  $\rho_L$  en un temps infini. La transition se produit en un temps caractéristique déterminé par  $m$  et par la forme du profil. (c) Profil de l'interface en tangente hyperbolique qui minimise  $f_s(z)$  (1.42) à  $m$  donné. (d) Profil de l'excès local de densité d'énergie libre homogène, égal à  $-\psi(z) = \frac{1}{2}m(d\rho/dz)^2$ , chacun des deux membres partageant donc la moitié de l'énergie libre d'excès due à l'interface,  $\gamma_{LV}$ .

Dans le cas où cette échelle est macroscopique, l'hypothèse est facilement vérifiée, cette approximation est donc *a priori* valide pour des interactions longue portée, d'une portée en tout cas supérieure à l'échelle des fluctuations au delà de laquelle on détermine  $\rho$ . À l'opposé, cette approximation est fautive proche du point critique, à proximité duquel l'échelle des fluctuations diverge. Pour l'étude des transitions de mouillage, il faut donc aller plus loin que cette théorie, et faire appel à des outils qui permettent de traiter les fluctuations : ceux de la physique statistique. L'étude de ces transitions sort du cadre de cette thèse, nous ne rentrerons pas dans les détails de ces techniques. Toutefois, il peut être utile d'aborder quelques propriétés qui émergent de la physique statistique pour appréhender un peu mieux ce qu'il se passe d'un point de vue moléculaire à l'interface, et justifier les hypothèses que nous serons amenés à faire, et qui sous-tendent finalement les modèles élaborés jusqu'ici.

### 1.3.2 Physique statistique des liquides

Malgré les riches enseignements de la théorie « quasi-thermodynamique » de Van der Waals, nous nous sommes temporairement désintéressés de la relation entre la tension de surface et les forces intermoléculaires. D'un point de vue historique, il y a eu de la même façon une absence de modélisation de ce point de vue entre les tentatives de Laplace au début du XIX<sup>e</sup> et le début du XX<sup>e</sup> siècle avec Fowler en 1937 [13]. Nous allons exposer ici quelques éléments de physique statistique de liquides qui sont nécessaires pour justifier notre modèle.

#### Énergie libre

Dans l'ensemble canonique de température  $T$ , volume  $V$  et possédant  $N$  particules, l'énergie libre  $F$  est définie par :

$$F = -k_B T \ln Q_N , \quad (1.46)$$

où  $Q_N$  est la fonction de partition canonique, qui traduit la normalisation de la densité de probabilité de trouver  $N$  particules à des positions  $\{\mathbf{r}_N\}$  et quantités de mouvement  $\{\mathbf{p}_N\}$  données, connaissant l'Hamiltonien  $\mathcal{H}(\{\mathbf{r}_N\}, \{\mathbf{p}_N\})$  dans lequel elles évoluent. On a alors :

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N , \quad (1.47)$$

en notant  $\beta = 1/k_B T$ . Si l'Hamiltonien est séparable en une partie cinétique  $\frac{1}{2}\mathbf{p}_i^2/m$  et une énergie potentielle configurationnelle  $\mathcal{V}_N(\{\mathbf{r}_N\})$ , alors, on peut écrire  $Q_N = Z_N/N! \Lambda^{3N}$ , où  $Z_N = \int \exp(-\beta \mathcal{V}_N) d\mathbf{r}^N$  est l'intégrale de configuration et  $\Lambda = \sqrt{2\pi\beta\hbar^2/m}$  est la longueur de de Broglie. Dans le cas classique à température ordinaire, cette longueur est très petite devant la distance entre les molécules. D'autre part, en l'absence d'énergie potentielle,  $Z_N = V^N$ , et on peut déterminer l'énergie libre d'un gaz parfait. Dans la limite où  $N$  est grand ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ ), l'énergie libre d'un gaz parfait s'écrit :

$$F^{id} = Nk_B T \left[ \ln \left( \frac{\Lambda^3 V}{N} \right) - 1 \right] . \quad (1.48)$$

Cette énergie libre « idéale » permet d'écrire l'énergie libre dans le cas général (dans l'hypothèse où c'est séparable toujours) :

$$F = F^{id} + F^{ex} , \quad (1.49)$$

$$\text{avec } F^{ex} = -k_B T \ln \frac{Z_N}{V^N} . \quad (1.50)$$

De la même façon, on peut exprimer l'énergie interne  $U = U^{id} + U^{ex}$  grâce à la définition thermodynamique  $U = F + TS = F - T \partial F / \partial T|_{V,N}$ . On retrouve alors  $U^{id} = 3Nk_B T/2$  qui correspond à l'énergie

cinétique du gaz parfait, et  $U^{ex} = \int \mathcal{V}_N \exp(-\beta \mathcal{V}_N) d\mathbf{r}^N / Z_N$ , qui représente la moyenne du potentiel  $\mathcal{V}_N$  pondérée par la probabilité configurationnelle.

Dans l'ensemble grand canonique (pour lequel on spécifie le potentiel chimique  $\mu$  et non pas  $N$ ), on peut définir de la même façon le grand potentiel  $\Omega$  grâce à la fonction de partition grand-canonique  $\Xi$ , déterminée par la densité de probabilité dans cet ensemble :  $\Omega = -k_B T \ln \Xi$ , le lien avec la thermodynamique étant donné par  $\Omega = F - \mu N$ .

La connaissance du lien entre les fonctions thermodynamiques et les positions (ou plutôt les probabilités de trouver les particules à des positions données, c'est-à-dire les fonctions de partition) des particules est intéressante, mais n'est à ce stade toujours pas d'une grande aide, car on ne sait toujours pas où elles sont. Ce que nous souhaitons trouver est un lien entre un potentiel donné, et la distribution des particules. La séparation de l'Hamiltonien entre énergie potentielle et cinétique mène naturellement à la séparation des effets thermodynamiques entre une partie idéale, liée au gaz parfait, et une partie d'« excès ». Pour simplifier la quantification de cet excès, nous supposons dans la suite qu'il n'y a pas de champ d'énergie potentielle extérieure aux systèmes considérés et que le potentiel entre les particules est un potentiel de paire du type  $\mathcal{V}_N = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , où  $\phi(r)$  est un potentiel intermoléculaire. Le système est donc supposé isotrope.

### Fonctions de corrélation

Il s'agit maintenant de caractériser la structure du fluide. On doit pour cela définir les fonctions de corrélation, c'est-à-dire les probabilités de trouver les particules en fonction des positions des autres, ce qui nous donnera des informations sur la structure du liquide. On commence par définir la densité à  $n$  particules (ici dans l'ensemble canonique) :

$$\rho_N^{(n)}(\{\mathbf{r}_n\}) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta \mathcal{V}_N) d\mathbf{r}^{(N-n)}, \quad (1.51)$$

qui représente la probabilité de trouver  $n$  particules dans les positions  $\{\mathbf{r}_n\}$  à  $d\mathbf{r}^n$  près, parmi les  $N$  particules données dans l'ensemble canonique. La connaissance de  $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est souvent bien suffisante pour calculer les propriétés thermodynamiques d'un système. Dans le cas d'un gaz parfait, on retrouve  $\rho_N^{(1)} = V/N = \rho$  et  $\rho_N^{(2)} = \rho^2(1 - 1/N)$ . On définit ensuite la fonction de corrélation de paire  $g_N^{(2)}$  de la manière suivante :

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2) g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.52)$$

Cette fonction représente donc la probabilité pure (non pondérée par la densité), de trouver à la fois une particule en  $\mathbf{r}_1$  et en  $\mathbf{r}_2$ . Comme le système est supposé isotrope, cette fonction ne dépend que de  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , et nous pouvons la noter  $g_N(r)$ . La définition dans l'ensemble grand-canonique de ces fonctions permet de se débarrasser de la dépendance en  $N$ , mais le formalisme est plus lourd (il faut notamment sommer sur  $N$ ). Nous supposons néanmoins à partir de maintenant que nous nous plaçons dans cet ensemble, de sorte que nous pouvons oublier la dépendance en  $N$ . Ainsi, la fonction de corrélation  $g(r)$  mesure la déviation au caractère aléatoire de la structure : si  $g(r) = 1$ , alors on est certain de trouver une molécule à la distance  $r$  d'une autre, la répartition est alors aléatoire. Si elle est nulle, au contraire, on est certain de ne pas trouver de molécule à cet endroit. Notamment, lorsque  $r$  est très grand devant la taille  $\zeta$  des interactions, on s'attend à ce que le comportement du fluide soit proche de celui d'un gaz parfait, donc que  $g(r) = 1$  ( $\rho^{(2)} = \rho^2$  dans l'ensemble grand-canonique). De la même façon, à cause de la répulsion à courte portée des molécules,  $g(0) = 0$ .

En revenant temporairement à l'ensemble canonique, on peut retrouver l'énergie interne potentielle d'un fluide homogène :  $U^{ex} = 2\pi N \rho \int_0^\infty \phi(r) g(r) r^2 dr = -a \rho N$  où  $a$  correspond au coefficient de Van der Waals que nous avons déjà rencontré dans la sous-section précédente, en ayant remplacé  $\varphi(r)$  (la partie attractive du potentiel) par  $\phi(r) g(r)$ . Cela mène ainsi à la démonstration de l'équation d'état de Van der Waals pour des particules de sphères dures (ce qui simplifie  $\phi(r)$ ), et de faibles densités (ce qui simplifie  $g(r)$ ) [22].

### Théorie de la fonctionnelle de la densité

Que se passe-t-il maintenant pour des fluides qui présentent des interfaces ? Il est absolument nécessaire pour cette étude de prendre en compte les inhomogénéités qui peuvent exister à l'interface, et donc d'étudier de plus près les effets de la densité. L'idée derrière la très riche théorie de la fonctionnelle de densité (*Density Function Theory*, DFT) est d'introduire des grandeurs, fonctionnelles de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , qui sont minimales pour la densité d'équilibre. Les grandeurs thermodynamiques, définies par des intégrales sur la densité sont donc prises explicitement pour n'importe quelle fonction  $\rho(\mathbf{r}) : \Omega[\rho]$  et  $F[\rho]$ , et il se trouve que ces intégrales possèdent les bonnes propriétés [22]. Notamment, on peut définir explicitement la fonctionnelle de l'énergie libre pour le gaz parfait d'après (1.48) :

$$F^{id}[\rho] = k_B T \int \rho [\ln(\rho \Lambda^3) - 1] d\mathbf{r} , \quad (1.53)$$

mais ce n'est pas le cas de façon générale pour les liquides. Puisque l'énergie libre peut se séparer en une partie idéale et une partie d'excès, la difficulté tient donc maintenant dans le fait de trouver une forme convenable pour la fonctionnelle de l'énergie libre d'excès  $F^{ex}[\rho]$ . Et cette fonctionnelle dépend fortement du potentiel  $\phi$  entre les molécules. Toutefois, lorsque ce potentiel est un potentiel de paire  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , il y a un moyen simple de le connaître. En effet, on peut montrer la relation suivante dans l'ensemble grand-canonique [9, 22] :

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (1.54)$$

Alors, on peut utiliser cette relation pour construire l'énergie libre d'excès en ajoutant progressivement un potentiel  $\lambda \phi(r)$  avec  $\lambda \in [0; 1]$  un paramètre de couplage. On a ainsi directement :

$$F[\rho] = F^{id}[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g_\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) . \quad (1.55)$$

Ici,  $g_\lambda$  est la fonction de corrélation de paire pour le même système que le gaz idéal, mais dont l'interaction est  $\lambda \phi(r)$ , c'est-à-dire que ce terme prend en compte les corrélations induites par le branchement du potentiel.

#### 1.3.3 Modèle simplifié de Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Jusqu'ici, les hypothèses sont claires et tout à fait classiques : séparation de l'Hamiltonien entre une énergie cinétique et configurationnelle, pas de potentiel extérieur, potentiel de paire isotrope, ce qui nous ramène à une formulation analytique du problème. C'est à ce point de l'élaboration du modèle que nous sommes amenés à faire d'autres hypothèses, puisque  $g_\lambda$  reste inconnue.

#### Traitement en perturbations et Approximation locale de la densité

Pour une approximation pratique de la DFT, il est très courant de prendre comme système de référence un système purement répulsif, tel qu'un fluide de sphères dures. Un système de sphères dures n'est en théorie pas totalement équivalent à un système purement répulsif, il n'est en effet pas évident de savoir comment séparer un potentiel entre une partie attractive et une partie répulsive, voir [22]. Alors, on peut traiter *par perturbations* l'introduction d'un potentiel attractif entre les particules, tel qu'élaboré dans l'équation (1.55).

De plus, on sait que les forces répulsives sont de très courte portée. Leur effet est donc très localisé autour de chaque particule. En utilisant l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*), la contribution répulsive peut être estimée à partir d'un système homogène de densité  $\rho$  et de température  $T$ , de particules purement répulsives. La densité d'énergie libre d'un tel système est notée  $f_r(\rho)$  (avec une

dépendance implicite en  $T$ ). Les forces attractives de longue portée, de type Van der Waals, peuvent alors être traitées en perturbation de cet état de référence. Dans ce cadre, la fonction de corrélation de paire est déterminée par l'état répulsif de référence  $g_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho)$  de densité  $\rho$  (et à la température  $T$ ). On peut alors écrire l'énergie libre du liquide, en notant  $\phi_{att}$  la partie attractive du potentiel :

$$F[\rho] = \int f_r(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \rho) \phi_{att}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) . \quad (1.56)$$

### Interface infiniment fine

Pour simplifier encore le traitement, nous devons spécifier comment traiter la densité. Soit nous faisons un développement en gradient de la densité, et nous retrouvons les modèles de type Van der Waals, soit nous faisons une hypothèse drastique : l'interface est infiniment fine [39]. En effet, derrière cette hypothèse tient l'idée que le profil de l'interface doit être en première approximation indépendant de la géométrie. De plus, les ingrédients nécessaires à l'existence de la tension de surface sont toujours présents :  $g_r$  possède bien une taille caractéristique, et les effets thermiques sont pris en compte implicitement puisque  $f_r$ ,  $g_r$  et la densité du liquide dépendent de la température. Cette approximation est appelée *sharp kink approximation* ou « approximation de l'interface infiniment fine ». Cette approximation se trouve être très utile car elle simplifie considérablement les calculs. Elle semble toutefois « oublier » les résultats obtenus par Van der Waals sur le fait que l'interface est diffuse, et que la tension de surface résulte de la pente du profil. En fait, cette approximation permet de se rapprocher du modèle de Laplace, tout en conservant une longueur microscopique caractéristique, portée par la fonction de corrélation  $g_r$ , indispensable à la minimisation de l'énergie libre. Les ingrédients pour un modèle de l'interface sont donc toujours présents, et le calcul de l'énergie libre non locale est bien prise en compte par  $g_r$ . De plus, il a été prouvé que ce modèle décrit raisonnablement bien certaines transitions de mouillage, c'est-à-dire même lorsque les effets de longue portée sont décuplés au point critique par exemple [40, 41], en comparaison avec l'expérience ou avec des modèles de DFT non locales.

On définit alors la position de l'interface par la surface d'isodensité  $\rho^* = 1/2$ . Les intégrales (1.56) peuvent alors être simplifiées car la densité dans chacune des phases est constante. L'énergie libre devient alors une fonctionnelle explicite de la géométrie du domaine  $\mathcal{L}$  du liquide. La vapeur ne contient pas d'énergie attractive, on peut donc considérer que sa densité est nulle, à tout le moins négligeable. Il reste finalement :

$$F(\rho_L) = f_r(\rho_L) \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_2 g_r(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \phi_{att}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) , \quad (1.57)$$

où  $\mathcal{L}$  représente le domaine du liquide. On notera alors dorénavant  $\varphi(r) = \phi_{att}(r)g_r(r)$ . De plus, si on tient compte de la présence d'un solide, l'énergie libre du liquide est une fonctionnelle explicite du domaine  $\mathcal{L}$  du liquide, et du domaine  $\mathcal{S}$  du solide, et elle s'écrit :

$$F(\rho_L, \rho_S) = f_r(\rho_L) \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LL}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) + \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LS}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) , \quad (1.58)$$

où  $\varphi_{LL}$  représente la partie attractive du potentiel liquide-liquide, pondéré par la fonction de paire  $g_r$ , et  $\varphi_{LS}$  la partie attractive du potentiel liquide-solide, pondéré lui aussi par la fonction de paire. Le traitement identique du solide et du liquide introduit un défaut identifiable dès maintenant. En effet, la fonction de corrélation ne tient alors pas compte de la présence du solide. On s'attend donc à ce que, proches du solide, les effets de confinement et de stratification que nous avons évoqués plus tôt ne soient pas pris en compte. Nous reviendrons sur ce point aux chapitres 2 et 3 pour étudier l'influence de cet effet sur la loi d'Young et sur la tension de ligne. C'est néanmoins, de par sa simplicité, la formule que nous utiliserons dans les prochains chapitres.

### 1.3.4 Validation des hypothèses en dynamique moléculaire

Avant d'utiliser pleinement ce modèle, il est instructif de discuter les approximations que nous avons réalisées pour obtenir la formulation (1.58) à la lumière de simulations de dynamique moléculaire.

#### Une structure déterminée par la répulsion

Le traitement par perturbations nous a amené à considérer que ce sont les forces répulsives qui déterminent la structure du liquide. Pour vérifier cette hypothèse, nous devons alors nous pencher sur la mesure de cette structure, et donc étudier ce qu'on appelle le facteur de structure  $S(\mathbf{k})$ . Ce facteur est défini de la façon suivante. Tout d'abord, comment caractériser le changement dans la densité locale  $\delta\rho(\mathbf{r})$  lorsque l'on apporte une perturbation  $\delta\phi(\mathbf{r})$  du potentiel sur un fluide homogène de densité  $\rho_0$  ? On peut définir une fonction de réponse linéaire  $\chi$  de la manière suivante :

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (1.59)$$

On peut aussi la déterminer dans l'espace de Fourier, et on a alors  $\delta\rho(\mathbf{k}) = \hat{\chi}(\mathbf{k})\delta\phi(\mathbf{k})$ . Le facteur de structure est alors défini par [22] :

$$S(\mathbf{k}) = -\frac{k_B T}{\rho_0} \hat{\chi}(\mathbf{k}) . \quad (1.60)$$

Ce facteur détermine l'influence d'un potentiel faible sur la structure de la densité avec le paramètre de l'échelle d'influence  $k$ . Lorsque  $k = 0$ , à grande longueur d'onde, la réponse du fluide est due aux contraintes macroscopiques, par exemple la pression, donc à la compressibilité du fluide, qui est nulle :  $S(k = 0) = 0$ . On peut d'autre part montrer que ce facteur est lié aux fonctions de corrélation de paire, la région d'intérêt de cette fonction correspond donc aux longueurs d'onde de l'ordre de la distance entre les particules. Enfin, à très petite longueur d'onde, inférieure à la distance entre les particules, la réponse en densité à des potentiels de courte portée n'a au contraire aucune influence, et on a  $S(k = \infty) = 1$ .

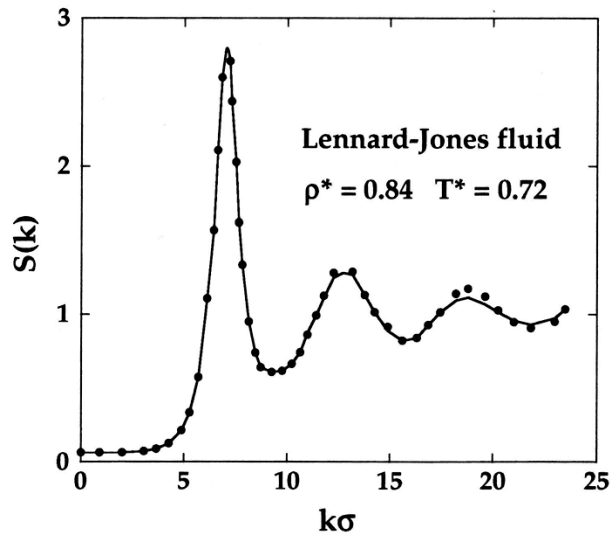


FIG. 5.1. Structure factor of the Lennard-Jones fluid close to the triple point (curve) and its representation by a hard-sphere model (points). After Verlet.<sup>4</sup>

FIGURE 1.17 Facteur de structure sur l'échelle de vecteur d'onde  $k$ . Figure numérisée depuis [22]. On compare deux simulations de dynamique moléculaire : en trait plein pour un potentiel de Lennard-Jones proche du point triple, les points pour un fluide de sphères dures. Données d'après [42].

Ce facteur peut être déterminé par des mesures de diffusion des rayons X. En effet, il se trouve que  $S(k)$  est proportionnel à l'intensité d'un faisceau diffusé dans une direction par un échantillon de fluide. Il est



ainsi depuis longtemps connu (vers la fin des années 1960) que la structure d'un fluide simple (pour des expériences par exemple sur du sodium liquide [43], ou de l'argon liquide [44]), est identique à ce que donnerait un liquide de sphères dures, déterminé par des simulations de dynamique moléculaire. La Figure 1.17 compare par exemple deux simulations de dynamique moléculaire reprises dans [22], l'une pour un fluide de sphères dures (sans potentiel attractif), l'autre pour un fluide de Lennard-Jones. La différence entre les deux structures est infime, et confirme donc que la structure d'un fluide est majoritairement déterminée par les contraintes répulsives, et donc que la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  est la même que celle d'un fluide uniquement répulsif :  $g_r(r)$ .

### Une répulsion isotrope

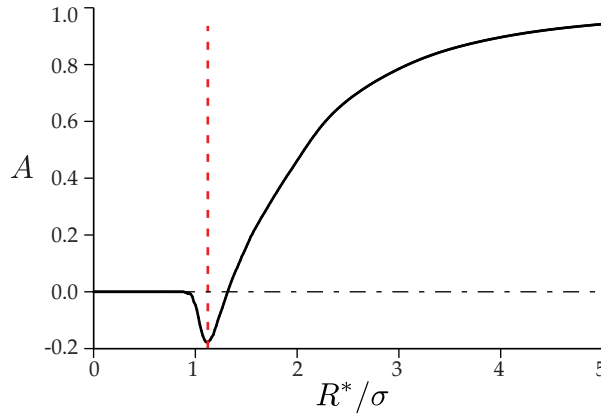


FIGURE 1.18 Anisotropie des contraintes  $A$  définie à l'équation (1.62) pour des interactions de longueur inférieure à  $R^*$ . Le calcul a été effectué sur une couche de hauteur  $\sigma/3$  de l'interface liquide-vapeur d'une simulation de dynamique moléculaire. La ligne verticale en pointillés rouges indique le minimum du potentiel de Lennard-Jones à  $R^* = 2^{1/6}\sigma$  et marque donc la séparation entre le régime répulsif et le régime attractif. L'anisotropie provient donc principalement de l'attraction.

L'approximation de densité locale nous a amené à considérer des forces répulsives de courte portée, isotropes, et des forces attractives de longue portée, qui peuvent devenir fortement anisotropes au voisinage des interfaces. Si c'est le cas, les effets de tension de surface, dont l'origine est due à la forte dissymétrie de l'environnement des molécules à l'approche de l'interface, proviennent principalement de la composante attractive de l'interaction. Nous devons donc tester la validité de cette hypothèse dans des simulations de dynamique moléculaire de l'interface liquide-vapeur, ce qui n'avait encore jamais été réalisé à notre connaissance. Nous devons dans cette optique *mesurer* l'anisotropie du tenseur des contraintes au voisinage de l'interface. Nous définissons ainsi un tenseur des contraintes cumulées  $\bar{\sigma}^{\alpha\alpha}(R^*)$  qui inclut seulement les interactions qui se produisent sur une taille plus petite que  $R^*$  :

$$\bar{\sigma}^{\alpha\alpha}(R^*) = \sum_i m_i v_i^\alpha v_i^\alpha - \sum_{j \neq i} \sum_{|r_{ij}| < R^*} f_{ij}^\alpha r_{ij}^\alpha, \quad (1.61)$$

dans un volume donné, où  $m_i$  et  $v_i$  sont les masses et vitesses d'une particule  $i$ , et  $f_{ij}$  et  $r_{ij}$  sont les vecteurs force et position entre deux particules  $i$  et  $j$ . La contrainte totale est récupérée lorsque  $R^* = \infty$ , pour lequel toutes les interactions sont prises en compte. Avec ce tenseur, nous pouvons quantifier l'anisotropie grâce à la différence entre les composantes tangentielles  $T$  et normales  $N$  à l'interface de la façon suivante :

$$A(R^*) = \frac{\bar{\sigma}^{TT}(R^*) - \bar{\sigma}^{NN}(R^*)}{\bar{\sigma}^{TT}(\infty) + \bar{\sigma}^{NN}(\infty)}. \quad (1.62)$$

Si  $A = 0$ , cela signifie que les composantes normale et tangentielle sont égales, si au contraire  $A = 1$ , cela précise que la composante tangentielle prend le pas, enfin si  $A = -1$ , alors la composante normale



prend le pas. La Figure 1.18 représente cette fonction  $A(R^*)$  calculée dans un portion de couche atomique à l'interface [1]. La ligne en pointillé représente la transition entre le régime répulsif du potentiel de Lennard-Jones (1.29) utilisé pour  $r < 2^{1/6}\sigma$ , et le régime attractif, pour  $r > 2^{1/6}\sigma$ . Dans le régime répulsif, les contraintes sont principalement isotropes car  $A$  est nul, alors que dans le régime attractif, les contraintes sont principalement tangentielles. La répulsion compte pour seulement 20% de l'anisotropie, et ce dans le très proche voisinage de la molécule ( $R^* \approx \sigma$ ). Cela permet ainsi de justifier l'approximation de densité locale pour la répulsion, même si on peut s'attendre à des différences entre les fluides réels et les fluides de Lennard-Jones.

### En résumé

- La structure locale d'un fluide est déterminée par la répulsion et non pas par l'attraction.
- La répulsion peut être considérée comme isotrope, même à l'interface liquide-vapeur, et dépend donc de la valeur moyenne de la densité (et donc implicitement de la température).
- Si on considère que l'interface est infiniment fine, alors l'énergie libre d'un liquide et de ses interfaces se réduit au calcul d'une intégrale sur des volumes géométriques, de type :

$$F(\rho_L, \rho_S) = f_r(\rho_L) \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LL}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \\ + \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LS}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) .$$

- Le potentiel impliqué  $\varphi(r)$  représente la partie attractive des interactions intermoléculaires, pondérée par la fonction de corrélation de paire.
- La taille caractéristique de l'interface est cachée dans l'échelle de variation de la fonction de corrélation de paire.

## 1.4 Formalisme de calcul des forces capillaires à l'échelle microscopique

Dans le cadre des hypothèses explicitées précédemment, nous pouvons maintenant créer un formalisme simplifié qui va nous permettre de calculer les forces capillaires. Par forces capillaires sont entendues les forces exercées par des liquides sur des liquides ou des solides à la proximité d'interfaces. Ce formalisme est dans le prolongement de ce qu'ont proposé Merchant et Keller dans un article qui propose une démonstration thermodynamique locale de la loi d'Young en 1991 [45], dont les arguments ont été étendus par Snoeijer *et al.* en 2008 [46], ou encore pour étudier la tension de ligne par Getta et Dietrich en 1998 [39] ou Weijs *et al.* en 2011 [1], ou enfin pour étudier les effets de confinement des liquides à l'approche des interfaces solides par Bauer et Dietrich en 1999 [47]. Nous allons définir quatre pressions d'importance : la pression de disjonction  $\Pi$ , la pression thermodynamique  $P_L$ , la répulsion  $p_r$  et la pression de Laplace. Ces pressions vont être largement utilisées dans les chapitres suivants.

### 1.4.1 Interactions

On se donne deux phases, liquide et solide, limitées dans l'espace dans des domaines  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{S}$  respectivement (qui peuvent être infinis). On note  $\partial\mathcal{L}$  et  $\partial\mathcal{S}$  les limites de ces domaines. Il peut y avoir une phase vapeur dont les interactions attractives sont négligées. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, nous avons vu que l'on peut traiter les interactions attractives comme des perturbations, et donc séparer les effets attractifs et répulsifs. On note comme précédemment :

$$\varphi_{LL}(r) \quad \text{et} \quad \varphi_{LS}(r) ,$$

les potentiels d'interaction attractifs liquide-liquide et liquide-solide prenant en compte la fonction de corrélation de paire [voir l'équation (1.58)]. Dans le cadre de l'hypothèse d'interfaces infiniment fines, on peut alors exprimer les potentiels d'interactions entre les phases par :

$$\phi_{LL}(\mathbf{r}) = \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} \mathbf{dr}' \varphi_{LL}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (1.63)$$

$$\phi_{LS}(\mathbf{r}) = \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}} \mathbf{dr}' \varphi_{LS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (1.64)$$

$$\phi_{SL}(\mathbf{r}) = \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{S}} \mathbf{dr}' \varphi_{LS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \quad (1.65)$$

$\rho_L$  et  $\rho_S$  sont respectivement les densités du liquide et du solide. Les intégrales dépendent donc implicitement de la forme des volumes. On note donc que  $\phi_{SL}$  et  $\phi_{LS}$  sont différents à moins que  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{S}$  ne soient identiques, alors que pour les potentiels intermoléculaires  $\varphi_{LS} = \varphi_{SL}$  par symétrie de l'interaction de paire. Enfin notons que la convention de notation est la suivante :  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  représente l'interaction sur une phase  $\beta$  en  $\mathbf{r}$  de la part d'un domaine de  $\alpha$  donné (« de  $\alpha$  sur  $\beta$  »).

### 1.4.2 Répulsion $p_r$

En mécanique des milieux continus, on peut exprimer la force  $\mathbf{F}$  qu'un liquide exerce sur un solide par :

$$\mathbf{F}_{LS} = - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{dr} \nabla \phi_{LS} - \int_{\partial\mathcal{S}} \mathbf{dA} p_r , \quad (1.66)$$

où  $\mathcal{S}$  et  $\partial\mathcal{S}$  sont le volume et la surface du solide. Les forces attractives longue portée entre le liquide et le solide sont donc intégrées sur le volume grâce au potentiel  $\phi_{LS}$  à l'intérieur du solide, une énergie par unité de volume, c'est-à-dire une pression. Les forces répulsives courte portée sont isotropes par hypothèse, déterminent les fonctions de corrélation de paire comme on l'a vu, et agissent comme une force de contact sur les bords du volume des solides, c'est-à-dire une pression  $p_r$ . D'après le théorème de Green-Ostrogradski, on peut simplifier cette expression par :

$$\mathbf{F}_{LS} = - \int_{\partial\mathcal{S}} \mathbf{dA} (p_r + \phi_{LS}) , \quad (1.67)$$

où  $\mathbf{dA}$  est orienté vers l'extérieur du volume  $\mathcal{S}$ . De la même façon, on peut exprimer la force exercée par un solide et un liquide environnant sur un domaine  $\mathcal{L}$  de liquide :

$$\mathbf{F}_L = - \int_{\partial\mathcal{L}} \mathbf{dA} p_r - \int_{\mathcal{L}} \mathbf{dr} [\nabla \phi_{SL} + \nabla \phi_{LL}] , \quad (1.68)$$

$$= - \int_{\partial\mathcal{L}} \mathbf{dA} (p_r + \phi_{SL} + \phi_{LL}) . \quad (1.69)$$

Pour déterminer les forces normales aux bords des volumes, il faut donc connaître la pression  $p_r$ . Le liquide est supposé être à l'équilibre partout. Cela signifie qu'un volume élémentaire de liquide subit une force nulle de la part du liquide et du solide qui l'entourent. Cette condition s'écrit donc localement :

$$\nabla (p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL}) = 0 , \quad (1.70)$$

c'est-à-dire que le potentiel  $p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL}$  doit être homogène dans tout le liquide [39, 45]. La pression  $p_r$  est donc imposée. En effet, on a fait l'hypothèse que la répulsion impose la structure du liquide, en traitant les attractions par perturbations. La pression  $p_r$  est donc déterminée par l'incompressibilité de la phase liquide : elle s'adapte en fonction des interactions liquide-liquide et solide-liquide de sorte que le liquide soit en équilibre à volume constant.

### 1.4.3 Pression thermodynamique $P_L$

L'existence d'une quantité conservée dans le liquide, le potentiel total  $p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL}$ , nous permet de généraliser le concept de pression thermodynamique  $P_L$  de la phase liquide. Considérons le cas d'une phase liquide en équilibre avec sa vapeur. La constante d'intégration de l'équation (1.70) peut être déterminée sur les bords du domaine liquide  $\partial\mathcal{L}$ . En effet, dans ce formalisme, la répulsion est une force de contact.  $p_r$  doit donc être continu aux interfaces, ce qui n'est pas le cas pour  $\phi_{LL}$  et  $\phi_{SL}$ . Or dans la phase vapeur, les interactions sont négligeables. La répulsion est donc uniquement due à la pression cinétique  $P_v$ , et c'est la seule force que la vapeur exerce sur le liquide. Lorsque l'interface liquide-vapeur est plate, on trouve alors que  $p_r = P_v = P_L$  des deux côtés de l'interface. Si de plus le film de liquide est macroscopiquement épais, c'est-à-dire qu'à l'interface  $\phi_{SL} = 0$ , on écrit alors à l'interface, du côté du liquide :

$$p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL} = P_L + \Pi_{LL}(0) , \quad (1.71)$$

où on note  $\Pi_{LL}(0)$  la valeur de  $\phi_{LL}$  sur le bord d'un demi-espace infini de liquide. Nous détaillons la définition de  $\Pi_{\alpha\beta}$  dans la sous-section suivante.

Nous proposons de prendre (1.71) comme la définition de la pression thermodynamique  $P_L$  dans le liquide, qui est bien constante d'après (1.70). C'est, comme on s'y attend, une caractéristique de la phase liquide, et elle peut être identifiée à la pression thermodynamique (1.26) dans la limite macroscopique. En effet, la pression  $p_r$  représente la répulsion, qui peut être très grande dans la phase liquide, et les potentiels  $\phi_{LL}$  et  $\phi_{SL}$  sont attractifs, donc négatifs, et compensent l'augmentation de la répulsion dans le liquide.

### 1.4.4 Pression de disjonction $\Pi$

La pression de disjonction est définie comme étant la pression agissant sur un film plat de liquide d'épaisseur  $h$ , due à l'influence du substrat solide [48]. Cette pression est reliée à l'interaction particulière  $\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  notée  $\Pi_{\alpha\beta}(h)$  entre un point de la phase  $\beta$  et un espace semi-infini de  $\alpha$  à la distance  $h$  [voir Figure 1.19(a)]. Cette interaction s'écrit (voir l'Annexe D pour plus de détails) :

$$\begin{aligned} \Pi_{\alpha\beta}(h) &= \rho_\alpha \rho_\beta \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_h^{\infty} dz \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) , \\ &= 2\pi \rho_\alpha \rho_\beta \int_h^{\infty} r^2 \left( 1 - \frac{h}{r} \right) \varphi_{\alpha\beta}(r) dr . \end{aligned} \quad (1.72)$$

La pression de disjonction peut alors être calculée selon la formule suivante [46, 47] :

$$\Pi(h) = \Pi_{SL}(h) - \Pi_{LL}(h). \quad (1.73)$$

Il est clair que  $\Pi(h)$  quantifie le changement d'énergie lorsque l'on remplace du liquide par du solide. En d'autres termes, c'est la correction au potentiel total à l'interface liquide-vapeur due à la présence d'un solide à la distance  $h$ .

### 1.4.5 Tensions de surface

Pour relier ces pressions aux concepts macroscopiques de tension de surface et d'angle de contact, on doit utiliser les propriétés suivantes [23, 46], que nous avons vues à la sous-section 1.3.1 :

$$\int_0^\infty \Pi_{LL}(h) dh = -2\gamma_{LV}, \quad (1.74)$$

$$\int_0^\infty \Pi_{LS}(h) dh = \int_0^\infty \Pi_{SL}(h) dh = -\gamma_{SV} + \gamma_{SL} - \gamma_{LV}, \quad (1.75)$$

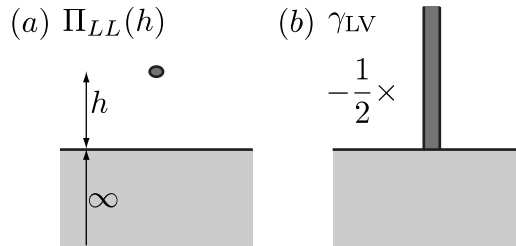
$$= -\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y). \quad (1.76)$$

En utilisant pour la dernière égalité la loi d'Young (2.1) comme précédemment à l'équation (1.35). En effet, les intégrales des pressions  $\Pi_{LL}$  et  $\Pi_{SL}$  représentent les opposés des travaux d'adhésion  $A_{LL}$  et  $A_{LS}$  définis aux équations (1.31) et (1.34). Et, par symétrie de l'interaction de paire et puisque les domaines d'intégration sont identiques,  $\Pi_{SL} = \Pi_{LS}$ . En utilisant les définitions de  $\Pi_{LL}$  et  $\Pi_{LS}$  à l'équation (1.72), ces équations intégrales se réduisent à :

$$\gamma_{LV} = -\frac{\pi}{2}\rho_L^2 \int_0^\infty r^3 \varphi_{LL}(r) dr, \quad (1.77)$$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y) = -\pi\rho_L\rho_S \int_0^\infty r^3 \varphi_{LS}(r) dr. \quad (1.78)$$

La première de ces deux équations a déjà été évoquée à la sous-section 1.3.1, pour laquelle la définition de  $\varphi$  était différente.



**FIGURE 1.19** (a) Définition de la pression  $\Pi_{LL}$  : c'est l'interaction entre un volume élémentaire de liquide à la distance  $h$  d'un espace semi-infini de liquide. (b) La tension de surface représente l'interaction entre une colonne élémentaire de fluide de hauteur infinie reposant sur un espace semi-infini de liquide d'après l'équation (1.74).

Enfin, on retrouve la normalisation usuelle de la pression de disjonction :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \Pi(h) dh &= -\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma, \\ &= \gamma(1 - \cos \theta_Y), \end{aligned} \quad (1.79)$$

qui vaut l'inverse du coefficient d'étalement  $S$  [33]. Elle s'annule pour  $\theta_Y = 90^\circ$ , angle pour lequel il devient équivalent de remplacer du liquide par du solide.

**En résumé**

- Le calcul de la distribution des contraintes dans un liquide à l'équilibre en interaction éventuellement avec un solide se réalise de la façon suivante :
  - On détermine les énergies volumiques d'interactions  $\phi$  par des calculs d'intégrales volumiques du potentiel intermoléculaire.
  - La répulsion est déterminée par l'équilibre local :

$$p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL} = cste .$$

- La répulsion est continue à la traversée des interfaces, et vaut dans une phase vapeur  $P_v$ , la pression.
  - On détermine les forces par les contraintes surfaciques dues à la répulsion, et les contraintes volumiques dues aux attractions.
- Une grande partie des interactions se réduit au calcul de pressions  $\Pi(h)$  définies par l'interaction d'un élément de volume à la distance  $h$  d'un espace semi-infini.
- Ces forces sont dimensionnées par les tensions de surface, qui agissent en tant que normalisations intégrales des pressions  $\Pi$  d'interactions.

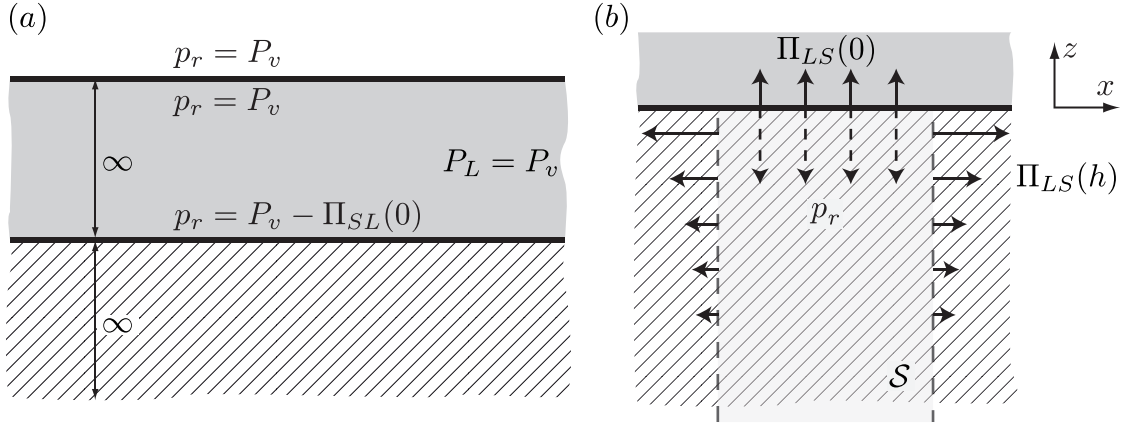
## 1.5 Calcul des forces capillaires aux interfaces

Nous pouvons maintenant fournir une structure détaillée des champs de pression à l'intérieur des liquides, ce qui nous donne en théorie accès aux forces. Ceci sera possible pour des géométries simples, tant que nous pourrions calculer les interactions. Nous fournissons dans cette section un rappel de résultats classiques de l'expression des forces capillaires, dans le cadre du formalisme développé ci-dessus. Les cas plus compliqués liés à la ligne de contact seront abordés aux chapitres 2 et 3.

### 1.5.1 Pression aux interfaces planes

Considérons pour commencer l'interface liquide-vapeur. Nous continuons à considérer que la densité de la vapeur est nulle, mais elle garde sa pression  $P_v$  (la pression dans les gaz est d'origine répulsive, la densité dans notre calcul n'intervient que pour les forces attractives). De plus, un solide est présent à une distance très grande de l'interface liquide-vapeur, comme indiqué sur la Figure 1.20(a). À l'interface, du côté de la vapeur, la répulsion  $p_r$  vaut donc  $P_v$ . Cette répulsion est continue comme nous l'avons vu. On peut donc déterminer la pression thermodynamique du côté du liquide au niveau de l'interface. Il nous faut alors préciser les interactions liquide-liquide et liquide-solide au niveau de l'interface liquide-vapeur. Pour l'interaction liquide-solide, c'est simple, le solide est suffisamment loin pour que l'interaction soit nulle :  $\phi_{SL} = 0$ . Pour l'interaction liquide-liquide, on est à la surface, on a donc  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0)$ . On trouve finalement comme précédemment  $P_L = P_v$  d'après l'équation (1.71).

Quelle est alors la force exercée sur le solide par le liquide ? Pour la calculer, nous devons utiliser l'équation (1.67) et spécifier le système du solide sur lequel les forces s'appliquent. Le choix naturel pour déterminer les contraintes à l'interface se tourne vers une colonne du solide, de surface  $A$ , de profondeur infinie [voir Figure 1.20(b)]. On doit alors spécifier les potentiels aux bords de ce volume, et les intégrations de ces potentiels nous donnent les forces tangentielles sur les bords verticaux, et normales sur l'interface liquide-solide d'après l'équation (1.67). À l'interface liquide-solide, les interactions nous donnent :  $\phi_{LL} =$



**FIGURE 1.20** (a) Répulsion aux interfaces dans le cas d'un liquide d'épaisseur macroscopique entre une phase vapeur et un substrat solide. La répulsion est continue et vaut  $P_v$  dans la phase vapeur, elle vaut donc  $P_v$  à l'interface liquide-vapeur. Par conservation du potentiel  $P_L$  qui vaut  $P_v$  dans ce cas, on détermine la répulsion à l'interface liquide-solide, qui vaut  $p_r = P_v - \Pi_{SL}(0)$ . (b) Schéma du calcul des forces dues au liquide agissant sur une colonne  $S$  de solide (en gris clair) d'après l'équation (1.67). Attention, ce schéma ne représente pas la distribution des forces. Les forces de contact du solide sur  $S$  ne sont pas représentées. La force totale vaut  $P_L = P_v$  dans ce cas.

$\Pi_{LL}(0)$  car on est à la surface d'un demi-espace infini de liquide, et  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(0)$  pour la même raison. Par conservation du potentiel (1.71), on a donc la répulsion  $p_r = P_L - \Pi_{SL}(0) = P_v - \Pi_{SL}(0)$ . De plus, par symétrie, on a  $\Pi_{SL}(0) = \Pi_{LS}(0)$  car les domaines d'intégration sont identiques. On obtient la composante normale à l'interface en intégrant seulement sur la face supérieure du système :

$$\mathbf{F}_{LS} = - \int dS \mathbf{e}_z (p_r + \phi_{LS}) , \quad (1.80)$$

$$= - P_v A \mathbf{e}_z . \quad (1.81)$$

On retrouve donc bien le fait que la force sur le solide est la pression hydrostatique  $P_v$  transmise par le liquide. Si l'on tient compte de la gravité, celle-ci doit être prise en compte dans la pression thermodynamique  $P_L$  définie par l'équilibre local des forces (1.71). On retrouve alors le fait que la force qui s'applique au solide est une force par unité de surface, une pression  $P$ , donnée par la loi de l'hydrostatique  $P = P_v + \rho gh$ , où  $h$  est la hauteur de la couche de liquide de densité  $\rho$ .

Le calcul des forces tangentielles n'a que peu d'intérêt ici, sauf à déterminer les contraintes dans le solide, car le solide doit appliquer en son sein l'équivalent d'une répulsion  $p_r$  qui doit être égale à la contrainte locale de sorte que localement il reste à l'équilibre et ne soit pas déformé. Les contraintes tangentielles à l'interface dues au liquide, dans le solide, sont en tout cas égales à  $\Pi_{LS}(h)$  à la distance  $h$  de l'interface (voir 1.20b). Nous reviendrons quoi qu'il en soit sur l'expression de ces forces tangentielles dans le solide dans le prochain chapitre.

Supposons maintenant que le solide est à la distance  $h$  de l'interface liquide-vapeur, et que  $h$  n'est pas suffisamment grand pour que les interactions solide-liquide soient négligeables à l'interface liquide-vapeur (voir Figure 1.21). Nous souhaitons toujours déterminer la valeur de la pression thermodynamique  $P_L$ , ce que nous pouvons aisément faire à l'interface liquide-vapeur. L'interaction liquide-solide reste simple :  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(h)$ . Pour l'interaction liquide-liquide, on doit opérer la construction détaillée à la Figure 1.22. On trouve alors  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)$ . La pression thermodynamique vaut donc, d'après (1.71), dans la couche :

$$\begin{aligned} P_L &= P_v + \Pi_{SL}(h) - \Pi_{LL}(h) , \\ &= P_v + \Pi(h) , \end{aligned} \quad (1.82)$$

en utilisant la définition de la pression de disjonction (1.73). Cela justifie d'autant plus le choix de la pression thermodynamique que nous avons utilisé.

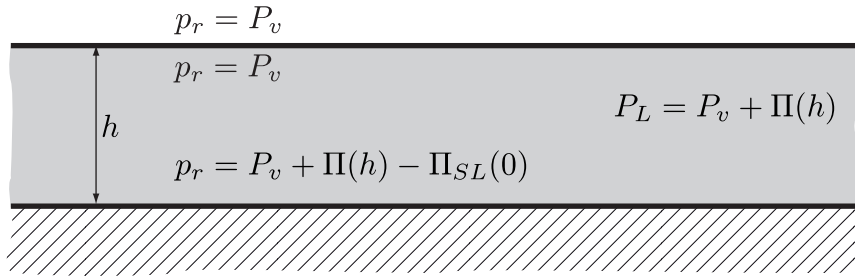


FIGURE 1.21 Répulsion aux interfaces dans le cas d'un liquide d'épaisseur macroscopique entre une phase vapeur et un substrat solide. La répulsion est continue et vaut  $P_v$  dans la phase vapeur, elle vaut donc  $P_v$  à l'interface liquide-vapeur. Par conservation du potentiel  $P_L$  qui vaut  $P_v$  dans ce cas, on détermine la répulsion à l'interface liquide-solide, qui vaut  $p_r = P_v - \Pi_{SL}(0)$ .

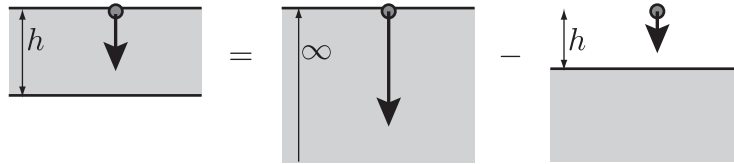


FIGURE 1.22 La densité d'énergie attractive  $\phi_{LL}$  à la surface d'un film d'épaisseur  $h$  peut être décomposée en deux contributions : la première est celle d'un demi-espace infini à laquelle on doit soustraire la deuxième contribution, celle d'un autre demi-espace infini, mais situé à la distance  $h$ . On trouve donc  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)$ .

De plus, c'est encore une fois dans ce cas cette pression thermodynamique  $P_L$  qui appuie sur la surface solide à l'interface liquide-solide. En effet, sur cette interface, on a toujours  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)$  le potentiel à la surface d'un film d'épaisseur  $h$  (Figure 1.22), et  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(0)$ . On trouve donc d'après (1.71) et (1.82) :  $p_r = P_v + \Pi_{SL}(h) - \Pi_{SL}(0)$ . Ainsi, en réalisant le même bilan que pour la Figure 1.20(b), on trouve la force normale à l'interface qui appuie sur le solide  $F_N/A = P_v + \Pi(h)$  par unité de surface. Notons que nous avons de nouveau utilisé la symétrie  $\Pi_{SL}(h) = \Pi_{LS}(h)$ . Enfin, on retrouve encore une fois ici le résultat classique.

Pourtant, à une interface liquide-solide, on ne peut pas généraliser le fait que la pression qui s'applique sur le solide est  $P_L$ . En effet, il y a plusieurs contre-exemples : d'une part en proximité d'une ligne de contact, comme nous le verrons au chapitre 2, la force normale n'est pas  $P_L$ . D'autre part pour des interfaces liquide-solide non planes, la force normale n'est pas non plus  $P_L$  (voir 1.5.4).

### En résumé

- Si l'interface liquide-vapeur est plane, la pression exercée par le liquide sur un solide plan est :
  - $P_v$  si le liquide possède une épaisseur très grande devant l'échelle moléculaire,
  - $P_v + \Pi(h)$  la pression de disjonction si l'épaisseur est comparable.

### 1.5.2 Force tangentielle de tension de surface

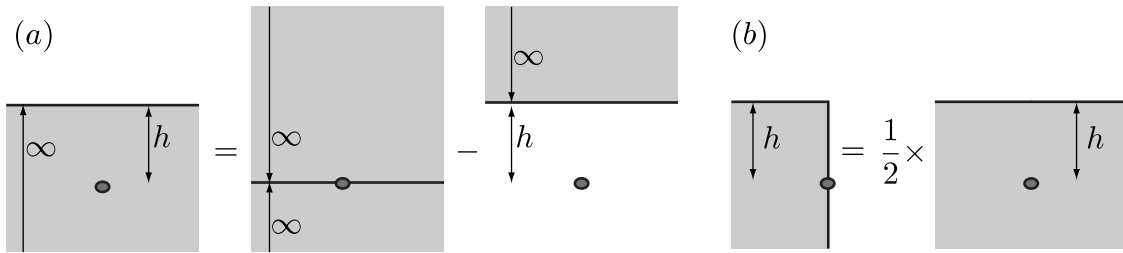
#### Interface liquide-vapeur

Examinons maintenant la force qu'exerce une moitié de demi-espace infini de liquide sur l'autre moitié, pour retrouver la force *tangentielle* de tension de surface. Il nous faut cette fois-ci déterminer la répulsion  $p_r$  dans toute la colonne de liquide, tout en ayant toujours  $P_L = P_v$  comme précédemment. À une distance  $h$  de la surface, le potentiel liquide-liquide s'écrit [la décomposition est donnée sur la Figure 1.23(a)] :  $\phi_{LL} = 2\Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)$ , et on a  $\phi_{SL} = 0$ . On en tire donc d'après l'équation (1.71) :

$$p_r(h) = P_v + \Pi_{LL}(h) - \Pi_{LL}(0) . \quad (1.83)$$

Ensuite, il faut déterminer le potentiel attractif créé par les domaines à l'extérieur du système sur lequel on souhaite étudier les forces. On l'a vu, les forces se calculent en connaissant le potentiel à la surface du système. Il s'agit donc ici de calculer le potentiel créé par un *quart* d'espace infini de liquide à sa surface. La décomposition est donnée sur la Figure 1.23(b), et on trouve :

$$\phi_{LL}(h) = \Pi_{LL}(0) - \frac{1}{2}\Pi_{LL}(h) . \quad (1.84)$$



**FIGURE 1.23** (a) La densité d'énergie attractive  $\phi_{LL}$  à l'intérieur d'un liquide à la distance  $h$  de l'interface vaut  $\phi_{LL} = 2\Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)$ . (b) La densité d'énergie attractive  $\phi_{LL}$  à la surface d'un quart d'espace à la distance  $h$  du coin vaut  $\phi_{LL} = \frac{1}{2}(2\Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h)) = \Pi_{LL}(0) - \frac{1}{2}\Pi_{LL}(h)$ .

La force est alors donnée par l'équation (1.69). Ici, seule la force horizontale nous intéresse, la surface sur laquelle on intègre les potentiels est donc la surface verticale, de profondeur  $W$ , de hauteur infinie. Elle s'écrit :

$$\begin{aligned} F_T &= - \int_{\partial\mathcal{L}} (p_r(h) + \phi_{LL}(h)) dA , \\ &= - W \int_0^\infty \left( P_v + \frac{1}{2}\Pi_{LL}(h) \right) dh . \end{aligned} \quad (1.85)$$

La distribution correspondante est représentée sur la Figure 1.24. Cette représentation confirme bien l'image que nous avons donnée à la sous-section 1.2.2. L'attraction dépend en effet moins (moitié moins en fait) de la distance à l'interface que la répulsion, ce qui donne bien lieu à une force supplémentaire par unité de longueur localisée à l'interface, et d'amplitude par unité de profondeur du contour :

$$-\frac{1}{2} \int_0^\infty \Pi_{LL}(h) dh = \gamma_{LV} , \quad (1.86)$$

d'après l'équation (1.74). Notons que nous ne nous intéressons pas aux forces verticales, qui se calculeraient sur l'interface liquide-vapeur et sur l'autre face au fond du liquide, et qui se compensent. On peut aussi contourner le problème des forces verticales en prolongeant le système dans la phase vapeur, de densité nulle. Ce que nous venons de calculer est donc bien la force totale qui s'exerce à la traversée de l'interface.



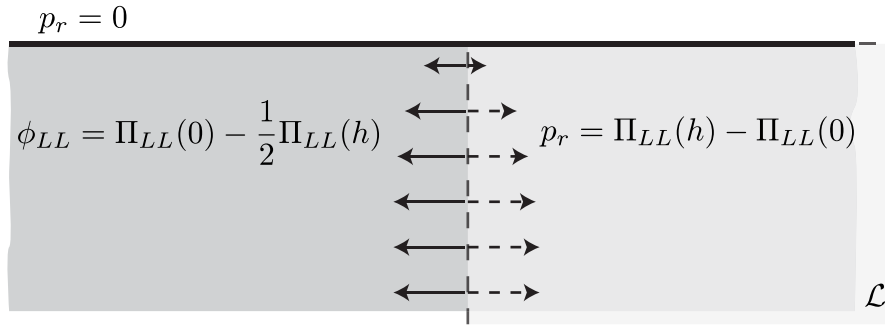


FIGURE 1.24 Calcul des forces tangentielles dues au liquide agissant sur un quart d'espace de liquide  $\mathcal{L}$  (en gris clair) d'après l'équation (1.69). Les forces de contact dues à la pression statique  $P_v$  ne sont pas représentées ( $P_v = 0$ ).

### Interface liquide-solide

Pour l'interface liquide-solide, on effectue le même calcul. Pour un point à la distance  $h$  de l'interface, la répulsion vaut comme précédemment par conservation du potentiel  $P_L = P_v$  :

$$p_r = P_v + \Pi_{LL}(h) - \Pi_{LL}(0) - \Pi_{SL}(h) = P_v - \Pi(h) - \Pi_{LL}(0) . \quad (1.87)$$

Les forces tangentielles à l'interface liquide-solide qui s'appliquent à un quart d'espace de liquide, de profondeur  $W$ , et de hauteur  $L$ , sont uniquement dues au liquide et aux forces de répulsion. En effet, comme on l'a vu, le potentiel liquide-solide ne possède de gradient dans l'équation (1.68) que selon la direction verticale, normale à l'interface, la projection de ce gradient dans la direction tangentielle est donc nulle. Les forces tangentielles se simplifient donc :

$$\begin{aligned} F^T &= - \int_{\partial\mathcal{L}} (p_r(h) + \phi_{LL}(h)) dA , \\ &= - W \int_0^\infty \left( P_v + \frac{1}{2}\Pi_{LL}(h) - \Pi_{SL}(h) \right) dh , \\ &= - WLP_v + W\gamma_{LV} - W(\gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}) , \end{aligned} \quad (1.88)$$

d'après les équations (1.74) et (1.75). On retrouve les deux contributions à l'interface liquide-solide que nous avons mises en lumière à la sous-section 1.2.3. La première provient de l'absence de liquide sur un demi-espace ce qui crée une force attractive  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur. La deuxième provient de l'attraction du solide, et pousse avec la force par unité de longueur  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ . Finalement, la force nette d'origine capillaire par unité de longueur sur le liquide à l'interface liquide-solide est une force tangentielle à l'interface, *répulsive*, et elle vaut  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ , ce qui est conforme à ce que nous avons qualitativement démontré sur la Figure 1.14.

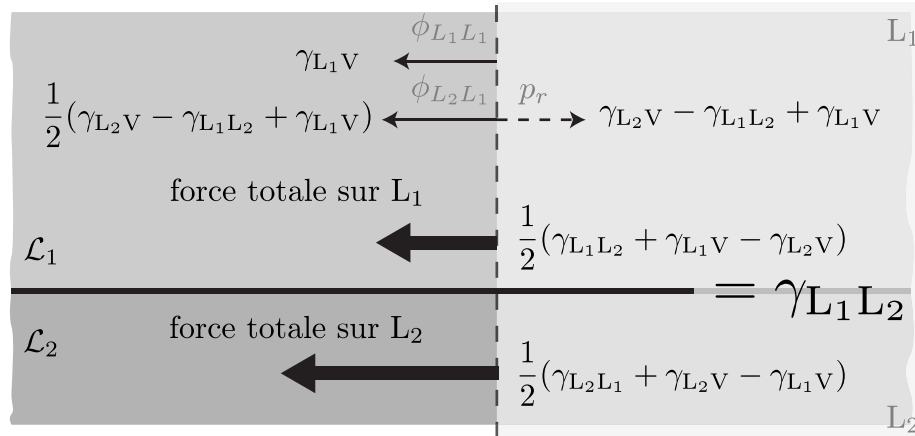
### Interface liquide-liquide

On peut généraliser ces résultats à l'interface liquide-liquide. On se donne alors deux liquides  $L_1$  et  $L_2$ , séparés par une interface plane. On sépare l'espace perpendiculairement à l'interface en deux espaces semi-infinis. Quelle est la force exercée par une moitié d'espace sur l'autre ? On s'attend à retrouver la force  $\gamma_{L_1L_2}$  puisque l'interface traverse perpendiculairement la surface de contrôle. Reprenons pour clarifier les étapes de calcul que nous avons déjà faites.

Tout d'abord, nous pouvons séparer le système en deux, du moment que nous ne calculons pas de forces internes. Il s'agit donc de calculer la force exercée par un demi-espace de  $L_1$  et  $L_2$  sur un quart d'espace de  $L_1$  pour commencer (voir Figure 1.25). La force totale par unité de longueur sur ce sous-système de  $L_1$

résulte de trois origines : (1) la force d'attraction du quart de  $L_1$  extérieur au système total, (2) la force d'attraction du quart de  $L_2$  extérieur au système total, (3) la force de répulsion sur la surface de contrôle. Nous avons déjà calculé la première (1), c'est la force attractive  $\gamma_{L_1V}$ . La troisième (3) est équivalente à ce que nous venons de calculer juste au-dessus à l'interface liquide-solide, car la pression résulte des mêmes interactions. Si l'on généralise ce résultat précédent, la force exercée par la surpression dans le liquide  $L_1$  générée par la présence de  $L_2$  est alors  $\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_1V}$ , qui *pousse* tangentiellement sur le sous-système. Jusqu'ici, on retrouve donc (1)+(3) la force tangentielle répulsive analogue au cas d'une interface liquide-solide :  $\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2}$ . Il faut enfin ajouter (2) la force tangentielle attractive exercée par le quart de liquide  $L_2$  à l'opposé du sous-système :  $-\int_0^\infty \phi_{L_2L_1}(h)dh$ . Or, le potentiel d'attraction est de la même façon que précédemment  $\phi_{L_2L_1}(h) = \frac{1}{2}\Pi_{L_2L_1}(h)$ . La force totale de cette contribution est donc une force *attractive* d'amplitude  $\frac{1}{2}(\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_1V})$ . Finalement, la contribution tangentielle totale (1)+(2)+(3) sur la partie de  $L_1$  du système total est une force *répulsive*  $\frac{1}{2}(\gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1L_2} - \gamma_{L_1V})$ , ce qui est négatif d'après la relation de Dupré équivalente, donc c'est en fait une force attractive d'amplitude opposée  $\frac{1}{2}(\gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_1V} - \gamma_{L_2V})$ , comme c'est noté sur la [figure](#).

Pour la deuxième partie du système à considérer, la situation est exactement symétrique, on en déduit donc que la force perçue est une force attractive de  $\frac{1}{2}(\gamma_{L_2L_1} + \gamma_{L_2V} - \gamma_{L_1V})$ . En sommant les deux contributions, on retrouve au final la force attractive  $\gamma_{L_1L_2}$ . On voit sur la figure que les deux forces, localisées chacune dans les quelques couches atomiques autour de l'interface, ne sont pas égales. Il ne faut pas en déduire la présence d'une contrainte de cisaillement car tout se passe en fait dans la même zone. Notre modèle a permis d'identifier six sources à ces contraintes qui contribuent à la force nette de tension de surface : deux de pression, et quatre sources attractives, croisées deux à deux entre les deux liquides.



**FIGURE 1.25** Calcul des forces tangentielles à travers une interface entre deux phases liquides  $\mathcal{L}_1$  et  $\mathcal{L}_2$ . Ce schéma ne représente pas la distribution réelle des forces mais leur origine microscopique. Les forces tangentielles agissent séparément sur le sous-système de  $\mathcal{L}_1$  noté  $L_1$  en haut à droite, et sur le sous-système de  $\mathcal{L}_2$  noté  $L_2$  en bas à droite. Sur le sous-système  $L_1$ , on identifie trois sources de contraintes tangentielles, de la part de  $\phi_{L_1L_1}$ ,  $\phi_{L_2L_1}$ , et  $p_r$ . La première source et la troisième source ont déjà été vues aux figures 1.12 et 1.14. La deuxième se calcule aisément. La contribution totale sur ce premier sous-système est au final une force attractive de  $\frac{1}{2}(\gamma_{L_1L_2} + \gamma_{L_1V} - \gamma_{L_2V})$ . La contribution sur le deuxième sous-système  $L_2$  en dessous s'en déduit par symétrie  $L_1|L_2$ . La contrainte tangentielle totale se réduit finalement à la force attractive  $\gamma_{L_1L_2}$ .

**En résumé**

- La force tangentielle exercée par un côté d'un liquide sur un autre à l'interface liquide-vapeur vaut  $\gamma_{LV}$ .
- La force tangentielle exercée par l'ensemble du solide sur un côté de liquide à l'interface liquide-solide vaut  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , ce qui correspond au travail d'adhésion, et ce qui *pousse* le liquide.  
En comptant l'action supplémentaire des interactions liquide-liquide exercée par l'autre côté du liquide, on trouve une force attractive totale de  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ .
- La force tangentielle exercée par la moitié gauche d'une interface liquide-liquide sur la moitié droite vaut bien  $\gamma_{L_1L_2}$ . Cela prend en compte à la fois les auto-interactions et les interactions croisées.

**1.5.3 Pression de Laplace**

Lorsque les interfaces sont courbées, les domaines d'intégration diffèrent, et les énergies ne sont plus les mêmes. Il s'agit de démontrer que l'énergie volumique d'interaction à la surface d'une interface de courbure  $\kappa$  est [45, 39] :

$$\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \gamma_{LV}\kappa . \quad (1.89)$$

Si  $\kappa > 0$ , l'interface est concave, le domaine d'intégration du liquide est donc plus grand, le potentiel est donc plus grand en valeur absolue. Le potentiel étant celui d'une énergie attractive, il est négatif, et on retrouve le signe négatif dans l'expression ci-dessus. Enfin, on peut noter que ceci représente le premier terme du développement géométrique de l'équation de l'interface. Le terme de pente ne peut pas intervenir par symétrie.

**Démonstration microscopique à deux dimensions**

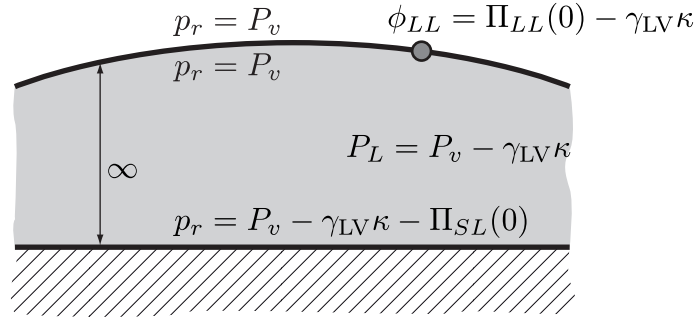
On se place à la surface d'un cylindre (invariant selon la direction transversale), de courbure  $\kappa > 0$  pour fixer les idées. On cherche à connaître le potentiel sur l'interface au point  $(0, 0)$ . L'interface est déterminée au premier ordre par l'équation  $h(x) = \frac{1}{2}\kappa x^2$ . On note  $\varphi_{LL}^{PL}(x, z)$  l'interaction entre le point  $(0, 0)$  et une ligne transversale à la coordonnée  $(x, z)$  :  $\varphi_{LL}^{PL}(x, z) = \rho_L^2 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{LL}(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) dy$ . Alors, l'interaction volumique s'écrit, en séparant la contribution d'un demi-espace, que l'on connaît déjà :

$$\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) + \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{h(x)} dz \varphi_{LL}^{PL}(x, z) . \quad (1.90)$$

On fait ensuite l'approximation que  $\varphi_{LL}^{PL}(x, z)$  est constant pour  $z \in [0; h(x)]$ , compte tenu de la longueur de variation de l'interaction ( $\varphi_{LL}^{PL}(r) \propto r^{-5}$ ) :

$$\begin{aligned} \phi_{LL} &\simeq \Pi_{LL}(0) + \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x) \varphi_{LL}^{PL}(x, 0) , \\ &\simeq \Pi_{LL}(0) + \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \varphi_{LL}^{PL}(x, 0) , \\ &\simeq \Pi_{LL}(0) - \gamma_{LV}\kappa . \end{aligned}$$

En effet, on a l'équivalent de l'équation de fermeture (1.74) pour le potentiel  $\phi^{PL}$  (voir Annexe D) :  $\gamma_{LV} = - \int_0^{\infty} r^2 \varphi^{PL}(r) dr$ .



**FIGURE 1.26** Répulsion  $p_r$  dans un film macroscopique de liquide, dont l'interface liquide-vapeur possède la courbure  $\kappa$  (négative sur ce schéma). Le potentiel attractif à la surface est  $\phi_{LL}$  et est donc moins négatif (attractif) que  $\Pi_{LL}(0)$ . Le potentiel thermodynamique  $P_L$  correspond lui à la pression de Laplace  $P_v - \gamma_{LV}\kappa$ . La surpression à l'intérieur de la goutte est bien positive dans ce cas.

### Démonstration macroscopique à deux dimensions

Soit une couche de liquide définie par  $z = h(x)$ , reposant sur un substrat solide en  $z = 0$ . L'énergie libre par unité de longueur s'écrit :

$$F[h, h'] = \int \Gamma(h, h', x) dx, \quad (1.91)$$

$$\Gamma(h, h', x) = \gamma_{LV}\sqrt{1 + h'^2} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (1.92)$$

L'énergie d'interaction  $\phi$  s'écrit à une constante près comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie par rapport à l'interface :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\delta F[h, h']}{\delta h(x)}, \\ &= \frac{\partial \Gamma}{\partial h} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \Gamma}{\partial h'}, \\ &= -\gamma_{LV} \frac{h''(x)}{(1 + h'^2)^{3/2}}, \\ &= -\gamma_{LV}\kappa(x). \end{aligned} \quad (1.93)$$

### Force

On considère une couche de liquide, dont l'interface avec la vapeur possède la courbure  $\kappa$ , reposant sur un substrat solide plan. Comme précédemment, nous devons déterminer la pression thermodynamique dans le liquide. À l'interface liquide-vapeur, on a  $p_r = P_v$ ,  $\phi_{SL} = 0$  si le solide est suffisamment loin, et enfin  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \gamma_{LV}\kappa$  (voir Figure 1.26). On trouve donc, d'après l'équation (1.71) :

$$P_L = P_v - \gamma_{LV}\kappa. \quad (1.94)$$

On reconnaît bien la pression de Laplace usuelle. Comme pour la pression de disjonction, la pression de Laplace résulte d'un effet géométrique du domaine de liquide qui agit sur les molécules. Enfin, cette pression thermodynamique est bien celle qui appuie sur l'interface plane liquide-solide, comme on l'a vu précédemment à la sous-section 1.5.1.

#### 1.5.4 Pression de Laplace à l'interface liquide-solide

De la même façon, nous pouvons calculer les forces exercées par un liquide sur un solide courbé. On étudie donc le cas d'une couche de liquide, dont l'interface liquide-vapeur est plane, et dont l'interface liquide-

solide possède une courbure  $\kappa$ . Si  $\kappa$  est négatif, le solide est convexe, et le liquide est concave. À la traversée de l'interface liquide-vapeur plan, on détermine comme précédemment le potentiel thermodynamique :  $P_L = P_v$ . À l'interface liquide-solide, le liquide possède une courbure  $-\kappa$ , donc le potentiel d'attraction liquide-liquide vaut  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) + \gamma_{LV}\kappa$  d'après l'équation (1.89) (si  $\kappa < 0$ , le domaine liquide est plus grand donc  $\phi_{LL}$  est plus négatif). De la même façon, le potentiel d'attraction du solide sur le liquide vaut :

$$\phi_{SL} = \Pi_{SL}(0) - \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} \kappa , \quad (1.95)$$

par analogie avec le potentiel liquide-liquide. En effet, d'après les équations (1.74) et (1.76), c'est bien le facteur  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)/2$  qui intervient cette fois ci en facteur de la courbure  $\kappa$ . On en déduit alors la répulsion à l'interface liquide-solide par conservation de  $P_L$  :

$$p_r = P_v + \gamma_{LV} \frac{\cos \theta_Y - 1}{2} \kappa - \Pi_{SL}(0) . \quad (1.96)$$

Ensuite, pour déterminer les forces à l'interface, il nous faut aussi connaître le potentiel liquide-solide (du liquide sur le solide), qui n'est plus égal au potentiel solide-liquide car les domaines d'intégration ne sont plus identiques, mais la symétrie ( $\kappa \rightarrow -\kappa$ ) permet tout de même de le déduire très simplement de (1.95) :

$$\phi_{LS} = \Pi_{LS}(0) + \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} \kappa . \quad (1.97)$$

Et on a toujours  $\Pi_{SL}(0) = \Pi_{LS}(0)$ . Il nous faut enfin spécifier la valeur du potentiel liquide-solide à l'intérieur du solide, à une distance  $h$  sous la surface. Nous faisons l'hypothèse que les effets géométriques se séparent, c'est-à-dire que l'effet de courbure se ressent principalement à la surface et que la dépendance en  $h$  est la même que dans un demi-espace infini de solide. On s'attend donc à ce que le comportement dans le solide ne soit pas perturbé par la géométrie de l'interface, sauf pour sa valeur en zéro déjà donnée à l'équation (1.97) :

$$\phi_{LS}(h) = \Pi_{LS}(h) \quad \text{pour } h > 0 , \quad (1.98)$$

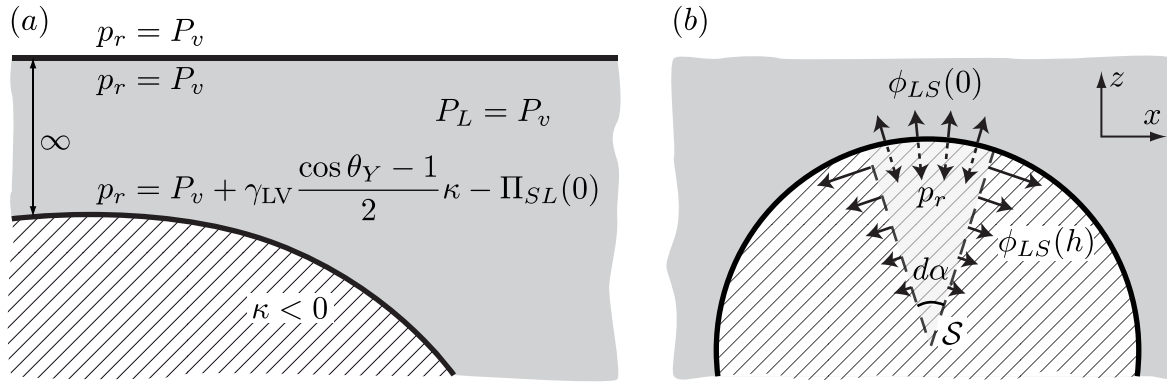
$$\phi_{LS}(0) = \Pi_{LS}(0) + \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} \kappa . \quad (1.99)$$

Cette hypothèse est probablement un peu forte, il suffit en fait que les intégrales de  $\Pi_{LS}$  et de  $\phi_{LS}$  soient égales, pour mener au résultat suivant.

Il faut ensuite spécifier le sous-système dans le solide sur lequel nous allons exprimer les forces dues au liquide. Nous choisissons une portion  $\mathcal{S}$  du solide qui s'appuie sur l'interface liquide-solide de courbure  $\kappa$  comme indiqué sur la Figure 1.27, et qui présente au liquide une surface  $dA$  infinitésimale. Comme à la section précédente, pour simplifier les calculs géométriques, nous supposons l'invariance dans une direction de l'espace, c'est-à-dire que le solide possède une profondeur  $W$ . Les échelles représentées sur cette figure sont volontairement disproportionnées, la courbure  $\kappa$  est *a priori* faible. L'angle de cette portion vaut donc  $d\alpha = \kappa dA/W \ll 1$ . Sur cette portion  $\mathcal{S}$ , d'après l'équation (1.67), les forces dues au liquide se calculent aux bords  $\partial\mathcal{S}$  du volume aux actions de  $p_r$  à l'interface liquide-solide, et de  $\phi_{LS}$  sur tout  $\partial\mathcal{S}$ .

On souhaite connaître la pression nette exercée par le liquide, donc on projette les forces dans la direction normale à l'interface, notée  $z$  sur la figure. L'intégration sur le contour est séparée en deux contributions, la première de la part de l'interface liquide-solide, la seconde de la part des côtés du sous-système, et s'écrit en particulier d'après l'équation (1.76) :

$$\begin{aligned} F^N &= - (p_r + \phi_{LS}(0)) \cos(d\alpha) dA + 2 \int_0^\infty W dh \sin\left(\frac{d\alpha}{2}\right) \phi_{LS}(h) , \\ &= - dA (P_v + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \kappa) + \kappa dA \int_0^\infty \Pi_{LS}(h) dh , \\ &= - dA (P_v + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \kappa - \gamma_{LV} \kappa (1 + \cos \theta_Y)) , \\ &= - dA (P_v - \gamma_{LV} \kappa) . \end{aligned} \quad (1.100)$$



**FIGURE 1.27** (a) Répulsion  $p_r$  dans un film macroscopique de liquide, dont l'interface liquide-vapeur est plane et l'interface liquide-solide possède une courbure  $\kappa$ , négative sur ce schéma. Le potentiel thermodynamique est  $P_L = P_v$ , la pression de la vapeur à l'interface liquide-vapeur. La répulsion à l'interface liquide-solide est déterminée par la valeur des potentiels attractifs sur cette interface (voir le texte). (b) Détail du calcul des forces dues au liquide agissant sur une portion  $S$  du solide courbé (les proportions ne sont pas réalistes car la courbure est censée être faible), d'angle  $d\alpha$ , d'après l'équation (1.67), non représentative de leur distribution à l'intérieur du solide. La répulsion  $p_r$  est donnée en (a), et le potentiel attractif est donné par (1.98) et (1.98). Les forces de contact du solide sur  $S$  ne sont pas représentées. La force normale totale est donnée à l'équation (1.100).

On note que pour la contribution des côtés du sous-système, l'intégration a été prolongée jusqu'à l'infini, car la courbure est supposée faible. Pour résumer, si le solide est convexe (une sphère par exemple), c'est-à-dire pour  $\kappa < 0$  selon nos conventions, alors le liquide appuie sur le solide : la pression de Laplace  $\gamma_{LV}\kappa$  s'ajoute à la pression statique  $P_v$ , le solide subit une pression *plus* forte. Par exemple, si on a une sphère solide à l'intérieur d'une goutte sphérique de liquide, la pression de Laplace doit être comptée deux fois positivement pour déterminer la pression sur le solide. De façon surprenante, les tensions de surface solide-vapeur et solide-liquide (ou l'angle d'Young  $\theta_Y$ ) n'interviennent plus dans cette expression. Enfin, contrairement aux cas précédents, ce n'est pas la pression thermodynamique  $P_L = P_v$  qui appuie sur l'interface liquide-solide.

### En résumé

- La force exercée par un liquide dont l'interface possède la courbure  $\kappa$  ( $\kappa > 0$  si le liquide est convexe) sur un solide plan vaut  $P_v + \gamma_{LV}\kappa$ .
- La force exercée par un liquide dont l'interface est plan, sur un solide dont l'interface possède la courbure  $\kappa$  ( $\kappa > 0$  si le solide est convexe), vaut  $P_v + \gamma_{LV}\kappa$ .

## 1.6 Potentiels intermoléculaires

Avant de passer à l'étude des contraintes dans le liquide au voisinage des lignes de contact au [chapitre 2](#), nous devons examiner les potentiels intermoléculaires. Notamment, dans le but de calculer numériquement les contraintes sur des géométries plus compliquées, nous allons devoir faire un choix de potentiel, et donc de fonction de corrélation de paire. En effet, jusqu'ici les raisonnements ne dépendent pas du potentiel, seules les propriétés intégrales (1.74) et (1.75) sont importantes. Rappelons que le potentiel  $\phi_{\alpha\beta}(r)$  représente la partie attractive des interactions intermoléculaires, pondérée par la fonction de corrélation de paire  $g_r(r)$ .

### 1.6.1 Fonctions de corrélation de paire

Nous l'avons vu, la fonction de corrélation de paire  $g(r)$  représente l'environnement d'une molécule. Elle mesure la probabilité de trouver une molécule à la distance  $r$  d'une autre. Elle doit donc être nulle en  $r = 0$ , et valoir un pour  $r \gg \sigma$ , où  $\sigma$  est la distance typique entre les molécules. Elle doit de plus pour les liquides avoir un maximum au voisinage de  $r = \sigma$ , rayon pour lequel, un liquide étant compact, il y a une grande probabilité de trouver une autre molécule. Si le milieu est dense, de plus, il doit y avoir une structure à l'échelle moléculaire, et donc on peut aussi s'attendre à voir quelques oscillations après ce maximum, lorsque la fonction tend vers un, ce qui ne sera pas le cas pour des gaz peu dilués (il est très peu probable de trouver à la fois une molécule en  $r = a$  et une autre en  $r = 2\sigma$ ). Un exemple typique de fonction de corrélation de paire est présenté sur la Figure 1.28, et peut par exemple être mesuré à partir des facteurs de structure, présenté sur la Figure 1.17.

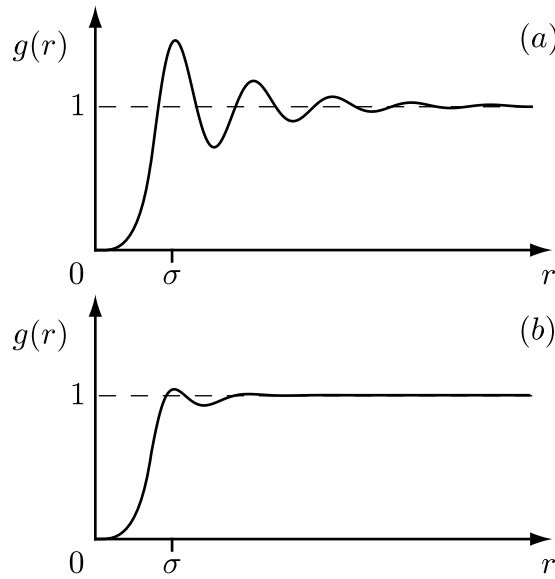


FIGURE 1.28 Fonction de corrélation de paire à deux particules typique (a) pour un liquide de forte densité (b) pour un gaz de faible densité.

#### Facteur de Boltzmann

Nous allons tout d'abord nous placer dans le cas d'un milieu dilué. On suppose que les positions des particules sont indépendantes les unes des autres. Dans ce cas, la fonction de corrélation de paire est proportionnelle au facteur de Boltzmann. La fonction de corrélation de paire d'un milieu dilué est donc en général approchée par [37] :

$$g(r) = \exp \left[ -\frac{\varphi(r)}{k_B T} \right], \quad (1.101)$$

où  $\varphi(r)$  représente l'attraction entre les molécules, de type Van der Waals,  $k$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  la température, et ce qui possède la bonne constante de proportionnalité puisque le potentiel attractif va à zéro lorsque  $r \rightarrow \infty$ . Elle décrit donc bien les fonctions de paire représentées sur la Figure 1.28(b).

C'est-à-partir de cette expression notamment que l'on peut retrouver l'équation d'état de Van der Waals (1.26), dans le cas particulier ici d'interactions attractives de Van der Waals en  $1/r^6$ . En effet, on peut d'autre part démontrer cette équation d'état dans un cadre plus large (le développement du viriel) pour tout potentiel d'interaction  $\varphi(r)$ , ce que nous ne ferons pas ici. On part de l'expression de l'énergie libre (1.57) de notre modèle de DFT simplifiée, qui décompose l'énergie libre entre une partie idéale de répulsion, qui est

celle d'un gaz parfait, et une partie attractive de perturbation, dans l'hypothèse des interfaces infiniment fines :

$$F = F^{GP} + \rho^2 V \int_0^\infty dr 4\pi r^2 g(r) \varphi(r) , \quad (1.102)$$

où on a supposé que le liquide est invariant, ce qui a permis d'intégrer une fois sur le volume  $V = N\rho$ , et où  $N$  est le nombre de particules du fluide. Si  $\varphi(r) \propto 1/r^6$ , alors  $d\varphi/dr = -6\varphi/r$ , ce qui nous permet d'introduire le coefficient du viriel  $r d\varphi/dr$  dans l'expression de l'énergie libre :

$$F = F^{GP} - \frac{2\pi}{3} \rho N \int_0^\infty dr r^3 g(r) \frac{d\varphi}{dr} . \quad (1.103)$$

Alors, en utilisant la forme de la fonction de corrélation de paire (1.101), qui s'écrit formellement  $g(\varphi(r))$  et qui est telle que  $dg/d\varphi = k_B T g$ , on peut écrire que  $g(\varphi) d\varphi/dr = -k_B T d[g(r) - 1]/dr$  et intégrer par parties :

$$F = F^{GP} + \frac{2\pi}{3} \rho N k_B T \int_0^\infty dr r^3 \frac{d}{dr} (g(r) - 1) , \quad (1.104)$$

$$= F^{GP} + \frac{2\pi}{3} \rho N k_B T \left[ r^3 (g(r) - 1) \Big|_0^\infty - 3 \int_0^\infty dr r^2 [g(r) - 1] \right] , \quad (1.105)$$

$$= F^{GP} - 2\pi \rho N k_B T \int_0^\infty dr r^2 [g(r) - 1] . \quad (1.106)$$

À ce stade, on retrouve le formalisme habituel du développement du viriel. Pour calculer l'intégrale, on la sépare en deux domaines : pour  $r > \sigma$ ,  $g(r) - 1 \approx -\varphi(r)/k_B T$ , et pour  $r < \sigma$ ,  $g(r) - 1 \approx -1$ . On obtient donc :

$$F = F^{GP} + 2\pi \rho N k_B T \left[ \frac{\sigma^3}{3} + \frac{1}{k_B T} \int_\sigma^\infty dr r^2 \varphi(r) \right] , \quad (1.107)$$

que l'on met sous la forme :

$$F = F^{GP} + B(T) \rho N k_B T , \quad (1.108)$$

$$\text{avec } B(T) = b - \frac{a}{k_B T} \quad \text{et} \quad a = -2\pi \int_\sigma^\infty dr r^2 \varphi(r) \quad \text{et} \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3} . \quad (1.109)$$

Le terme de correction  $B(T)$  est couramment appelé second coefficient du viriel, et les coefficients  $a$  et  $b$  sont les coefficients de l'équation de Van der Waals :  $b$  représente un volume moléculaire, et  $a$  est une pression d'attraction intermoléculaire. On retrouve finalement cette équation d'état en dérivant l'énergie libre par rapport au volume  $V = N/\rho = Nv$ , supposé très grand devant  $b$  et en connaissant par ailleurs la pression du gaz parfait  $P^{GP} = k_B T/v$ , où  $v$  est le volume moléculaire :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \approx \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (1.110)$$

Pour finir, le modèle de DFT simplifié permet donc de retrouver l'équation d'état des fluides, mais cette équation ne permet pas en général de décrire correctement les fluides, bien qu'elle contienne les ingrédients nécessaires. La fonction de corrélation de paire de type Boltzmann est donc bien plus adaptée au gaz qu'aux liquides, mais elle est une première approximation en général suffisante pour décrire la plupart de la phénoménologie des liquides. Toutefois, dans la suite, nous irons plutôt vers une simplification de cette fonction.



### Modèle de sphères dures

Pour les liquides, il n'existe pas de fonction de corrélation analytique simple. Une stratégie par exemple, qui ne capture pourtant pas les fluctuations de densité, consiste à utiliser des fonctions dépendant notamment du facteur de Boltzmann et à prolonger le développement du viriel en densité pour permettre de décrire les phases plus denses [22, 49]. Historiquement, une approximation très simple de la fonction de corrélation consiste à prendre un modèle de sphères dures. On définit la fonction de corrélation correspondante de la façon suivante :

$$\begin{aligned} g(r) &= 1 \quad \text{pour } r > \sigma_H, \\ &= 0 \quad \text{pour } r < \sigma_H. \end{aligned} \quad (1.111)$$

Le potentiel d'interaction qui intervient dans le calcul de l'énergie libre (1.57), et en prenant une attraction de Van der Waals, devient donc :

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= -\frac{c_H}{r^6} \quad \text{pour } r > \sigma_H, \\ &= 0 \quad \text{pour } r < \sigma_H, \end{aligned} \quad (1.112)$$

où  $c_H$  représente l'amplitude de l'interaction entre molécules. Ce potentiel permet de définir la constante de Hamaker pour un matériau de densité  $\rho$  [23] :

$$H = \pi^2 \rho^2 c_H^2. \quad (1.113)$$

Pour ce potentiel, on peut alors calculer les différentes interactions introduites précédemment à la [section 1.4](#), notamment la pression  $\Pi_{LL}(h)$  pour un liquide définie à l'équation (1.72) :

$$\begin{aligned} \Pi_{LL}^H(h) &= -\frac{H}{6\pi h^3} \quad \text{pour } h > \sigma_H, \\ &= 0 \quad \text{pour } h < \sigma_H. \end{aligned} \quad (1.114)$$

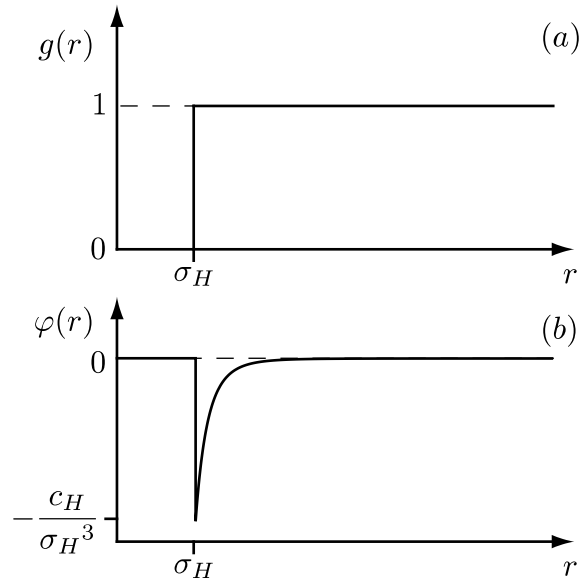


FIGURE 1.29 Fonction de corrélation de paire simplifiée du potentiel de sphères dures. (b) Potentiel intermoléculaire effectif.

On peut ensuite relier la tension de surface à la constante de Hamaker [50] grâce à la propriété de fermeture (1.74) :

$$\gamma_{LV} = \frac{\pi c_{LL} \rho_L^2}{24 \sigma_H^2} = \frac{H}{24 \pi \sigma_H^2} . \quad (1.115)$$

De la même façon, on peut calculer les interactions entre différents volumes, notamment entre des cylindres. C'est selon ce modèle que l'on peut interpréter des expériences fines de mesures de forces entre différents volumes de solides et de liquides, et comparer aux mesures de tensions de surface [23]. Historiquement, ce modèle a donc constitué la première tentative élaborée d'étude microscopique de la tension de surface au XX<sup>e</sup> siècle puisqu'il a permis de relier la tension de surface à une quantité microscopique [50], et d'en faire une étude expérimentale. Le modèle ressemble fortement au modèle de Laplace, mais notre modèle de DFT simplifiée permet d'en expliciter la validité et de l'étendre, alors que par exemple Navascués en 1979 considère le modèle d'Hamaker comme « semi-empirique ».

### Fonction de corrélation numérique

Nous souhaitons dans les chapitres suivants calculer les contraintes dans le liquide et dans le solide créées par des volumes donnés de liquide et de solide à l'équilibre. Il s'agit donc, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, de déterminer les pressions répulsives et potentiels attractifs aux voisinages des interfaces. Il faut donc se donner une fonction de corrélation de paire. Toutefois, dans l'objectif de simplifier les calculs et être capable de réaliser des calculs numériques dans un temps raisonnable, nous allons devoir choisir une fonction simple, analytique, dont le comportement est raisonnable. Enfin, plutôt que de se donner une fonction de corrélation, il est plus utile de décrire directement le potentiel d'interaction déjà pondéré par cette fonction. Dans la suite, à chaque fois que nous ferons des calculs numériques d'interfaces dans le cadre de la DFT simplifiée, nous utiliserons alors le potentiel suivant, régularisé sur une taille moléculaire  $\sigma_D$ , et représenté sur la Figure 1.30 :

$$\varphi(r) = \frac{-c}{(\sigma_D^2 + r^2)^3} . \quad (1.116)$$

Ce potentiel décrit une attraction pour  $r \gg \sigma_D$  de type Van der Waals, en  $1/r^6$ . Pour  $r \approx \sigma_D$ , il est régularisé de façon isotrope par une fonction de paire, certes inconnue, mais dont la fonction de test présentée ici donne une idée du comportement.  $\sigma_D$  représente donc la taille effective sur laquelle la répulsion intervient.  $c$  représente l'amplitude de l'interaction, et sera donc remplacé par  $c_{LL}$  ou  $c_{LS}$  selon que l'on considère les interactions liquide-liquide ou liquide-solide. Nous avons choisi ce potentiel pour des raisons de confort mathématique. Les résultats macroscopiques ne dépendent pas en fin de compte du détail de cette régularisation, mais seulement du paramètre  $\sigma_D$ . Ce potentiel nous permet alors de calculer les interactions pour tous volumes liquide  $\mathcal{L}$  et solide  $\mathcal{S}$  donnés.

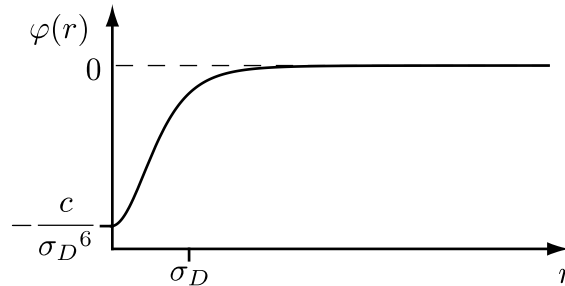


FIGURE 1.30 Potentiel d'interaction régularisé par la fonction de corrélation de paire, utilisé dans les calculs numériques, et décrit à l'équation (1.116).

Le détail des contraintes pour  $r \approx \sigma_D$  ne doit donc pas être tenu pour rigoureux car il dépend de la fonction de paire que nous avons choisie. Les résultats présentés ci-dessous tiennent donc plus lieu d'une illus-

tration des contraintes, que de leur répartition exacte. Toutefois, les propriétés intégrales de ces contraintes, c'est-à-dire les propriétés macroscopiques, ne dépendent plus de ce choix comme nous allons le voir.

### 1.6.2 Calcul des contraintes au voisinage des interfaces pour un potentiel ad hoc

D'après l'équation (1.72), on peut calculer analytiquement la pression  $\Pi_{\alpha\beta}(h)$  pour le potentiel (1.116) choisi, entre un point de  $\beta$  à la distance  $h$  d'un demi-espace infini de la phase  $\alpha$  ( $\alpha$  et  $\beta$  représentent le liquide  $L$  ou le solide  $S$ ) :

$$\Pi_{\alpha\beta}(h) = 2\pi\rho_\alpha\rho_\beta \int_h^\infty dr r^2 \left(1 - \frac{h}{r}\right) \varphi_{\alpha\beta}(r), \quad (1.117)$$

$$= -\frac{\pi\rho_\alpha\rho_\beta c_{\alpha\beta}}{4\sigma_D^2} \left[ \frac{1}{\sigma_D} \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma_D} \right) - \frac{h}{\sigma_D^2 + h^2} \right]. \quad (1.118)$$

En fonction de l'interaction ( $LL$  ou  $SL$ ) on exprime alors les contraintes intégrales (1.74) et (1.75) :

$$2\gamma_{LV} = -\int_0^\infty \Pi_{LL}(h)dh = \frac{\pi c_{LL}\rho_L^2}{4\sigma_D^2}, \quad (1.119)$$

$$\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y) = -\int_0^\infty \Pi_{LS}(h)dh = \frac{\pi c_{LS}\rho_L\rho_S}{4\sigma_D^2}. \quad (1.120)$$

#### Interface liquide-vapeur

On souhaite illustrer les contraintes décrites aux figures 1.12 et 1.25. La répulsion au sein du liquide est donnée par (1.83), car l'attraction locale la compense exactement :

$$p_r(h) = P_v + \frac{2\gamma_{LV}}{\sigma_D} \left[ \frac{\pi}{2} - \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma_D} \right) + \frac{h/\sigma_D}{1 + (h/\sigma_D)^2} \right]. \quad (1.121)$$

Elles est représentée sur la Figure 1.31 en pointillés. Pour représenter les contraintes d'un quart d'espace infini de liquide sur un autre, on représente l'attraction correspondante  $\phi_{LL}(h)$  donnée par (1.84) :

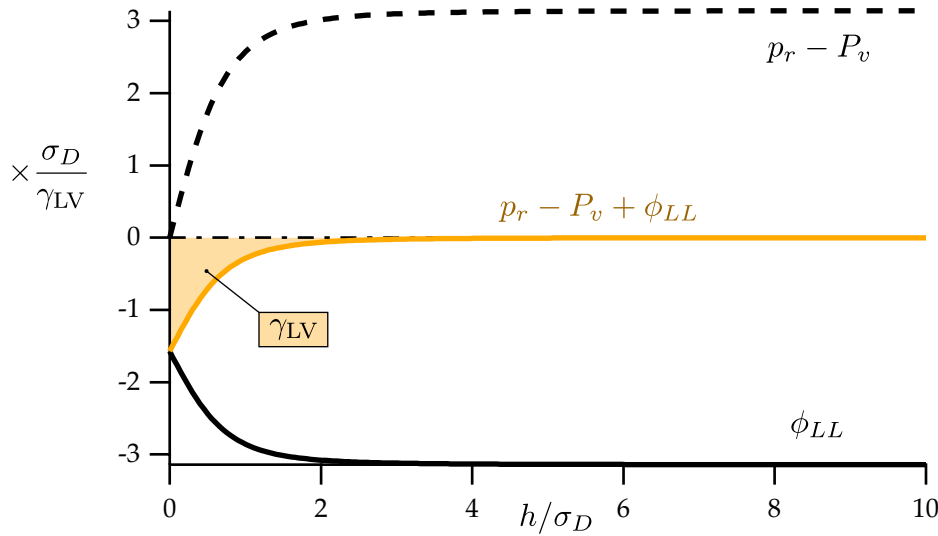
$$\phi_{LL}(h) = \frac{\gamma_{LV}}{\sigma_D} \left[ \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma_D} \right) - \pi - \frac{h/\sigma_D}{1 + (h/\sigma_D)^2} \right], \quad (1.122)$$

qui est représentée en noir sur la Figure 1.31. La somme des deux nous donne la contrainte tangentielle sur un quart d'espace de liquide en fonction de la distance  $h$  à l'interface, comme nous l'avons vu à la sous-section 1.5.2. Enfin, l'intégrale de cette somme nous redonne bien la tension de surface  $\gamma_{LV}$ .

Si nous choisissons le modèle de Hamaker présenté plus haut, la distribution est qualitativement identique mais quantitativement légèrement différente, avec notamment des profils qui possèdent des ruptures de pente, mais les propriétés macroscopiques sont exactement équivalentes par construction (voir l'article de Snoeijer *et al.* [46] qui utilise explicitement ce modèle). De la même façon, une fonction de paire qui irait à 0 en  $r = 0$  serait un meilleur choix, mais ne modifierait pas les propriétés macroscopiques de notre modèle. Le choix de ce potentiel est donc au final purement pragmatique, il permet de calculer rapidement les contraintes. Le détail exact des contraintes qu'il révèle n'est donc pas à prendre au pied de la lettre, mais comme une illustration qualitative possédant les bonnes propriétés.

#### Interface liquide-solide

De la même façon, on peut illustrer les pressions au voisinage de l'interface liquide-solide, comme sur la figure 1.14. On prend par exemple  $\theta_Y = \pi/3$ , ce qui nous détermine le rapport entre les potentiels attractifs liquide-liquide et liquide-solide. On trouve comme précédemment d'après l'équation (1.87) la pression



**FIGURE 1.31** Contraintes dans le liquide en fonction de la distance  $h$  à une interface pour le potentiel donné par (1.116). En pointillés, on observe l'augmentation de la répulsion dans le liquide par rapport à  $P_v$  la pression dans la phase vapeur, qui sature à sa valeur « bulk », égale à  $\pi\sigma_D/\gamma_{LV}$ . En trait plein noir, le potentiel attractif (négatif) créé par un quart d'espace de liquide. En trait plein orange, la somme des deux, qui reste négative, et s'annule dès que  $h$  est de l'ordre de quelques tailles moléculaires  $\sigma_D$ . L'intégrale de cette somme nous donne la tension de surface  $\gamma_{LV}$ , qui est négative et donc représente bien une attraction localisée dans quelques couches moléculaires sous la surface. Ici, la surface jaune est bien égale à un.

répulsive à une distance  $h$  de l'interface :

$$p_r(h) = P_v + \frac{\gamma_{LV}}{\sigma_D} \left[ (\cos \theta_Y - 1) \left[ \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma_D} \right) - \frac{h/\sigma_D}{1 + (h/\sigma_D)^2} \right] + \pi \right]. \quad (1.123)$$

Nous pouvons séparer dans la répulsion l'effet dû à l'absence de liquide, et l'effet dû à la présence du solide. Si on met de côté l'attraction du liquide, dont l'effet est identique à celui qui intervient à l'interface liquide-vapeur, il reste la répulsion qui provient de la présence du solide :

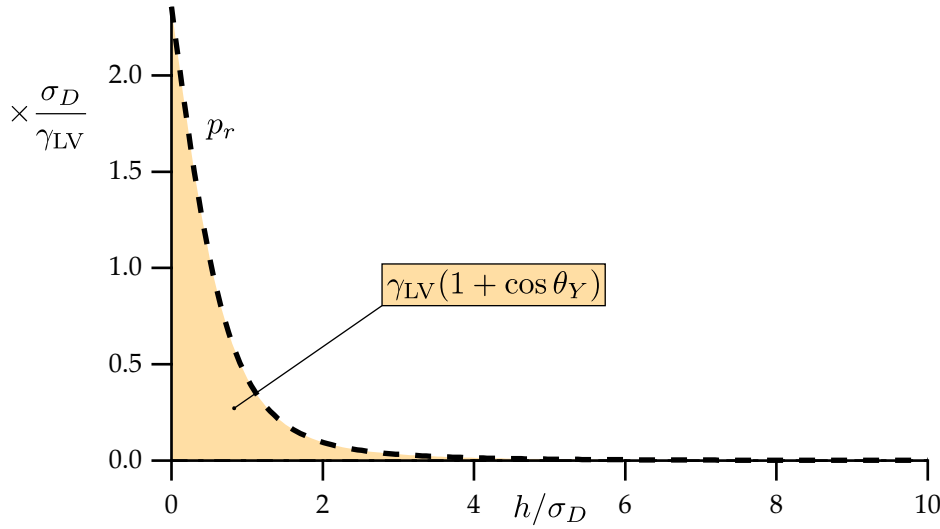
$$p_r(h) = \frac{\gamma_{LV}}{\sigma_D} (1 + \cos \theta_Y) \left[ \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma_D} \right) - \frac{h/\sigma_D}{1 + (h/\sigma_D)^2} \right], \quad (1.124)$$

en ayant soustrait (1.121) à (1.123).

Les contraintes tangentielles au dessus de l'interface dues à la présence du solide, sont uniquement dues à la répulsion car, comme nous l'avons vu à la sous-section 1.5.2, le solide semi-infini n'exerce pas de force tangentielle par symétrie. Les contraintes sont alors représentées à la Figure 1.32. L'intégrale de cette contrainte est en effet égale à  $+\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ , et représente toujours une pression supplémentaire quelque soit  $\theta_Y$ . Pour trouver la contrainte totale, on doit ajouter l'attraction  $-\gamma_{LV}$ , que nous avons calculée ci-dessus. La contrainte tangentielle *totale* est donc répulsive si  $\theta_Y < 90^\circ$ , attractive sinon. On observe une différence quantitative à laquelle nous nous attendions par rapport aux simulations de dynamique moléculaire présentées à la Figure 1.13. En effet, les contraintes tangentielles à l'interface liquide-solide présentées ici dans le cadre du modèle de DFT simplifiée ne présentent pas d'oscillations dues aux phénomènes de stratification. Ce phénomène est en fait pris en compte de façon autocohérente dans la définition de la tension de surface  $\gamma_{SL}$ , qui correspond à l'intégrale du profil des contraintes, quel que soit ce profil.

### 1.6.3 Longueurs de régularisation du potentiel

La longueur  $\sigma$  représente une taille moléculaire, sur laquelle la fonction de paire évolue. Nous souhaitons ici comparer cette longueur,  $\sigma_D$  dans le cadre du potentiel de test (1.116) choisi, à d'autres modèles. Nous



**FIGURE 1.32** Contraintes dans le liquide dues au solide en fonction de la distance  $h$  à l'interface solide-liquide pour le potentiel donné par (1.116), pour  $\theta_Y = \pi/3$ . Seul l'effet de la présence du solide est représenté, l'effet du liquide a été traité sur la figure 1.31. En pointillés, on observe l'augmentation de la répulsion à l'approche du solide en  $h = 0$  due à l'attraction du solide. Le solide n'exerce pas de contrainte tangentielle, donc l'intégrale de cette somme nous donne la force totale par unité de longueur  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ . Cette contrainte est positive, et représente une répulsion d'un quart d'espace de liquide sur l'autre, localisée sur quelques distances moléculaires  $a$ . Ici, la surface jaune est bien égale à  $1 + \cos \theta_Y = 1,5$ .

pouvons notamment étudier la constante de Hamaker qui a été beaucoup étudiée expérimentalement [23], ou encore ce que nous donnent des simulations de dynamique moléculaire.

#### Valeur expérimentale de la constante de Hamaker

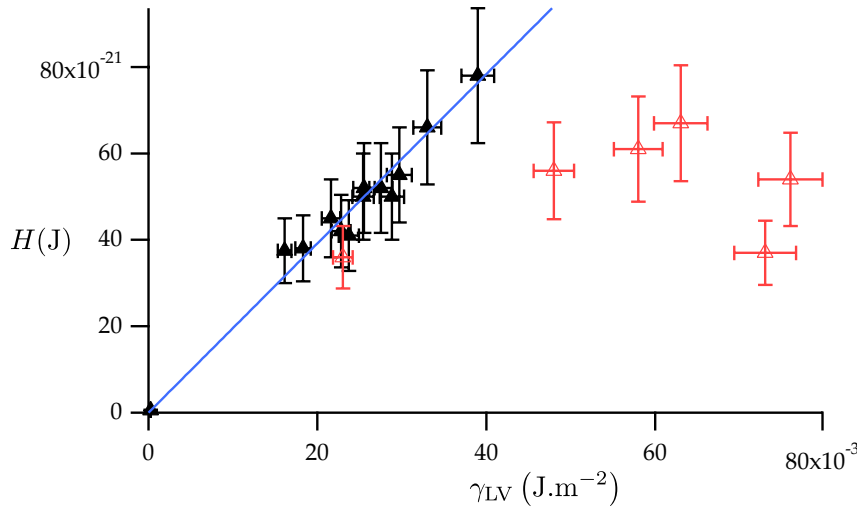
La constante de Hamaker  $H$  a été définie à l'équation (1.113) grâce à un modèle de sphères dures, de taille  $\sigma_H$ . Nous avons pu d'autre part la relier à la tension de surface à l'équation (1.115). Cette constante est accessible à l'expérience grâce à des dispositifs de mesure de force entre des cylindres, et on peut la calculer grâce à la théorie de Lifshitz, en connaissant les propriétés diélectriques des matériaux, leur indice optique, et leur fréquence d'absorption dans l'UV. Ensuite, on peut mesurer les tensions de surface, ce qui nous permet de trouver en théorie  $\sigma_H$ . Toutefois, il n'est pas du tout évident que  $\sigma_H$  soit le même pour des liquides différents, ni que le  $\sigma_H$  trouvé soit celui qui corresponde à ce modèle particulier de potentiel.

Les données expérimentales regroupées et utilisées par Israelachvili [23] sont reproduites sur la Figure 1.33. Le meilleur ajustement en tenant compte des incertitudes nous donne la valeur expérimentale suivante :  $\sigma_{H,exp} = 0,16 \pm 0,01$  nm, retenue à 0,165 nm par Israelachvili. Il fait ainsi remarquer l'aspect universel de cette valeur pour des solides et des liquides très différents. D'autre part, cela ne marche pas pour les métaux, car ils présentent des énergies de liaison beaucoup plus fortes, dues aux interactions de courte portée entre électrons.

Enfin, si nous souhaitons comparer les modèles, nous devons le faire pour des attractions équivalentes, les amplitudes des potentiels, et des quantités macroscopiques, les tensions de surface, équivalentes. C'est-à-dire d'après les équations (1.112) et (1.116) d'un côté et (1.115) et (1.119) de l'autre :

$$c_H = c_{LL} , \quad (1.125)$$

$$\frac{\pi c_H \rho_L^2}{24 \sigma_H^2} = \frac{c_{LL}}{8 \sigma_D^2} . \quad (1.126)$$



**FIGURE 1.33** Constante de Hamaker  $H$  en fonction de la tension de surface  $\gamma_{LV}$  pour différents solides et liquides. Les données correspondent aux données expérimentales de tension de surface, et aux données théoriques de la constante de Hamaker en utilisant les propriétés diélectriques des matériaux, utilisées par Israelachvili ([23], tables 11.2 et 11.4) pour déterminer la longueur moléculaire  $\sigma_H$ . Les incertitudes sont estimées à 20% sur  $H$  et 5% sur  $\gamma_{LV}$ . Le meilleur ajustement des points en noir donne  $\sigma_{H,exp} = 0,16 \pm 0,01$  nm. Les points rouges ont été écartés, car ils correspondent à des liquides possédant de fortes liaisons hydrogènes (eau, méthanol, formamide). Un point se trouve à  $\gamma_{LV} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2}$ , c'est l'hélium liquide.

Il suffit donc de prendre  $\sigma_D = \sqrt{3}\sigma_H$ . L'ajustement des données expérimentales nous indique donc que  $\sigma_{D,exp} = \sqrt{3} \times 0,161 \approx 0,28$  nm, car le modèle ne dépend pas du détail de l'interaction.

### Modèle cristallin de l'interface

Israelachvili propose de plus un modèle cristallin de la surface pour comparer la valeur de  $\sigma_H$  au diamètre moléculaire  $\sigma_A$ . Si le milieu possède une structure compacte, décrite par exemple par une maille cubique à face centrée, on peut calculer la densité  $\rho$  du milieu en fonction de la taille moléculaire :  $\rho = \sqrt{2}/\sigma_A^3$ . La densité surfacique  $s$  s'obtient en coupant un plan moléculaire. Une molécule qui avait 12 proches voisins n'en a plus que 9 et on obtient  $s = 2/\sqrt{3}\sigma_A^2$ . Enfin, le nombre de liens manquants pour un atome à la surface est de 3, donc on a un déficit d'énergie  $\delta e = 3c_{LL}/\sigma_A^6$ . Ainsi, la tension de surface s'écrit :

$$\gamma_{LV} = \frac{1}{2}s\delta e = \frac{\sqrt{3}H}{2\pi^2\sigma_A^2}. \quad (1.127)$$

On obtient donc un rapport  $2\sqrt{3\sqrt{3}}/\pi \approx 2,57$  entre  $\sigma_H$  et  $\sigma_A$ , approximé à 2,5 par Israelachvili. En prenant la valeur expérimentale pour  $\sigma_H$ , on trouve  $\sigma_{A,exp} \approx 0,41$  nm, ce qui est tout à fait raisonnable pour des atomes usuels.

### Simulations de dynamique moléculaire

De la même façon que précédemment, nous souhaitons obtenir pour une même interaction attractive, le rapport entre la taille d'écrantage  $\sigma_D$  et la taille moléculaire  $\sigma_{MD}$  dans des simulations de dynamique moléculaire. Les simulations utilisent le potentiel de Lennard-Jones suivant (voir section 1.2) :

$$\varphi_{ij}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{MD}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{MD}}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.128)$$

La même interaction attractive au sein du liquide est atteinte lorsque  $4\epsilon_{LL}\sigma^6 = c_{LL}$ . Si nous souhaitons comparer notre modèle numérique à des simulations de Lennard-Jones, nous devons donc prendre  $c_{LL} = 8\sigma_D^2\gamma_{LV}/\pi\rho_L^2$  d'après l'équation (1.119). Cela nous donne :

$$\frac{\sigma_D}{\sigma_{MD}} = \left( \frac{\pi\rho_L^2\epsilon_{LL}\sigma_{MD}^4}{2\gamma_{LV}} \right)^{1/2}. \quad (1.129)$$

Une simulation typique, comme nous avons pu en réaliser précédemment à la [section 1.2](#), s'effectue avec  $\epsilon_{LL} = 3,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\rho_L = 26,8217 \text{ nm}^{-3}$ , et  $\sigma_{MD} = 0,34 \text{ nm}$ . Cela nous a permis de mesurer une contrainte de tension de surface égale à  $\gamma_{LV} \approx 31,8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ . Cela nous donne alors  $\sigma_{D,simu} \approx 1,54 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{MD} \approx 0,52 \text{ nm}$ . Or, l'ajustement des données expérimentales nous a donné  $\sigma_{D,exp} \approx 0,28 \text{ nm}$ . Il y a donc une légère divergence entre les simulations de dynamique moléculaire et l'expérience, bien que l'ordre de grandeur soit juste.

## 1.7 Conclusion

La structure des interfaces est connue et comprise depuis quelques dizaines d'années grâce à l'essor de la physique statistique des systèmes inhomogènes. Ici, nous avons utilisé ces résultats pour mettre en avant quelques propriétés fondamentales des liquides. Tout d'abord, la structure d'un liquide est déterminée avant tout par la répulsion entre les particules. Cette répulsion est à l'origine de l'incompressibilité des liquides, et contraint le liquide à avoir un volume constant et notamment un nombre de particules par unité de surface aux interfaces constant. Ensuite, l'attraction entre les particules peut être considérée comme une perturbation de cet état de référence. Elle détermine ainsi la forme géométrique des volumes de liquide, ce que l'on interprète par le phénomène de tension de surface.

Nous avons pu relier la tension de surface et la partie attractive des interactions (pondérées par la fonction de corrélation de paire) grâce à un modèle extrêmement simplifié dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, dans lequel nous avons fait une approximation locale sur la densité, et dans lequel nous supposons que l'interface est infiniment fine. Bien que ces approximations soient radicales, le modèle contient suffisamment d'ingrédients pour comprendre la capillarité, et notamment son aspect non local, capturé par la taille caractéristique de la fonction de corrélation de paire.

Ce modèle permet alors d'interpréter les phénomènes de la capillarité très naturellement en termes géométriques. D'une part, ce modèle nous permet une relecture géométrique des modèles de la capillarité présentés par Laplace, puis Van der Waals et Hamaker. D'autre part, ce modèle permet de comprendre la séparation des effets de la répulsion et de l'attraction dans un liquide, ce qui permet de déterminer très simplement les contraintes dans un liquide par des arguments géométriques. En effet, la répulsion résulte de l'équilibre local dans le liquide. De plus, cette répulsion est une contrainte surfacique, elle se transmet donc entre différents domaines à travers les interfaces. L'attraction est ensuite déterminée par les interactions (pondérées par la fonction de corrélation) entre les différents domaines, ce qui se résume en un calcul purement géométrique. Enfin, pour relier ces attractions aux tensions de surface, nous utilisons la normalisation des interactions données par le travail d'adhésion. Grâce à ces trois ingrédients, nous pouvons déterminer complètement la distribution des contraintes dans un liquide, éventuellement sous l'influence d'un domaine de solide indéformable donné.

Ce modèle géométrique fournit ainsi des outils simples pour « sonder l'échelle microscopique », ou plus précisément pour spécifier les contraintes capillaires à cette échelle. Son utilisation est ainsi justifiée par la simplicité des représentations qu'il appelle, et leur grande généralité. Il a enfin permis de trouver un résultat inédit jusqu'ici : l'existence d'une pression de Laplace particulière (proportionnelle à  $\gamma_{LV}$ ) qui s'exerce sur le solide à l'interface liquide-solide. Nous examinerons au prochain chapitre les implications de cette nouvelle contrainte.

Notre approche va permettre par la suite de réinterpréter les phénomènes de mouillage géométriquement. L'étude des interactions entre des domaines moins standards tels que des coins permet dans ce cadre de démontrer la loi d'Young grâce aux forces exercées sur un *coin de liquide* ([chapitre 2](#)). L'influence géométrique des domaines d'interaction permet ensuite d'exprimer la tension de ligne ([chapitre 3](#)). De la même façon, l'étude de la localisation des forces capillaires dans un solide va aussi nous permettre d'interpréter des résultats inédits d'interactions entre un liquide et un élastomère ([chapitre 4](#)).

Toutefois, nous avons restreint notre étude aux cas d'interactions simples (de type Lennard-Jones) entre molécules, cette approche ne saurait convenir pour des liquides complexes, ainsi que proche de transitions de mouillage. D'autre part, il reste le problème de l'étude des forces aux interfaces avec le solide. Or, nous avons basé nos raisonnements sur une équivalence entre point de vue mécanique et thermodynamique, ce qui n'est plus juste dans le cas des solides. De plus, nous avons vu que la fonction de corrélation de paire à cette interface est particulière à cause des effets de stratification, ce qui doit avoir une influence sur les forces exercées à travers cette interface. Cette double ambiguïté est à l'origine de l'incessante remise en cause de la loi d'Young comme nous allons le voir dans le [chapitre suivant](#). Mais nous avons développé ici les outils suffisants pour valider cette loi. D'autre part, cette distinction appelle à différencier l'équilibre du liquide, exprimé par la loi d'Young, et les forces qu'exercent les liquides sur les solides, qui mènent à des situations hors d'équilibre (il faut en général un opérateur pour empêcher un solide d'être expulsé hors d'un liquide par les forces capillaires). Il faut donc absolument faire une autre distinction sur les forces à prendre en compte pour faire ces bilans. En effet, si l'on considère que le solide est un liquide, la force exercée à travers l'interface est  $\gamma_{SL}$ , comme nous l'avons démontré avec la [Figure 1.25](#), cette force prend en compte les forces d'interactions *internes* au solide. Or, si l'on ne considère que les forces exercées par le liquide sur le solide, alors la force exercée par le liquide, tangentiellement à l'interface est  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ , comme nous l'avons démontré avec les [Figures 1.12](#) et [1.14](#). Le point de vue du solide est donc crucial pour pouvoir exprimer les résultantes des forces exercées par un liquide sur un solide, ce qui est une situation très générale qui est notamment utilisé pour mesurer des tensions de surface.



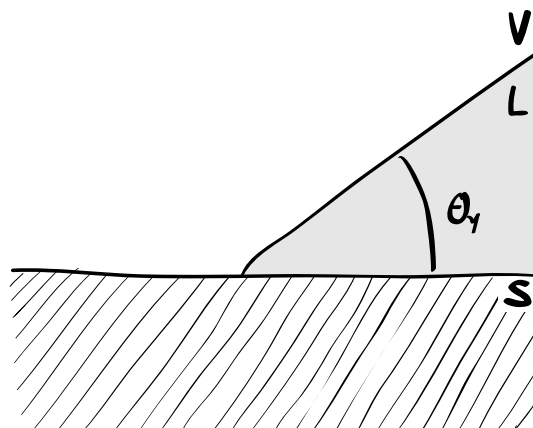
# Chapitre 2

## La ligne triple

*It is necessary to premise one observation, which appears to be new, and which is equally consistent with theory and with experiment; that is, that for each combination of a solid and a fluid, there is an appropriate angle of contact between the surfaces of the fluid, exposed to the air, and to the solid.*

THOMAS YOUNG, 1805

*An essay on the cohesion of fluids, Phil. Trans. R. Soc. London*



## Chapitre 2 : La ligne triple

[↑ retour à la table des matières](#)

<b>2.1</b>	<b>La loi d'Young</b>	<b>81</b>
2.1.1	Le mouillage . . . . .	81
2.1.2	Conséquences . . . . .	82
2.1.3	Démonstration thermodynamique . . . . .	83
2.1.4	Problématiques . . . . .	86
<b>2.2</b>	<b>Vérification expérimentale de la loi de Neumann</b>	<b>95</b>
2.2.1	Cas de Neumann, mouillage sur un substrat liquide . . . . .	95
2.2.2	Mesure d'une tension de surface liquide-vapeur . . . . .	97
2.2.3	Mesure d'un angle de contact . . . . .	99
2.2.4	Profil numérique de lentilles liquides . . . . .	100
2.2.5	Vérification de la loi de Neumann . . . . .	102
<b>2.3</b>	<b>Interprétation microscopique</b>	<b>103</b>
2.3.1	Forces sur un coin de liquide . . . . .	103
2.3.2	Forces du liquide sur le solide . . . . .	104
<b>2.4</b>	<b>Études de cas</b>	<b>106</b>
2.4.1	Corps immergés . . . . .	106
2.4.2	Mouillage total . . . . .	109
2.4.3	Situation de Neumann – deux phases liquides . . . . .	110
<b>2.5</b>	<b>Calcul des forces capillaires au voisinage de la ligne de contact</b>	<b>111</b>
2.5.1	Potentiel créé par un dièdre . . . . .	111
2.5.2	Forces d'un coin de liquide sur le solide semi-infini . . . . .	112
2.5.3	Forces d'un solide semi-infini sur un coin de liquide . . . . .	115
2.5.4	Forces d'un coin sur un autre coin . . . . .	117
2.5.5	Équilibre d'un liquide sur un coin de solide . . . . .	121
<b>2.6</b>	<b>Forme de l'interface au voisinage de la ligne de contact</b>	<b>121</b>
2.6.1	Principe du calcul . . . . .	121
2.6.2	Approximation locale . . . . .	122
2.6.3	Calcul non local . . . . .	124
2.6.4	Influence de la forme exacte sur la loi d'Young . . . . .	125
<b>2.7</b>	<b>Influences des hétérogénéités</b>	<b>126</b>
2.7.1	Électromouillage . . . . .	127
2.7.2	Effets de stratification . . . . .	132
<b>2.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>134</b>

## 2.1 La loi d'Young

### 2.1.1 Le mouillage

La loi fondamentale du mouillage, la loi d'Young (2.1), est connue depuis 1805. Sa découverte est survenue très tôt, avant toute tentative sérieuse d'explication microscopique de la tension de surface. Elle exprime l'angle de contact  $\theta_Y$  que fait le bord d'un liquide à l'équilibre lorsqu'il repose sur un solide (voir Figure 2.1). Cet angle est donné par les tensions de surface intervenant dans le problème, les tensions solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur,  $\gamma_{SV}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ , grâce à la formule suivante :

$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} . \quad (2.1)$$

Nous en donnerons plusieurs démonstrations et interprétations dans la suite. Cette loi est d'une très grande importance dans beaucoup de domaines. En effet, toute situation où trois phases s'interceptent est susceptible de connaître des effets de mouillage. De nombreuses applications sont donc concernées : traitements de surface, dépôts de liquides, drainage, pulvérisation, refroidissement par évaporation, imbibition des matériaux poreux, etc., et ce pour des liquides allant de l'eau aux huiles (graisses, lubrifiants, pétrole), aux solvants (liquides de refroidissement), aux solutions chimiques (surfactants), aux suspensions (encre, peintures)... On se rend compte alors que le contrôle des surfaces et des liquides est extrêmement important pour développer ces applications : on peut rendre des surfaces hydrophiles ou hydrophobes par traitement chimique par exemple (ce que nous ferons dans les chapitres 4 et 5).

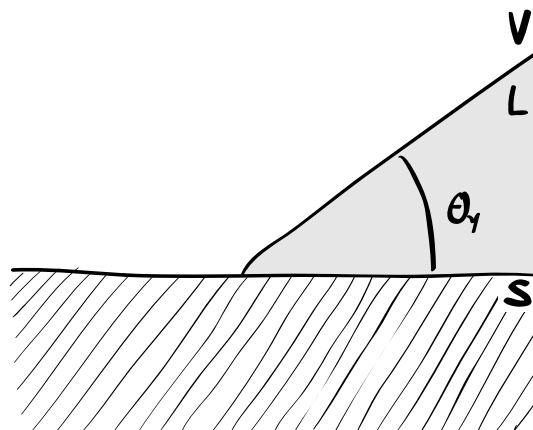


FIGURE 2.1 Angle de contact  $\theta_Y$  que fait un liquide  $\mathcal{L}$  sur un substrat solide  $\mathcal{S}$ .

La loi d'Young permet de décrire la forme des gouttes à l'équilibre sur un substrat. Dès lors que les trois tensions de surface sont connues, l'angle de contact est connu. Par exemple pour de petites gouttes, pour lesquelles seules les énergies de surface sont pertinentes (on peut ainsi négliger l'énergie gravitaire), nous avons vu que la forme est déterminée par minimisation de la surface à volume donné : ce sont des calottes sphériques, des portions de sphère, et dont l'angle de contact est donné par la loi d'Young. Trois situations émergent de cette loi :

- Soit l'on peut définir un angle de contact et on parle de mouillage partiel ( $0 < \theta_Y < 180^\circ$ ). On parle parfois de non-mouillage pour  $\theta_Y > 90^\circ$ .
- Soit les tensions de surface sont telles que le cosinus de l'angle ne peut pas être défini, et :
  - Soit on est en mouillage total : «  $\cos \theta_Y > 1$  » i.e.  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , ce que l'on caractérise par  $\theta_Y = 0$ . Un liquide forme en fin de compte un film macroscopique sur le substrat, sans ligne

- de contact. En fait,  $\gamma_{SV}$  ne peut jamais être supérieur à  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , sinon l'énergie totale pourrait être abaissée en intercalant un film d'épaisseur macroscopique de liquide, d'énergie  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ . Un tel substrat solide contient donc toujours un tel film, et les tensions de surface *effectives* à l'équilibre sont telles que  $\tilde{\gamma}_{SV} = \tilde{\gamma}_{SL} + \gamma_{LV}$  et donc  $\cos \theta_Y = 1$  dans le cas du mouillage total. Cette situation est souvent celle des substrats de haute énergie : les solides covalents, ioniques ou métalliques possèdent des énergies de surface de l'ordre de  $500 \text{ mJ m}^{-2}$  [34], contrairement aux solides moléculaires (et liquides moléculaires) qui possèdent des basses énergies de l'ordre de  $50 \text{ mJ m}^{-2}$ . L'eau sur du verre très propre peut par exemple présenter cette propriété.
- Soit «  $\cos \theta_Y < -1$  » i.e.  $\gamma_{SL} > \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ , ce qui n'arrive jamais car on l'a vu à l'équation (1.34), on a  $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - A_{SL}$ , où  $A_{SL}$  est le travail d'adhésion solide-liquide, qui est toujours positif pour des interactions longue portée attractives (c'est le cas pour les liquides simples). Les cas de mouillage partiel avec un angle de contact très grand est en fait un cas approché de  $\theta_Y \approx 180^\circ$ , c'est le cas par exemple de l'eau sur des surfaces végétales. On appelle ces situations superhydrophobes : les petites gouttes forment des sphères sur les substrats, et roulent littéralement dessus. Il est souvent nécessaire d'avoir des conditions de rugosité pour obtenir ces situations superhydrophobes, en plus de conditions thermodynamiques [51], ce qui va par exemple introduire un film d'air entre le substrat et le liquide, et favoriser la superhydrophobicité.

### 2.1.2 Conséquences

La loi d'Young ne décrit malheureusement que des situations idéales, que l'on ne rencontre pour ainsi dire jamais. En effet, de nombreux problèmes peuvent intervenir : inhomogénéités chimiques à la surface solide, inhomogénéités chimiques dans le liquide (avec des surfactants par exemple), rugosité du substrat, situations métastables, transitions de mouillage, ligne de contact mobile, piégeage de la ligne... ces problèmes étant très souvent localisés à l'échelle microscopique.

#### Hystérésis

Une des premières conséquences de ces inhomogénéités (chimiques ou géométriques) est de créer des phénomènes d'hystérésis pour l'angle de contact : si la ligne de contact a relaxé dans une position, cette position dépend d'où elle a relaxé, de son histoire. Cela a plusieurs conséquences. D'une part d'un point de vue pratique, la mesure d'un angle de contact, relativement aisée comme nous le verrons par la suite, doit donc préciser cette hystérésis. On définit donc en pratique l'angle en fonction de la situation dans laquelle il a été mesuré, et typiquement cela signifie qu'il faut spécifier si la ligne de contact était en avancée (la ligne de contact se déplace vers les régions de solide sec), ou en reculée (la ligne de contact se déplace vers les régions de solide mouillé), on parle donc d'angle d'avancée et d'angle de reculée. Une mesure d'angle de contact spécifiera donc toujours ces deux valeurs. D'autre part, cela signifie que l'angle d'équilibre d'Young n'aurait de sens qu'en tant qu'angle de sélection microscopique : il dépend seulement de la valeur des tensions de surface dans un voisinage de quelques nanomètres (l'échelle typique sur laquelle les interactions attractives de Van der Waals sont prépondérantes) de la ligne de contact.

#### Une physique multi-échelles

En effet, l'angle de contact n'a de sens qu'une fois l'échelle d'observation spécifiée. Lorsque la ligne de contact est mobile, d'autres phénomènes physiques interviennent : fluctuations thermiques, dissipation, inertie, chacun agissant à une échelle donnée. La forme locale de l'interface résulte alors de l'équilibre de ces phénomènes ainsi que des conditions aux limites aux échelles considérées. À grande échelle par exemple, si la gravité prend le pas, l'angle de contact macroscopique d'une goutte posée sur un substrat horizontal est nul car l'interface est plane. Ainsi, la forme d'une interface résulte d'un ensemble de conditions intégrées sur toutes les échelles, chacune s'adaptant de sorte que les suivantes puissent exister. C'est un cas typique

de physique multi-échelles. L'angle d'équilibre d'Young en serait la condition à la limite microscopique. Nous reviendrons sur ce point lorsqu'il s'agira d'étudier l'angle dynamique au [chapitre 5](#). Si nous revenons au cas des petites gouttes à l'équilibre (suffisamment petites pour que les effets de volume dus à la gravité par exemple soient négligeables), l'angle de contact macroscopique résulterait ainsi d'une moyenne des tensions de surface explorées par l'ensemble de la ligne de contact [52]. Cela explique aussi le piégeage qui peut survenir lors du déplacement d'une ligne de contact : elle s'accroche par exemple sur des endroits où la tension de surface liquide-solide est plus basse, générant des déformations transversales de la ligne de contact, nécessitant alors une plus grande force pour l'en déloger.

### Domaines actifs

D'autres phénomènes liés au mouillage méritent d'être mentionnés dans ce paragraphe. D'une part, lorsque l'on souhaite étudier expérimentalement l'équilibre des gouttes, on est obligé de partir d'une situation de déséquilibre : une goutte est posée sur un substrat, *a priori* dans une position de non-équilibre, et soit on attend qu'elle atteigne sa forme finale d'équilibre, soit on la pousse artificiellement vers cette forme. Une partie de l'étude du mouillage consiste donc à s'intéresser à la dynamique d'étalement des gouttes, les valeurs de l'angle de contact dépendent de la vitesse à laquelle la ligne de contact se déplace. Cela amène ainsi à s'intéresser à l'angle de contact dynamique (et la physique multi-échelles qui va avec), au couplage hydrodynamique dans le coin de liquide, à la dissipation dans ce coin, etc. Nous aborderons certains de ces concepts au [chapitre 5](#). D'autre part, l'étude de la tension de surface dans le [chapitre précédent](#), nous a permis d'évoquer la dépendance en température des tensions de surface. Cette dépendance, qui ne sera toutefois pas abordée, peut alors mener à des transitions de mouillage entre un état de mouillage partiel et un état de mouillage total.

Les études de la dynamique de la ligne de contact, de l'hystérésis, et des transitions de mouillage sont depuis les trente dernières années les trois principaux champs actifs d'étude du mouillage. Dernièrement, d'autres points d'intérêt en vogue sont venus se greffer à l'étude du mouillage, avec le comportement des fluides complexes, le texturage microscopique des surfaces (que ce soit pour le désordre ou pour le contrôle des motifs), l'évaporation à la ligne de contact, les instabilités et comportements critiques de la forme de la ligne de contact, ou encore l'électromouillage.

### 2.1.3 Démonstration thermodynamique

La loi d'Young repose sur un fondement immuable : la minimisation de l'énergie. Pourtant, au fil du temps, elle a reposé sur de nombreuses démonstrations aux statuts différents. En effet, la démonstration initiale d'Young est une démonstration qualitative en terme de forces : la construction d'Young est un bilan de forces sur une ligne dont la somme n'est pas nulle, il s'agit en fait plus d'une interprétation pratique et assez proche de la réalité, nous reviendrons amplement sur ce point. Ensuite, il existe des démonstrations qui minimisent l'énergie globale d'un système : on peut démontrer la loi d'Young en minimisant l'énergie d'une calotte sphérique de volume constant, en faisant varier son angle de contact, et on retrouve l'angle d'Young (voir [sous-section 3.1.1](#)). Jusqu'ici, il n'existait pas de démonstration locale satisfaisante en terme de forces, bien que l'interprétation de Berry en 1971 [32] soit juste comme nous le verrons. Or, l'angle d'Young est une condition aux limites à la ligne de contact du profil de l'interface, il doit donc résulter d'arguments locaux, à l'échelle au moins mésoscopique. Il s'agit ici de donner deux démonstrations thermodynamiques *locales* de cette loi qui ne posent pas (trop) d'ambiguïté. À la suite de ces démonstrations, nous ferons un détour important pour déterminer par le même type d'argument quelle est la résultante d'origine capillaire exercée par un liquide sur un solide.

#### La loi d'Young par minimisation de l'énergie libre

Cette première démonstration est tirée d'un article récent de Snoeijer *et al.* [46]. Considérons un film liquide invariant selon  $y$  (bidimensionnel), de hauteur  $h(x)$  reposant sur un substrat solide en  $h = 0$ . La densité

d'énergie libre par unité de longueur selon  $y$  s'écrit :

$$\begin{aligned} F[h] &= \int_a^b dx \Gamma_{\text{mouillé}} + \int_{-\infty}^a dx \Gamma_{\text{sec}} + \int_b^{\infty} dx \Gamma_{\text{sec}} , \\ &= \int_a^b dx \Gamma(h, h') + \text{const} , \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec

$$\Gamma(h, h') = \gamma_{\text{LV}} \sqrt{1 + h'^2} + \gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}} . \quad (2.3)$$

Le facteur  $\sqrt{1 + h'^2}$  vient de l'élément différentiel permettant d'exprimer la surface de l'interface liquide-vapeur. Pour minimiser l'énergie à volume fixé, on introduit un multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ , et on considère les variations de  $\mathcal{F} = F - \lambda \int h(x) dx$ ,

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= \mathcal{F}[h + \delta h] - \mathcal{F}[h] , \\ &= \Gamma(b) \delta b - \Gamma(a) \delta a + \frac{\partial \Gamma}{\partial h'} \delta h \Big|_a^b + \int_a^b dx \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial h} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \Gamma}{\partial h'} - \lambda \right) \delta h . \end{aligned} \quad (2.4)$$

On obtient des termes en volume (l'intégrale) et des termes de bord en  $\delta a$  and  $\delta b$  qui correspondent au mouvement de la ligne de contact. Ils proviennent de l'absence de force extérieure maintenant la position de la ligne de contact pendant la transformation.

À l'équilibre,  $\mathcal{F}$  est minimal donc la variation  $\delta \mathcal{F} = 0$  est nulle pour n'importe quel  $\delta h(x)$  infinitésimal. L'annulation des termes volumiques de l'intégrale donne l'équation d'Euler-Lagrange suivante :

$$\Pi \equiv \frac{\delta F}{\delta h} = \frac{\partial \Gamma}{\partial h} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \Gamma}{\partial h'} = \lambda , \quad (2.5)$$

$\Pi$  correspond comme précédemment défini à la [sous-section 1.4.4](#) au potentiel intermoléculaire attractif sur l'interface liquide-vapeur, et il correspond donc ici à la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre  $F[h]$  par unité de longueur par rapport à la fonction qui définit la surface de l'interface  $h(x)$ . Comme précédemment à la [section 1.4](#), il est constant à l'équilibre sur l'interface, et est donné par la valeur du multiplicateur de Lagrange, donc par le volume fixé du liquide. En remplaçant par l'expression de  $\Gamma(h, h')$  à l'équation (2.3), on retrouve alors la pression de Laplace :

$$\Pi = -\gamma_{\text{LV}} \kappa(x) = \lambda , \quad (2.6)$$

où  $\kappa(x) = h''/(1 + h'^2)^{3/2}$  est la courbure de l'interface en  $h(x)$ . La courbure du liquide est alors constante, et est déterminée par le volume initial du liquide.

De manière analogue à l'Hamiltonien de la mécanique classique, cette équation différentielle possède une intégrale première :

$$\mathcal{G} = \Gamma - h' \frac{\partial \Gamma}{\partial h'} - \lambda h , \quad (2.7)$$

qui est conservée le long de la surface libre. Or  $\mathcal{G}$  représente la composante horizontale de la force s'exerçant par la partie du liquide d'abscisse supérieure à  $x$ , sur la partie du liquide entre la ligne de contact en  $a$  et  $x$ . En effet, la force attractive horizontale par unité de longueur selon  $y$  exercée par l'ensemble du liquide sur une portion de taille  $dx$  et de hauteur  $h$  est  $df_x = -dx h(x) d\Pi/dx$ . La force totale exercée sur la portion entre  $a$  et  $x$  s'écrit donc en intégrant par parties :

$$f_x = - \int_a^x h d\Pi = h(a)\Pi(a) - h(x)\Pi(x) + \int_a^x \Pi h'(x) dx = \mathcal{G}(x) , \quad (2.8)$$

ce qui vaut en effet bien  $\mathcal{G}$  par construction. La force totale attractive exercée par le liquide sur une portion de coin est donc constante et vaut  $\mathcal{G}$ .

Pour clore le problème, nous devons déterminer la valeur de  $\mathcal{G}$  à partir des conditions à la ligne de contact  $x = a, b$ . La variation  $\delta a$  n'est pas indépendante de  $\delta h(a)$ . En effet, par développement de Taylor, on a la relation  $\delta h(a) = -h'(a)\delta a$  qui contraint le fait que la ligne de contact reste déterminée par  $h = 0$  (d'où le signe négatif, si la ligne de contact se déplace de  $\delta a > 0$ , la hauteur de l'interface doit *baisser* de  $\delta h$ ). Comme la contribution à la variation de l'énergie libre provenant des variations de la position de la ligne de contact doit s'annuler indépendamment pour tout  $\delta a$  et  $\delta b$  dans l'équation (2.4), on obtient les conditions aux limites du problème :

$$-\frac{\Gamma}{h'} + \frac{\partial \Gamma}{\partial h'} = 0 \quad \text{en } x = a, b. \quad (2.9)$$

On voit que ces conditions s'écrivent simplement  $\mathcal{G} = 0$ , ce qui donne :

$$\mathcal{G} = \frac{\gamma_{LV}}{\sqrt{1+h'^2}} - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) - \lambda h = 0. \quad (2.10)$$

À la ligne de contact en  $x = a$  ou  $b$ , on a  $h = 0$ , et l'angle de contact d'équilibre  $\theta_Y$  intervient comme condition sur la pente du profil :  $h' = \tan \theta_Y$ , ce qui simplifie  $1/\sqrt{1+\tan^2 \theta} = \cos \theta$ . On retrouve alors bien la loi d'Young (2.1) :

$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = 0. \quad (2.11)$$

### La loi d'Young par stationnarité de l'énergie

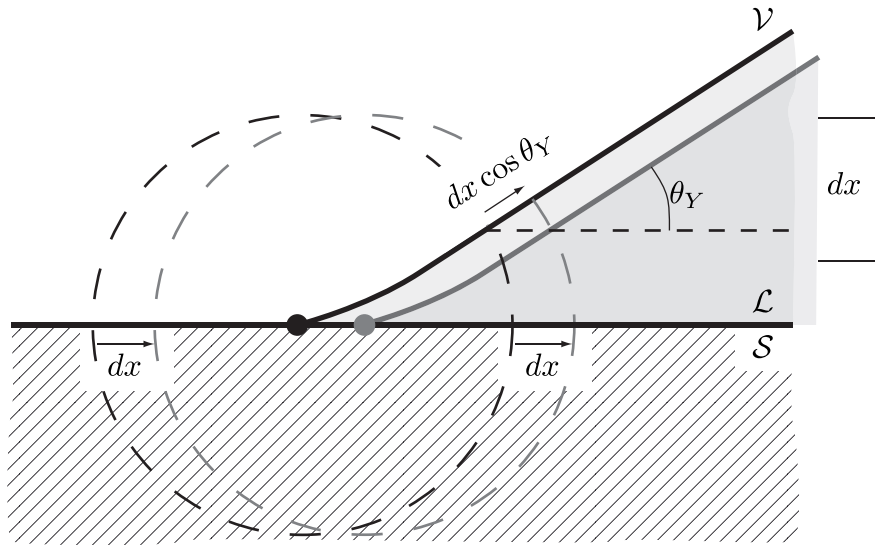
Cette démonstration est implicite dans un article de Shuttleworth en 1950 sur la définition de l'énergie de surface des solides [20] et est explicitée notamment par de Gennes dans sa revue sur le mouillage de 1985 [33]. À l'équilibre, lorsque l'on déplace un coin de liquide horizontalement, la situation est exactement identique. Le travail des forces qui agissent autour de la ligne de contact doit donc être nul, l'énergie est stationnaire. Pour un tel changement, le volume est inchangé donc l'énergie due à la pression ne change pas, la géométrie du coin est inchangée, donc l'énergie due à la ligne de contact ne varie pas (énergie contenue à l'intérieur du cercle en pointillés sur la Figure 2.2), seules les surfaces de contact sont modifiées, donc seules les énergies de surface sont à prendre en compte. Si la ligne de contact, à l'angle  $\theta_Y$  et possédant une longueur  $W$ , se déplace de  $dx$  vers le liquide (voir Figure 2.2), alors la surface solide-vapeur augmente de  $W dx$ , la surface solide-liquide de  $-W dx$ , et la surface liquide-vapeur de  $-W \cos \theta_Y dx$ . La condition de stationnarité de l'énergie s'écrit alors :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta_Y = 0, \quad (2.12)$$

ce qui constitue bien la loi d'Young (2.1).

### Force sur un solide par les travaux virtuels

De la même façon, nous pouvons aussi déterminer la résultante qu'exerce un liquide sur un solide au voisinage de la ligne de contact. C'est grâce à cette force notamment que l'on peut déterminer expérimentalement les tensions de surface liquide-vapeur, en mesurant la force nécessaire pour tirer une plaque d'un bain de liquide. Imaginons de la même façon que précédemment un déplacement  $dl$  vertical de la plaque (voir Figure 2.3,  $dl > 0$  est vers le haut par exemple). La surface liquide-vapeur est inchangée, donc l'énergie correspondante aussi. Toutefois, le déplacement a fait baisser la surface solide-liquide de  $W dl$ , où  $W$  est le périmètre de la plaque, et augmenter la surface solide-vapeur d'autant. En d'autres mots, une partie de surface mouillée est échangée par de la surface sèche. L'énergie a donc augmenté de  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})W dl$ . Cette énergie est fournie par le travail de l'opérateur, qui exerce une force  $F_{op}$  verticale sur la plaque pour la soulever. Le travail fourni est donc  $F_{op} dl$ , et doit être égal à l'énergie récupérée par le système :



**FIGURE 2.2** Translation d'un coin de liquide d'angle  $\theta_Y$ , défini loin de la ligne de contact (la forme de l'interface proche de la ligne de contact est volontairement déformée), hors du cercle en pointillés. Le coin de liquide est poussé d'une longueur infinitésimale  $dx$  vers le liquide. Par unité de longueur transverse, les surfaces solide-vapeur et solide-liquide sont donc augmentées respectivement de  $+dx$  et  $-dx$ . La surface liquide-vapeur est quant à elle diminuée de  $\cos \theta_Y dx$ . L'énergie totale est invariante, ce qui nous mène à la loi d'Young (2.1).

$$F_{op} = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})W, \quad (2.13)$$

$$= \gamma_{LV} \cos \theta_Y W, \quad (2.14)$$

en utilisant pour la dernière égalité la loi d'Young (2.1), ce qui permet en effet d'utiliser la mesure de cette force pour mesurer les tensions de surface liquide-vapeur. Cette force est donc égale à l'opposé de l'ensemble des forces qui s'appliquent à la plaque. La force verticale due à la pression d'Archimède dans le bas de la plaque peut être annulée si le bas de la plaque est aligné avec l'interface du bain loin de la ligne de contact, ce qui le met à une pression égale à celle qui s'applique sur le haut de la plaque dans la phase vapeur. La force résultante verticale d'origine capillaire exercée par le liquide sur le solide possède donc la même amplitude que la force exercée par l'opérateur qui tire vers le haut, mais elle est orientée vers le bas : dans le cas représenté (cas mouillant) elle tire la plaque dans le liquide. Il est donc nécessaire d'avoir un opérateur qui la retient, sinon elle ne serait pas à l'équilibre.

#### 2.1.4 Problématiques

##### Un passé mouvementé

En dépit (ou à cause) de l'importance de la loi d'Young en termes d'applications, nous les avons mentionnées, elle a été régulièrement remise en cause tout au long du XXème siècle. On peut retrouver notamment dans un article de Johnson en 1959 [16] une mention d'un colloque mouvementé en 1957 à ce propos. Par la suite dans les années 1970, de nombreux articles tentent une dérivation microscopique de la loi d'Young à partir de la physique statistique : Miller et Ruckenstein en 1974 [53, 54], Jameson et del Cerro en 1976 [55], chacun trouvant des résultats différents de la loi d'Young. Seuls Berry en 1974 [56] et White en 1977 [57] obtiennent des comportements compatibles avec la loi d'Young. White a notamment fait une dérivation en prenant en compte la pression de disjonction. Un article de revue de Navascués en 1979 fait ainsi le point sur la controverse [17]. Plus tard, Merchant et Keller en 1992 discutent les différents modèles cités plus haut, et retrouvent eux aussi la loi d'Young au niveau microscopique, dans un formalisme non-local très proche que



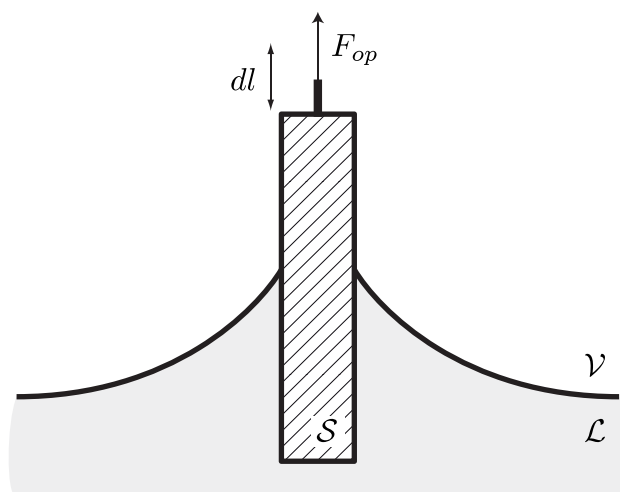


FIGURE 2.3 Translation  $dl$  d'une plaque plongée dans un bain. Lors de la translation, la surface mouillée de la plaque est remplacée par de la surface sèche. Le travail de l'opérateur est égal à l'énergie gagnée par le système, ce qui nous permet d'exprimer la force  $F_{op} = \gamma_{LV} \cos \theta_Y$  (2.13) par unité de longueur de ligne de contact.

celui que nous avons développé au premier chapitre [45]. Puis Hocking en 1993 pointe du doigt le problème de la démonstration avec la pression de disjonction dont la définition n'est plus valide à l'approche de la ligne de contact [58], mais ne retrouve pas la loi d'Young. Dans la dernière décennie, un article de Roura *et al.* en 2004 [59] met en avant les nombreux problèmes des dérivations classiques de la loi d'Young et tente une démonstration thermodynamique locale de cette loi, bien qu'à mon sens elle soit équivalente à celle de De Gennes. On peut aussi retrouver de nombreux articles de Finn qui remettent encore vivement en cause cette loi ces dernières années [60, 61, 62].

### Une représentation locale ou globale ?

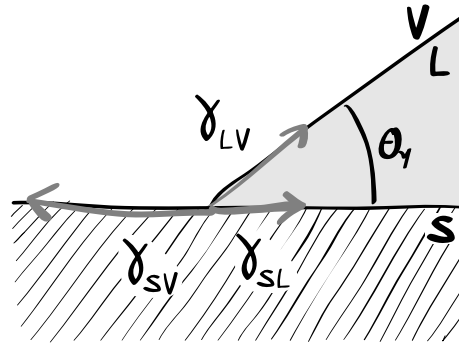
La démonstration généralement admise provient de bilans globaux. Or nous l'avons vu, l'angle d'Young représente une condition aux limites du profil de l'interface, c'est donc une condition locale, au niveau de la ligne de contact. Elle ne doit donc pas dépendre du reste de l'interface, alors que tous les arguments thermodynamiques reposent sur un bilan global. Cela pose donc des problèmes d'un point de vue expérimental, révélés notamment par Gao et McCarthy en 2007 dans un article intitulé "How Wenzel and Cassie were wrong" [52] : lorsque les substrats sont inhomogènes, c'est-à-dire lorsque les tensions de surface dépendent de la position sur le substrat, comment est déterminé l'angle de contact ? Wenzel [63] puis Cassie en 1944 [64, 65] ont proposé que la moyenne des tensions de surface sous la goutte détermine l'angle de contact. Cette image est cohérente avec celle d'un bilan thermodynamique global, ce qui ne semble finalement pas être le cas expérimentalement. C'est ainsi que l'on retrouve une littérature fournie dans les années 1970 à ce propos. Il y a alors de nombreuses tentatives de dérivations à l'échelle microscopique, à partir de la physique statistique, par Berry [56], Miller et Ruckenstein [53], Jameson et del Cerro [55] ou encore White [57], dont assez peu finalement retrouvent la loi d'Young. De la même façon mais d'un autre point de vue, cela a justifié la tentative de dérivation thermodynamique locale de Roura *et al.* en 2004 [59]. La condition de sélection thermodynamique à l'échelle locale a été finalement mise en évidence par les arguments thermodynamiques présentés plus hauts à la sous-section 2.1.3 par Snoeijer *et al.* en 2008 [46].

Il semble donc qu'il y ait, encore aujourd'hui donc, une partie manquante et cruciale dans la démonstration de la loi d'Young : la démonstration en termes de forces. Or, cette démonstration s'est depuis toujours reposée sur une représentation, présente tant dans les manuels scolaires que dans de nombreux articles de recherche, qui provient de l'interprétation mécanique des équations thermodynamiques que nous avons présentées plus haut et qui a représenté l'argument d'Young en 1805. Cela n'empêche pas de valoriser le tour de force de cet homme à l'époque, d'une part pour avoir avancé le premier que l'angle de contact dépend du substrat, et d'autre part pour avoir proposé la loi, alors que la théorie de la capillarité n'était que balbutiante. Cette interprétation présente de nombreux problèmes conceptuels que nous allons voir tout de suite.

### Interprétation mécanique de la loi d'Young

La loi d'Young est interprétée généralement en invoquant les forces capillaires aux interfaces. Les forces capillaires qui interviennent dans le problème sont les tensions solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur,  $\gamma_{SV}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ , et tirent respectivement sur leurs interfaces. Nous sommes donc amenés à considérer comme l'a fait Young dans son article original [6] ce qu'il se passe autour de la ligne de contact (voir Figure 2.4) : chaque force de tension de surface *tire* sur son interface *à la ligne de contact*. L'équilibre horizontal de ces forces nous donne en effet la loi d'Young (2.1) :  $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV}$ .

FIGURE 2.4 Interprétation classique de la loi d'Young : les forces de tensions de surface tirent sur chaque interface à la ligne de contact. L'équilibre horizontal de ces forces nous redonne la loi d'Young (2.1). Mais pourquoi n'y a-t-il pas d'équilibre dans la direction verticale ? Et sur quel système s'appliquent ces forces ? La « ligne de contact » est-elle un système matériel ?



Cette interprétation pose deux problèmes majeurs. Tout d'abord, il est délicat de réaliser un bilan de forces sur une ligne, car ce n'est pas un système matériel. Ensuite, cette construction n'est pas à l'équilibre, car il reste une composante verticale  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  qui tire sur la ligne vers le haut, elle ne devrait donc pas être à l'équilibre telle quelle.

### Pourquoi la représentation en terme de forces est-elle importante ?

Les représentations invoquées par cette interprétation mécanique sont donc très souvent sources de confusion. Les questions embarrassantes provoquées par cette représentation sont multiples, et sont souvent posées par les étudiants : pourquoi n'y a-t-il pas d'équilibre dans la direction verticale ? Sur quel système s'appliquent ces forces ? La « ligne de contact » est-elle un système matériel ? Pourquoi les forces tirent-elles sur la ligne alors qu'elles sont définies le long des interfaces ? Enfin, c'est probablement tout aussi grave d'un point de vue *pédagogique*, il est déroutant d'avoir à réaliser un bilan des forces sur un système non matériel, la *ligne de contact*. La représentation notamment proposée par De Gennes pour éviter cet embarrassant bilan, qui propose un système *autour* de la ligne de contact ne résout pas non plus le problème de la composante verticale, et n'apporte pas d'explication très claire à ce sujet : « La projection des forces capillaires sur la verticale est équilibrée par une force élastique de réaction du solide. » [48]. Or ces forces verticales ne peuvent pas être déterminées par les arguments thermodynamiques vus plus haut. En effet, que ce soit dans la démonstration thermodynamique par minimisation ou par stationnarité, dans un cas nous excluons l'énergie libre du solide du raisonnement, dans l'autre les forces exercées par le solide sur le liquide ne travaillent pas. Donc le problème reste entier : quelle est la force exercée par le solide sur le liquide, pourquoi est-elle exactement égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  ? Il n'y a aujourd'hui aucun modèle qui permette de retrouver cette expression.

Ensuite, la question de la force exercée par les *liquides* sur les *solides* au voisinage de la ligne de contact est une question en tous points connexe à celle de la construction d'Young en termes de forces.

### Interprétation mécanique de la force sur un solide

La force que doit exercer un opérateur pour tirer une plaque hors d'un bain a été énoncée à l'équation (2.14) à partir d'un bilan thermodynamique :

$$\frac{F_{op}}{W} = \gamma_{LV} \cos \theta_Y . \quad (2.15)$$

On peut interpréter cette force verticale en tant qu'une force exercée par le liquide sur le solide au voisinage de la ligne de contact, et tirant selon l'interface liquide-vapeur. En effet, l'angle de contact à la ligne de contact sur le solide est bien l'angle d'Young  $\theta_Y$  (voir Figure 2.4). Par symétrie, la force totale est égale aux composantes verticales de ces forces de tension de surface liquide-vapeur (les composantes horizontales s'annulent), et est donc bien proportionnelle à la longueur  $W$  du contour et au cosinus de l'angle d'Young. On obtient bien par cette construction la même force  $W \gamma_{LV} \cos \theta_Y$  obtenue à (2.14).

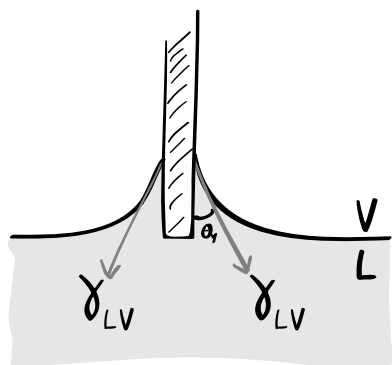


FIGURE 2.5 Interprétation de la force exercée par le liquide sur le solide : le liquide tire selon son interface avec la tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ . La force totale est donc verticale par symétrie et vaut  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  par unité de longueur du contour. Pourquoi ne dessinons-nous qu'une seule force alors que l'interprétation de la loi d'Young en nécessite trois ? Pourquoi seule la tension de surface liquide-vapeur intervient-elle pour exprimer la force sur le solide ?

Or cette interprétation pose elle aussi plusieurs problèmes. Tout d'abord, l'argument thermodynamique ne permet pas de déterminer où agissent exactement les forces, mais seulement leur résultante. Par des arguments de symétrie, on peut supposer qu'elles se situent en effet soit au niveau de la ligne de contact, soit éventuellement aux endroits où le solide est courbé. De plus, nous n'avons pas accès à toutes les composantes des forces, puisque les composantes perpendiculaires au déplacement de l'opérateur ne travaillent pas. Enfin, pourquoi seule la tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  intervient-elle dans cette expression alors que l'on cherche à exprimer la force exercée par le liquide sur le solide ? Cette expression est pourtant indépendante du solide. Pourquoi ne ferait-on pas intervenir les trois tensions de surface comme pour la construction d'Young ? Et, finalement, que devient ce raisonnement dans le cas du mouillage total pour lequel  $\gamma_{LV} > \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  ? En effet, dans ce cas, la force est-elle  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ , ou  $\gamma_{LV}$  ?

Pour expliciter la force exercée par le liquide sur le solide, de nombreux auteurs utilisent la construction d'Young, en argumentant que la force exercée par le liquide sur le solide est l'opposée de la force exercée par le solide sur le liquide, qui est la force manquante dans cette construction. C'est l'erreur de Finn dans ses nombreux articles à ce sujet [60, 61, 62]. En effet, la loi d'Young explicite l'équilibre du liquide, et non pas la force exercée par le liquide sur le solide. Or, si l'on fait cette confusion, on nie l'existence d'une force tangentielle du liquide sur le solide au voisinage de la ligne de contact. D'autre part, la force exercée par le solide sur le coin n'est pas l'opposée de la force exercée par tout l'ensemble du liquide sur le solide, car ce ne sont pas les mêmes systèmes, on ne peut donc pas appliquer le troisième principe de Newton de l'action et de la réaction. La question sous-jacente est donc bien la suivante : pourquoi ne dessine-t-on qu'une seule force dans la construction de la Figure 2.5, alors que l'on en dessine trois pour Young ?

Enfin, cette force est utilisée très largement pour mesurer des tensions de surface, par la méthode de Wilhelmy [66] et de Du Nouy [67] que nous expliciterons dans la suite. Les tensions de surface sont donc généralement calibrées par des mesures de forces, et non des mesures thermodynamiques. Or nous avons vu au premier chapitre qu'il pouvait y avoir des différences entre ces deux concepts pour la tension de surface des solides, qui interviennent pourtant dans la loi d'Young. Dans quel cadre exactement la loi d'Young reste-t-elle alors juste ? Dans un modèle auto-cohérent avec les mesures expérimentales, il est clair que la loi d'Young devrait être démontrée par les forces.

### Problèmes expérimentaux

La loi d'Young a toujours posé de nombreux problèmes expérimentaux. En effet, c'est la différence entre les tensions de surface qui détermine l'angle de contact, ce qui fait que la précision des mesures doit être très bonne pour pouvoir vérifier avec une précision suffisante la loi. De plus, c'est une loi en cosinus qui

doit être vérifiée, donc il s'agit soit d'avoir une grande gamme d'angles de contact en changeant les liquides, soit une grande précision sur la mesure de l'angle de contact pour pouvoir différencier la loi suivie. La loi à vérifier est la suivante :

$$\theta_Y = \cos^{-1} \left[ \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \right]. \quad (2.16)$$

Donc, si nous avons une précision de  $\delta\gamma$  identique sur les trois mesures des tensions de surface, alors, l'indétermination de l'angle est donnée par, lorsque la propagation des erreurs est aléatoire [68] :

$$\frac{\delta\theta_Y}{\theta_Y} = \frac{\delta\gamma}{\theta_Y} \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial\theta_Y}{\partial\gamma_i} \right)^2}, \quad (2.17)$$

$$= \frac{\delta\gamma}{\gamma_{LV}} \frac{1}{\theta_Y} \sqrt{\frac{2 + \cos^2 \theta_Y}{1 - \cos^2 \theta_Y}}, \quad (2.18)$$

$$= \frac{\delta\gamma}{\gamma_{LV}} \frac{\sqrt{3}}{\theta_Y^2} + O(\theta_Y^2) \quad \text{pour } \theta_Y \ll 1. \quad (2.19)$$

Lorsque l'angle est petit, le facteur multiplicatif  $\sqrt{3}/\theta_Y^2$  est de l'ordre de 1 pour  $\theta_Y = 3^{1/4} = 1,3 \text{ rad} \approx 75^\circ$  (le terme suivant du développement qui vaut  $\theta_Y^2/10\sqrt{3}$  représente alors exactement 10 % du terme d'ordre 0, le calcul est donc encore suffisamment valide), ce qui est un angle très grand. En dessous de cet angle, l'incertitude sur la détermination de l'angle d'Young diverge. Notamment autour de petits angles d'équilibre de l'ordre de  $10^\circ = 0,17 \text{ rad}$ , une erreur de 5 % sur les tensions de surface se résume en une indétermination de 300 % de l'angle d'Young ! De plus, la loi (2.18) diverge lorsque  $\theta_Y \rightarrow 180^\circ$  (le coefficient minimum dans cette loi est atteint pour  $\theta_Y \approx 110^\circ$  et vaut 0,8 entre  $\delta\theta_Y/\theta_Y$  et  $\delta\gamma/\gamma_{LV}$ ).

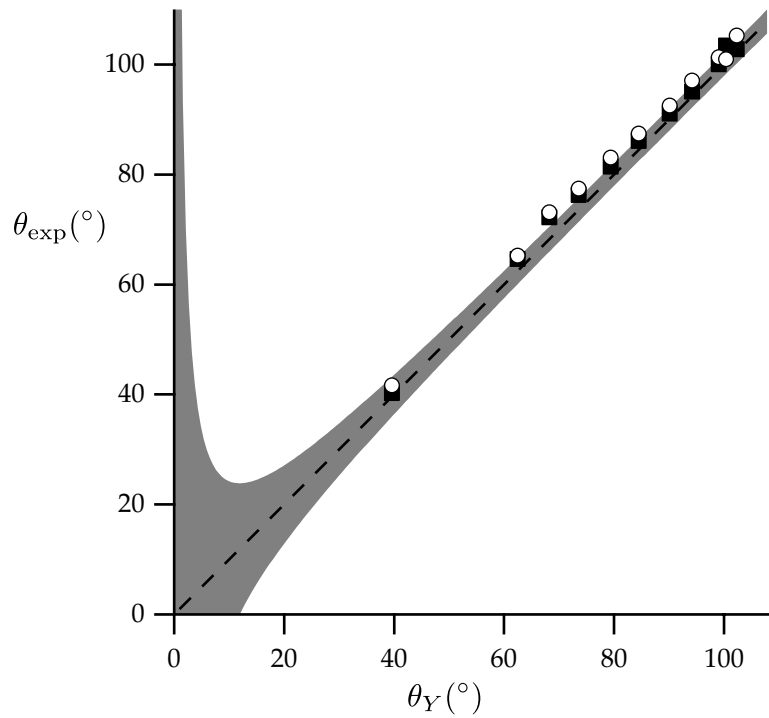
De plus, la loi d'Young est souvent amendée pour prendre des tensions de surface effectives [34, 33]. En effet, des phénomènes d'adsorption sont souvent présents, et la loi d'Young est modifiée par des tensions de surface effectives, prenant en compte ces effets, dont les effets thermodynamiques sont assez bien compris [voir la remarque à ce propos autour de l'équation (1.11)]. Pourquoi la loi d'Young reste-t-elle valide dans ce cadre ?

Pour finir, il y a eu assez peu de vérifications expérimentales dans la littérature de la loi d'Young, bien que son utilisation soit plus que généralisée. On peut l'expliquer par le fait que d'une part elle représente une situation idéale qu'il est peu aisé d'atteindre expérimentalement (avec les problèmes d'hystérésis par exemple), et d'autre part les mesures indépendantes des tensions de surface solide-liquide  $\gamma_{SL}$  et solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  sont particulièrement difficiles, d'autant plus que c'est leur différence  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$  qui est utile dans la loi d'Young.

### Vérifications expérimentales de la loi d'Young dans la littérature

On peut citer plusieurs tentatives intéressantes. La première est celle de Chaudhury et Whitesides en 1991 [69] : par une méthode astucieuse, ils ont réussi à mesurer les tensions de surface solide-liquide pour des solides élastiques (du PDMS dans leur cas, nous reviendrons sur ce qu'est le PDMS au chapitre 4). En étudiant la déformation du PDMS sous différentes charges, et dans différents liquides (un mélange eau-méthanol), ils en déduisent le travail d'adhésion et donc les tensions de surface solide-liquide d'après le modèle conçu par Johnson, Kendall et Roberts en 1971 (le modèle JKR) [70]. La comparaison avec les mesures indépendantes d'angle de contact et des tensions de surface des liquides est représentée sur la Figure 2.6.

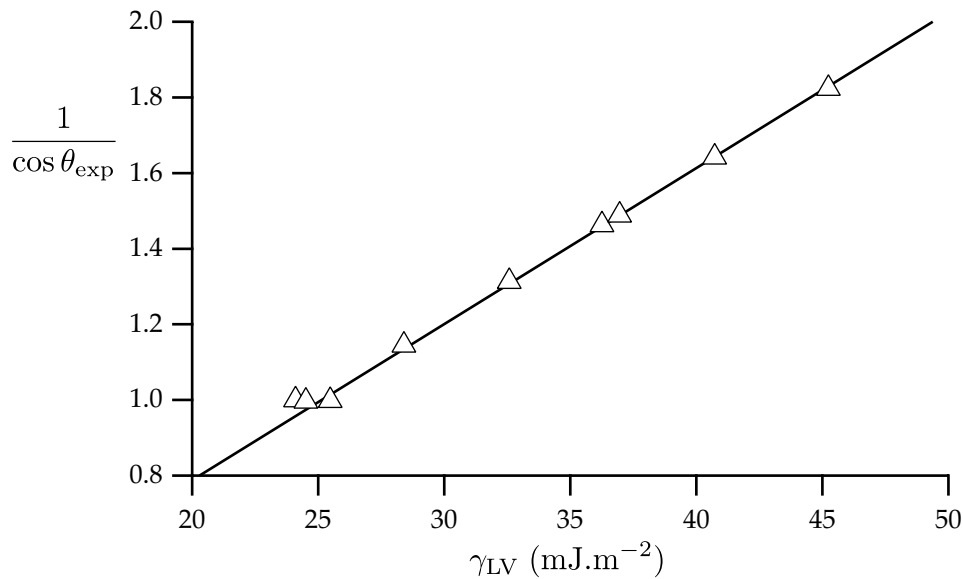
Ensuite, il y eu d'autres tentatives historiques pour vérifier la loi d'Young. La difficulté étant toujours de mesurer les tensions de surface avec le solide. Anita Bailey en 1967 a mesuré des tensions de surface avec le mica en le faisant se cliver soit dans une phase vapeur soit dans une phase liquide [71]. La mesure de la force et de la distance séparant les deux points de tirage des parties clivées permet d'en déduire le travail



**FIGURE 2.6** Angle de contact mesuré en fonction de l'angle d'Young donné par la mesure indépendante des tensions de surface :  $\theta_Y = \cos^{-1}[(\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}})/\gamma_{\text{LV}}]$ . Ces points sont obtenus pour différents mélanges eau-méthanol sur du PDMS. Les angles d'avancée (points blancs) et de reculée (points noirs) sont représentés. La ligne noire en pointillés représente la courbe théorique  $\theta_{\text{exp}} = \theta_Y$ . La zone grise représente l'indétermination de l'angle d'Young en ayant 5% sur les tensions de surface (de l'ordre de  $1 \text{ mN m}^{-1}$  sur les tensions de surface solide-liquide et solide-vapeur). Ces résultats expérimentaux sont ceux de Chaudhury et Whitesides publiés en 1991 [69].

nécessaire au clivage, et donc à la création de surface solide-vapeur ou solide-liquide si le clivage se fait dans une phase liquide. Ce problème a été décrit pour la première fois par Obreimoff en 1930 [72], et est utilisé de nos jours pour déterminer les énergies de fracture. Les mesures ont été réalisées pour l'eau et pour l'hexane sur le mica, ces deux liquides mouillant complètement le mica. Pour ces deux liquides, polaire et non-polaire, la relation en mouillage total  $\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  a bien été vérifiée dans les déviations standard de l'expérience, de l'ordre de 2%, ce qui est une prouesse expérimentale, car c'est bien la différence entre les tensions de surface du solide qui est importante, chacune étant individuellement mesurée de l'ordre de  $200 \text{ J m}^{-2}$ .

Enfin, Fox et Zisman ont réalisé des mesures systématiques de mouillage sur du PTFE (polytetrafluoroéthylène) en 1950 [34], reprises par exemple dans la revue de Bonn *et al.* [73]. Cela leur a permis d'affirmer que la différence  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  est une propriété du solide, indépendante du liquide. Ils ont en effet examiné le mouillage des chaînes carbonées de type alcanes, alky-ethers, alkyl-benzène (sur d'assez faibles amplitudes d'angles de contact) sur le PTFE, et montrent que  $\gamma_{LV} \cos \theta$  est relativement constant, et vaut entre 18 et  $20 \text{ J m}^{-2}$ . Ce n'est donc pas, encore une fois, en soi une vérification littérale de la loi d'Young. Bonn a fait de même avec des surfactants en solution aqueuse pour avoir une amplitude plus grande sur l'angle de contact. Les données sont reprises sur la Figure 2.7, et en effet, on observe que  $1/\cos \theta_Y$  est une fonction linéaire de  $\gamma_{LV}$ , dont la pente vaudrait  $1/(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ , et dont l'ajustement linéaire passe bien par zéro. La conjecture semble donc vérifiée, ainsi que la loi d'Young, mais les données manquent. Il serait probablement plus prudent d'en conclure que  $\gamma_{SL}$  n'a que peu d'influence dans les systèmes expérimentaux sur lesquels cela a été vérifié, car cela n'est définitivement pas le cas pour l'expérience de Chaudhury et Whitesides, qui ont pu faire varier  $\gamma_{SL}$  à solide constant de 5 à  $40 \text{ J m}^{-2}$  en modifiant le liquide continûment.



**FIGURE 2.7** Inverse du cosinus de l'angle de contact  $1/\cos \theta_{\text{exp}}$  en fonction de la tension de surface du liquide  $\gamma_{LV}$ , pour des solutions aqueuses d'un surfactant cationique sur des surfaces de diphenyl-benzène. La pente de la droite donne  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 24 \pm 1 \text{ mJ m}^{-2}$ , ce qui est cohérent avec la saturation à la limite mouillante pour  $\cos \theta_{\text{exp}} = 1$  en  $\gamma_{LV} \approx 25 \text{ mJ m}^{-2}$ , autrement dit, l'ajustement par une droite passe bien par l'origine aux incertitudes expérimentales près (de l'ordre de  $1 \text{ mJ m}^{-2}$ ). Ces résultats expérimentaux sont ceux de Bonn parus dans [73].

### Vérifications en dynamique moléculaire

Nous avons vu au premier chapitre (sous-section 1.2.2) comment réaliser des simulations de dynamique moléculaire des interfaces liquide-vapeur et liquide-solide. On prépare un système dans lequel on a deux

types de molécules, liquide ou solide, qui interagissent selon un potentiel de Lennard-Jones (1.29), avec deux amplitudes  $\epsilon_{LL}$  et  $\epsilon_{LS}$ , selon que l'on considère les interactions liquide-liquide ou liquide-solide. Les molécules de solide possèdent des positions fixes sur un réseau cristallin, alors que les molécules de liquide sont libres d'évoluer en fonction des interactions avec les molécules voisines. Pour un tel système, nous avons pu observer les structures des interfaces de la phase liquide qui se forme spontanément, avec la vapeur et avec le solide. Nous avons pu mesurer les contraintes normales et tangentielles dans le liquide, et ainsi mesurer les tensions de surface. En fonction du rapport des interactions  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$ , nous pouvons changer la mouillabilité. En effet, si les interactions liquide-solide sont faibles, alors le liquide mouille peu le solide, il préfère interagir avec des molécules de liquide qu'avec des molécules de solide. Au contraire, si les interactions liquide-solide sont fortes, alors le liquide est plus mouillant sur ce solide. Pour mesurer l'angle de contact d'équilibre, on doit faire une mesure des tensions de surface du système. Nous avons vu que la tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  est la contrainte d'excès à l'interface liquide-vapeur :

$$\gamma_{LV} = \int_{\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{V}} (p_N - p_T) dz . \quad (2.20)$$

De la même façon, d'après les figures 1.12 et 1.14 sans prendre en compte les contraintes internes au solide, la contrainte d'excès à l'interface solide-liquide est donnée par :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \int_{\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{L}} (p_N - p_T) dz . \quad (2.21)$$

Ainsi, l'angle d'Young est donné par le rapport des ces intégrales :

$$\cos \theta_Y^{MD} = \frac{\int_{\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{L}} (p_N - p_T) dz}{\int_{\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{V}} (p_N - p_T) dz} . \quad (2.22)$$

Sur la Figure 2.8(a) est représentée  $p_N - p_T$  pour une couche épaisse de liquide, où on peut donc apercevoir la traversée des deux interfaces. L'intégration de cette courbe est représentée sur la Figure 2.8(b). Le rapport des sauts de cette intégrale donne donc le cosinus de l'angle d'Young, et donc l'angle d'Young. Nous verrons au chapitre 3 que cette mesure est cohérente avec l'angle microscopique que fait une goutte de liquide à la ligne de contact.

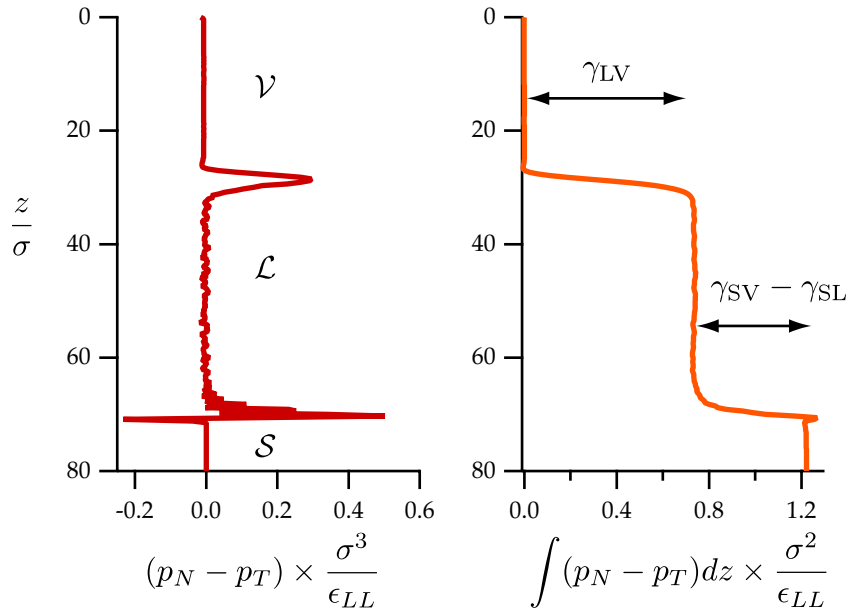
Pour différents rapports  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$ , on mesure alors différents angles d'Young, rappelés sur la Table 2.1. Sur cette table, nous avons aussi rappelé un autre résultat intéressant. En effet, dans le modèle de DFT simplifié développé au premier chapitre, le rapport des amplitudes des interactions de Van der Waals est relié à l'angle d'Young par l'équation suivante, d'après les équations (1.74) et (1.76) :

$$\frac{c_{SL}}{c_{LL}} = \frac{1 + \cos \theta_Y^{DFT}}{2} , \quad (2.23)$$

c'est-à-dire :

$$\cos \theta_Y^{DFT} = 2 \frac{c_{SL}}{c_{LL}} - 1 . \quad (2.24)$$

Ainsi, si l'on souhaite comparer le modèle de DFT simplifiée aux simulations de dynamique moléculaire, alors on doit comparer à interaction attractive constante, c'est-à-dire que les rapports  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$  et  $c_{SL}/c_{LL}$  doivent être égaux. On peut alors comparer les angles d'Young obtenus par les deux modèles, ce qui est rappelé sur la même table. On observe alors des résultats très différents. L'enseignement est le suivant : le phénomène de stratification non pris en compte dans la DFT simplifiée a une grande importance sur l'interaction effective entre le liquide et le solide. De plus, on observe qu'en effet la stratification résulte en une moins grande interaction, car les angles en dynamique moléculaire sont plus grands qu'en DFT simplifiée, cet effet ayant tendance à s'atténuer lorsque l'attraction par le solide devient plus forte. Quelle est alors l'influence de la stratification sur la loi d'Young ? Le modèle de DFT simplifiée peut-il mener à cette loi ?



**FIGURE 2.8** (a) Contraintes d'excès dans une couche de liquide en fonction de la distance aux interfaces en simulations de dynamique moléculaire. L'interface liquide-vapeur est située approximativement en  $z = 26\sigma$  et l'interface liquide-solide en  $z = 69\sigma$ . Le zoom sur chacune des interfaces a été représenté aux figures 1.10(c) et 1.13(c). (b) Intégration de la contrainte d'excès. Le premier saut correspond à  $\gamma_{LV}$  et le deuxième à  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ . Le rapport des deux donne le cosinus de l'angle d'Young. Ici, on trouve donc d'après l'équation (2.22) :  $\theta_Y = 130 \pm 1^\circ$ , en ayant pris pour cette simulation  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL} = 0,33$ .

$\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$	$\theta_Y^{\text{MD}}(^{\circ})$	$\theta_Y^{\text{DFT}}(^{\circ})$
0,33	$130 \pm 1,0$	109
0,40	$117 \pm 1,2$	102
0,47	$106 \pm 1,3$	94
0,53	$95 \pm 1,8$	86
0,60	$84 \pm 1,5$	78
0,67	$74 \pm 1,8$	71

**TABLE 2.1** Valeurs d'angles d'Young pour différentes interactions liquide-solide, calculées en dynamique moléculaire, d'après la méthode décrite sur la Figure 2.8, ou par le formalisme de la DFT simplifiée, d'après l'équation (2.24). La différence met en lumière l'influence du phénomène de stratification.



### Perspectives

En résumé, ces nombreuses interrogations sur la loi d'Young ont trouvé leurs échos régulièrement dans la littérature. L'interprétation mécanique de la loi d'Young a posé de nombreux problèmes et en pose encore aujourd'hui. Nous pouvons alors converger vers la question centrale : il n'y a pas à ce jour de démonstration quantitative *satisfaisante* en termes de forces de la loi d'Young. On peut retrouver en 1971 une interprétation microscopique cohérente par Sir Michael V. Berry dans un article peu connu [32]. C'est cette interprétation que nous allons rendre quantitative par la suite grâce au modèle développé au [premier chapitre](#). Nous allons nous concentrer sur son interprétation microscopique, et sur les points qui font encore débat.

En effet, nous l'avons vu, les tensions de surface sont généralement mesurées par des techniques de mesures de forces, Young doit donc être valide dans une interprétation en termes de forces. Or, dès qu'il s'agit d'exprimer les forces, nous sommes confrontés à des problèmes de définitions et à des problèmes d'échelle. En effet, dans le cas des solides nous avons aussi vu qu'il existe une différence entre énergie et contrainte de surface [20, 21]. Et, à l'échelle atomique, l'effet de la présence d'une interface avec un solide est complexe. Quels rôles sur les forces et les énergies possèdent les effets de stratification de densité, dans les quelques couches moléculaires à l'approche du solide ? Nous avons vu ci-dessus qu'il y a en effet une différence qualitative entre les mesures de dynamique moléculaire, et le modèle de DFT développé au premier chapitre. Cela a-t-il un effet sur la loi d'Young ? Cette question va nous permettre de revenir sur une autre question primordiale pour délibérer sur les effets de localisation de la sélection de l'angle de contact : à quelle échelle se fait la sélection ?

Pour apporter des réponses à ces questionnements, il y a donc deux approches. La première est expérimentale. Dans la littérature, nous l'avons vu, il y a eu peu de vérifications de cette loi, il s'agit donc de présenter dans la section suivante quelques rapides résultats expérimentaux qui permettent de la valider encore un peu plus ([section 2.2](#)). La deuxième approche est théorique. Comme pour le premier chapitre, nous allons commencer par présenter une interprétation microscopique cohérente ([section 2.3](#)), basée sur des raisonnements géométriques que le modèle simplifié de DFT développé précédemment nous permettra de justifier dans la suite du chapitre ([section 2.4](#) et [section 2.5](#)). Nous serons ensuite amenés dans les prochains chapitres à générer des formes d'interface par simulations numériques, nous examinerons donc dans la [section 2.6](#) le détail de l'interface à l'approche de la ligne de contact. Nous examinerons enfin à la [section 2.7](#) l'influence des hétérogénéités sur la loi d'Young par deux exemples. Un premier exemple est celui de l'électromouillage, qui survient lorsqu'à l'énergie libre nous ajoutons une contribution électrostatique qui agit sur une toute autre échelle, et qui modifie localement les équilibres d'un coin de liquide. Le deuxième exemple est celui de la stratification, et nous étudierons donc l'influence de ces effets sur la loi d'Young.

## 2.2 Vérification expérimentale de la loi de Neumann

### 2.2.1 Cas de Neumann, mouillage sur un substrat liquide

Les interfaces entre deux liquides possèdent beaucoup d'avantages expérimentaux par rapport aux interfaces liquide-solide. Expérimentalement les solides posent des problèmes nous l'avons vu. D'une part, leurs surfaces sont à l'échelle microscopique mal définies, ce qui est contraignant lorsque l'on souhaite justement étudier la situation de la ligne de contact localement. D'autre part, les mesures des tensions de surface solide-liquide ou solide-vapeur sont techniques, ce qui historiquement a posé un frein à la vérification expérimentale de la loi d'Young. Les techniques que nous avons abordées plus haut sont les techniques d'adhésion de Chaudhury et Whitesides, ou de clivage de Bailey. Au contraire, les mesures de tensions de surface liquide-vapeur ou liquide-liquide sont relativement simples. En utilisant un couple de liquides non miscibles, seule cette mesure intervient, ce qui simplifie le problème. La loi de Neumann [74] exprime l'angle d'équilibre d'une lentille de liquide qui repose sur un autre liquide. Un liquide  $\mathcal{A}$  mouille partielle-

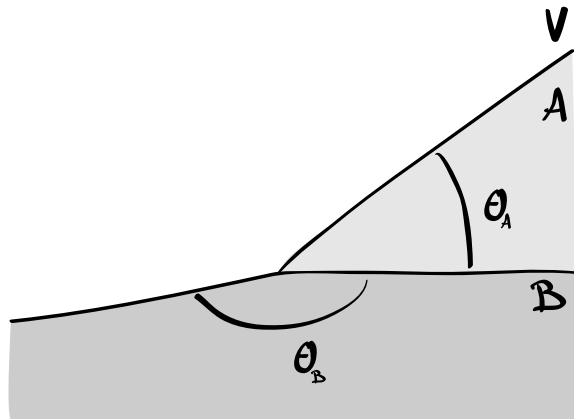
ment un autre liquide  $\mathcal{B}$ , appelé le substrat liquide (car il est en dessous, il possède donc une densité plus grande). La surface du substrat liquide n'est plus plane, mais se courbe pour minimiser les énergies de surface, notamment l'énergie interfaciale  $\gamma_{AB}$  entre les deux liquides  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . De même, l'angle de contact n'est plus donné par la loi d'Young précédente, mais par la double loi suivante :

$$\gamma_{AB} + \gamma_A \cos \theta_A + \gamma_B \cos \theta_B = 0 , \quad (2.25)$$

$$\gamma_A \sin \theta_A = \gamma_B \sin \theta_B . \quad (2.26)$$

$\gamma_A$  est la tension de surface entre la phase  $\mathcal{A}$  et la phase vapeur,  $\gamma_B$  est la tension de surface entre la phase  $\mathcal{B}$  et la phase vapeur. Les angles  $\theta_A$  et  $\theta_B$  sont les angles que font chaque phase  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  à la ligne de contact (voir Figure 2.9). On retrouve en particulier la loi d'Young si on examine l'équation (2.25) pour  $\theta_B = \pi$ .

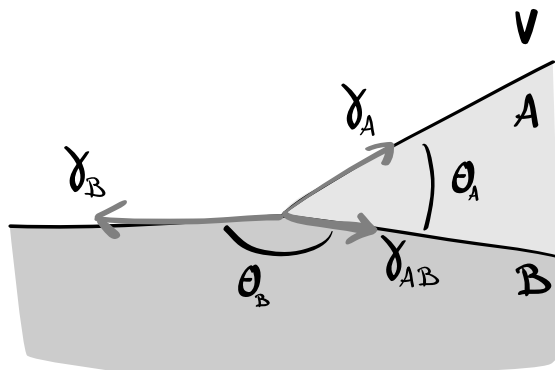
FIGURE 2.9 Triangle de Neumann : un liquide  $\mathcal{A}$  repose sur un liquide  $\mathcal{B}$  (la figure est ici alignée selon l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ ). L'angle de contact de la phase  $\mathcal{A}$  est  $\theta_A$ , l'angle de contact de la phase  $\mathcal{B}$  est  $\theta_B$ .



### Interprétation macroscopique

On interprète cette loi de la façon suivante[75, 9]. À l'équilibre, la force sur n'importe quel élément du système est nulle. En particulier, on peut prendre un volume qui contient la ligne de contact, et donc sa surface de contrôle coupe les interfaces de  $\mathcal{A}$  et de  $\mathcal{B}$  avec la phase vapeur et l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . Nous avons démontré dans le [premier chapitre](#) que les forces exercées par l'extérieur du système se situent aux interfaces et sont tangentes aux interfaces. Elles valent respectivement  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  et  $\gamma_{AB}$  par unité de longueur de ligne aux trois interfaces. L'équilibre de cet élément peut donc s'écrire selon deux directions données, par exemple parallèlement et perpendiculairement à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . On obtient alors les deux égalités (2.25) et (2.26). Le fait que la loi d'Young se retrouve à partir de cette loi provient du même argument. Enfin, l'égalité (2.26) selon la perpendiculaire ne s'applique pas au solide pour  $\theta_B = \pi$  car il faut prendre en compte la réaction du solide supplémentaire dans cette direction.

FIGURE 2.10 À la ligne de contact, l'équilibre des forces est interprété par cette construction : les tensions de surface tirent sur la ligne de contact.



### Mouillage de l'hexadécane sur l'eau

Pour trouver des liquides de tensions de surface bien différenciées, il faut aller chercher d'une part un liquide polaire, et d'autre part un liquide apolaire. Les liquides apolaires, comme des huiles, sont préférables car ils ne se contaminent pas. Ils ont des tensions de surface de l'ordre de  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Les liquides polaires, tels que l'eau, les alcools, présentant des fonctions chimiques polaires (avec des atomes d'électronégativités bien différenciées, tels que O et C, et dont la géométrie n'est pas symétrique), ont des tensions de surface beaucoup plus élevées, pouvant aller jusqu'à  $70 \text{ mN m}^{-1}$  pour l'eau. Le cas de l'eau est comme toujours particulier, du fait de la présence de nombreuses liaisons hydrogène. Nous avons donc essayé plusieurs couples. D'abord, nous avons testé des huiles silicones, mais elles mouillent totalement l'eau et les alcools. De plus, les huiles naturelles, sont trop peu « pures » pour être caractérisables facilement, et utilisables. Les alcanes, eux ne mouillent pas complètement l'eau. De plus ils ont des propriétés que l'on peut faire varier facilement, en faisant varier la longueur de leur chaîne. Nous avons donc finalement choisi d'étudier l'hexadécane sur l'eau.

Pour préparer l'alcane, nous avons distillé de l'hexadécane (*Aldrich* à 99% en masse). Sa température d'ébullition à pression ambiante est de  $287^\circ\text{C}$  donc sa distillation s'effectue sous un vide partiel de l'ordre de quelques millibars. Même à cette pression un bain d'huile a été nécessaire pour chauffer à  $150^\circ\text{C}$ . Le distillat récupéré a été ensuite analysé en RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$ . Ces analyses n'ont pas montré d'autre composé, les impuretés sont donc ultra minoritaires. Enfin, l'eau utilisée est une eau *milli-Q*, de résistivité supérieure à  $15 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Pour limiter les effets de diffusion des liquides l'un dans l'autre lors des mesures, nous préparons les solutions dans des ampoules à décanter. Nous les mélangeons l'un dans l'autre vigoureusement, et laissons reposer et diffuser une heure environ avant chaque utilisation. L'eau prélevée pour chaque mesure ainsi que les alcanes proviennent donc de ce mélange.

Les arguments développés par l'équation (2.19) montrent à quel point les mesures à la fois de tension de surface et d'angle de contact doivent être précises. Si l'on souhaite vérifier la loi de Neumann, il est alors absolument nécessaire d'obtenir des mesures d'angle et de tension de surface dont la précision est au moins inférieure à 1 %, et d'éviter de se placer dans la limite des angles trop faibles.

#### 2.2.2 Mesure d'une tension de surface liquide-vapeur

##### Techniques usuelles

Plusieurs méthodes sont envisageables pour mesurer des tensions de surface liquide-vapeur. Il existe deux stratégies. On peut d'une part faire des mesures optiques. Il s'agit alors d'analyser des formes d'interfaces, qui doivent dépendre de la tension de surface. Une première méthode consiste à analyser la forme d'une goutte pendante. La compétition entre le poids et la tension de surface détermine la forme de la goutte. De la même manière, on peut analyser des formes de gouttes tournantes, ou la hauteur d'un ménisque ou de la montée capillaire. Enfin, on peut aussi mesurer la relation de dispersion des petites ondes capillaires (devant la hauteur de la cuve utilisée) de la forme  $\omega^2 \sim \gamma k^3 / \rho$ . L'intérêt de la goutte tournante par exemple (une bulle est insérée dans un réservoir de liquide qui tourne selon un axe horizontal, sa forme résulte d'une compétition entre l'inertie et la tension de surface) est de ne pas avoir d'interface avec un solide. Au contraire, avec la goutte pendante ou la hauteur d'un ménisque, il y a une ligne de contact, donc il faut corriger les effets dus à un angle de contact avec le solide qui interagit avec le liquide. Enfin, ces méthodes optiques sont limitées par les effets optiques et le pouvoir de résolution du système d'imagerie utilisé.

D'autre part, on peut réaliser des mesures de forces. Une première méthode consiste à réaliser des mesures de pression à l'intérieur d'une bulle de diamètre contrôlé. D'après la loi de Laplace, on peut en tirer la tension de surface. Une deuxième méthode consiste à plonger une plaque dans un liquide, et mesurer la force nécessaire pour maintenir la plaque en place, comme nous l'avons décrite plus haut. Pour éviter la dépendance avec l'angle de contact, on utilise en général une plaque de platine que la plupart des liquides mouille totalement ( $\theta_Y = 0$ ). Cette méthode est appelée méthode de Wilhelmy [66]. Les effets qui peuvent contaminer la mesure sont les effets de pression d'Archimède. On place en général pour cela le bas de la

plaque au niveau du bain de sorte que cette force possède une résultante verticale nulle sur la plaque. Cette méthode est statique ce qui peut avoir un intérêt dans certains cas, pour des liquides visqueux par exemple, ou pour des suspensions qui évoluent dans le temps.

Pour éviter les problèmes dus à l'angle de contact, une autre alternative est d'utiliser un anneau de platine. Cette méthode est connue depuis le XIX<sup>e</sup> siècle et a été décrite par Lecomte du Noüy [67]. Elle est très largement utilisée dans la littérature. Lorsque l'on sort progressivement l'anneau du bain, un pont capillaire se forme sous l'anneau, et l'angle que fait le liquide avec l'anneau devient progressivement vertical, moment pour lequel la force est maximale. Ensuite, le pont capillaire passe sous l'anneau, et la force diminue. La force maximale est donc reliée à la tension de surface.

Ces méthodes de forces sont en général plus précises car les balances utilisées sont extrêmement précises. De plus, la méthode à l'anneau est plus précise car la longueur de la ligne de contact est aisément plus grande qu'avec une plaque. Elle est de plus applicable aux mesures de tensions de surface liquide-liquide, contrairement à la plaque qui possède un plus gros volume, et dont la correction de poussée d'Archimède n'est pas calibrée.

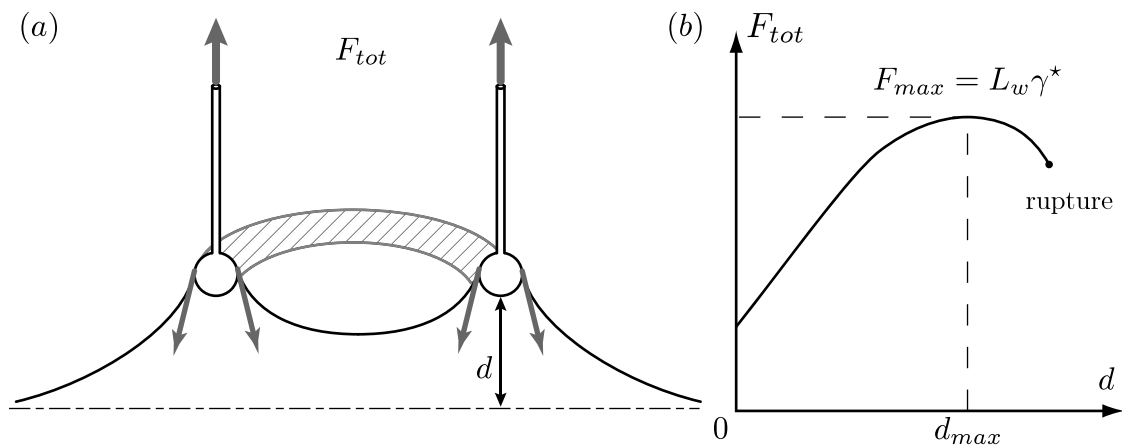


FIGURE 2.11 (a) Forces capillaires exercées par un liquide sur un anneau de platine, à angle de contact nul. (b) Résultante en fonction de la distance de l'anneau au dessus du bain. La force atteint un maximum aisé à déterminer, et relié à la tension de surface.

### Amélioration de la méthode de l'anneau

Pour mesurer les tensions de surface hexadécane/air, eau/air et hexadécane/eau, nous utilisons la méthode de l'anneau. La mesure est effectuée avec un tensiomètre Krüss MK100 MK2 qui possède une balance de position contrôlée précise à  $10^{-5}$  g (soit l'équivalent de  $10^{-3}$  mN m<sup>-1</sup>), et un plateau thermalisé et motorisé, contrôlé en position à  $10^{-7}$  m. L'anneau de platine de diamètre environ 2 cm, possède quant à lui une longueur de mouillage de  $L_w = 119,9$  mm, longueur de la ligne de contact sur l'anneau.

La détection de la position du bain et de la force maximale est automatique, et la tension de surface est déduite du bilan des forces sur l'anneau lorsque l'interface est verticale :

$$F_{max} = L_w \gamma + F_p \quad (2.27)$$

où  $F_p$  est la pression d'Archimède sous l'anneau, qui tire l'anneau vers le liquide. Cette correction peut représenter jusqu'à 20 % de la force maximale, ce qu'il est donc absolument nécessaire de compenser pour mesurer  $\gamma$  précisément. Il existe pour cela des tables de corrections, fonction de la densité du liquide, et qui sont connues sous les noms des corrections de Harkins et Jordan en 1930 [76], Zuidema et Waters en 1941 [77] ou encore Huh et Mason [78, 79], fiables dans des précisions de 1 %, alors que la répétitivité statistique des mesures avec cet appareil est de l'ordre de 0,1 mN m<sup>-1</sup> soit de 0,2 à 0,5 %.

Toutefois, nous avons pu générer les formes des interfaces en intégrant complètement l'équation de l'interface, et donc nous avons pu comparer les courbes expérimentales avec la courbe complète de la force en fonction de la distance, ce qui nous a permis d'avoir une plus grande précision sans utiliser les tables de corrections. La seule mesure du maximum *et* de la position du maximum permet d'améliorer les mesures à moins de 0,5 % d'incertitude, de l'ordre de la répétitivité statistique des mesures. La méthode complète est décrite à l'annexe A. Au final, nous mesurons les tensions de surface de l'eau à  $71,4 \text{ mN m}^{-1}$  (à 0,1 %), de l'hexadécane à  $25,1 \text{ mN m}^{-1}$  (à 0,4 %), et eau/hexadécane à  $51,0 \text{ mN m}^{-1}$  (à 0,2 %). Enfin la densité de l'hexadécane est mesurée grâce à un pycnomètre à  $d = 0,771 \pm 0,001$ .

### 2.2.3 Mesure d'un angle de contact

#### Techniques usuelles

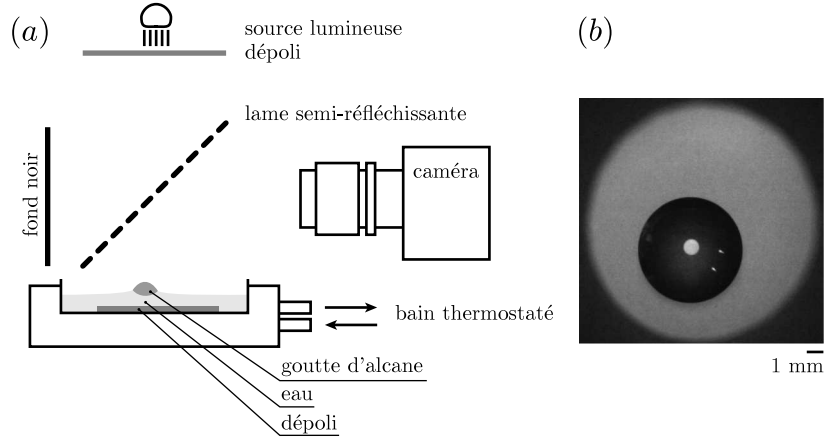
De la même manière que pour les mesures des tensions de surface, il existe des mesures optiques et des mesures de forces pour déterminer expérimentalement les angles de contact. Les mesures de forces sont les mêmes que précédemment avec la plaque par exemple. Une fois que l'on a mesuré la tension de surface indépendamment, on peut s'en servir pour mesurer des angles. Mais la grande majorité des mesures d'angle de contact proviennent des mesures optiques.

Presque toutes les mesures optiques citées ci-dessus sont encore une fois applicables pour mesurer des angles de contact lorsque l'on a mesuré indépendamment la tension de surface, et lorsqu'elles font intervenir un solide. En effet, la forme de l'interface liquide proche d'un solide fait intervenir à la fois la tension de surface et l'angle de contact. Il existe d'autres techniques de mesures d'angle de gouttes par réflexion, ou par vision directe. La réflexion directe d'un faisceau laser ou les interférences produites dans le coin peuvent être utilisées pour déterminer l'angle de contact, notamment lorsqu'il est faible. Lorsqu'il est suffisamment grand, on préfère en général la vue de côté de la goutte. Un ajustement du profil par une calotte sphérique et une bonne détermination de la position du substrat permettent de mesurer précisément l'angle de contact d'une goutte. Nous utiliserons notamment la technique de la hauteur du ménisque et de la goutte vue de côté dans les chapitres 4 et 5.

#### Mesure du rayon d'une lentille

Pour le mouillage d'un liquide sur un autre liquide, il existe une autre technique optique simple à mettre en oeuvre. Il s'agit de mesurer le rayon de la goutte vue de dessus. Le rayon de la goutte est en effet une fonction du volume et de l'angle de contact de la goutte. Il faut donc mesurer aussi indépendamment le volume de la goutte, ce qui est relativement aisé par des mesures de poids. Donc si on inverse cette relation en théorie, on obtient une mesure l'angle de contact. Dans le cas de lentilles liquides, nous allons le voir, cette relation n'est pas forcément aisée à déterminer, nous serons obligés de l'intégrer numériquement.

La mesure du rayon est aisée, elle se fait grâce au dispositif décrit sur la Figure 2.12, et au traitement des images récoltées. La détection de l'interface se fait avec une détection de seuil, suffisamment précise à moins de 0,5 % grâce à la bonne qualité des images. Une calibration typique du dispositif d'imagerie est de  $12,6 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{m pix}^{-1}$ . Ce traitement est important car il permet une mesure de l'angle la plus précise possible, et c'est finalement lui qui est limitant. Les gouttes sont créées par des propipettes de précision. Leur volume (typiquement de 1 à 10  $\mu\text{L}$ ) est mesuré par la mesure différentielle du poids de la pointe de la pipette grâce à une balance de précision ( $<0,1 \text{ g}$  soit 0,1  $\mu\text{L}$ ). Pour le couple hexadécane sur l'eau, les mesures sont reportées sur la Figure 2.14(b).



**FIGURE 2.12** (a) Pour mesurer le rayon des gouttes, on forme grâce à un système optique leur image sur un appareil photographique. Ce système optique comprend un dispositif d'éclairage, une lame semi-réfléchissante, et un plateau amovible horizontalement et thermostaté destiné à recueillir le bain d'eau et sa goutte flottante d'alcane. (b) Exemple de photographie d'une goutte d'hexadécane sur de l'eau. Le volume de la goutte est d'environ 10  $\mu\text{L}$ , et son rayon de 3 mm.

#### 2.2.4 Profil numérique de lentilles liquides

Il s'agit de vérifier maintenant les résultats expérimentaux avec ce que donne la théorie, qui comporte deux bouts. D'une part, l'équation des interfaces, qui ne pose pas de problème théorique, est donnée par la loi de Laplace : la courbure est proportionnelle à la différence de pression entre deux côtés d'une interface. D'autre part, les conditions aux limites sont données par la loi de Neumann (2.25) et (2.26), que nous voulons vérifier. Les conditions de pentes des interfaces à la ligne de contact sont donc restreintes par les valeurs des tensions de surface. Nous réalisons alors une intégration numérique des équations des interfaces avec les conditions aux limites données par la loi de Neumann à la ligne de contact.

##### Équations des interfaces

Ces équations sont exprimées en symétrie axicirculaire. Nous devons donc déterminer les profils  $z_i(r)$  des trois interfaces. Pour simplifier  $z = 0$  représente le bain statique loin de la lentille. On note  $A$  le liquide qui forme la lentille (un Alcane), de densité  $\rho_A$  et  $B$  le liquide plus dense (le Bain d'eau), sous la lentille, de densité  $\rho_B > \rho_A$ . Les tensions de surface des trois interfaces alcane/air, eau/air et alcane/eau sont donc notées respectivement  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  et  $\gamma_{AB}$ . Enfin, on note la surpression à l'intérieur de la lentille  $\delta P$ . Ce paramètre est en fait une mesure de la taille de la goutte. Les notations sont rappelées sur la Figure 2.13.

Les trois interfaces alcane/air, alcane/eau et eau/air sont alors décrites par les trois équations suivantes respectivement :

$$\rho_A g z_A - \delta P = \gamma_A \kappa_A , \quad (2.28)$$

$$(\rho_B - \rho_A) g z_{AB} + \delta P = \gamma_{AB} \kappa_{AB} , \quad (2.29)$$

$$\rho_B g z_B = \gamma_B \kappa_B , \quad (2.30)$$

où  $\kappa$  dénote la courbure de l'interface, positive lorsque l'interface est tournée vers le haut dans ces notations, et qui s'exprime de la façon suivante en coordonnées cylindriques :

$$\kappa = \frac{1}{r} \frac{z'}{\sqrt{1+z'^2}} + \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} . \quad (2.31)$$

L'intégration du profil dépend donc d'un certain nombre de paramètres. Tout d'abord, on adimensionne les longueurs par la longueur capillaire du bain  $\ell_B = \sqrt{\gamma_B / \rho_B g}$ , et on continue par simplicité des notations

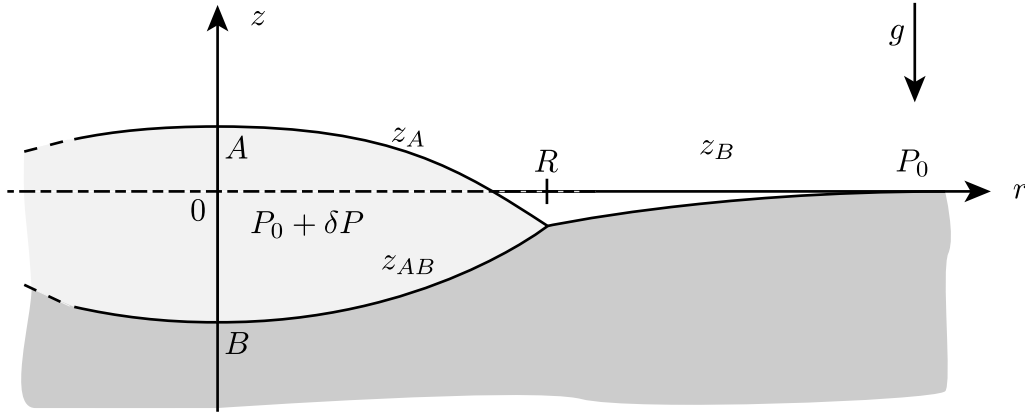


FIGURE 2.13 Lentille flottante, notations.

de noter les variables adimensionnées  $z$ ,  $\kappa$  et  $r$ . Les paramètres sans dimensions restant dans ces équations sont alors  $\gamma_1 = \gamma_B/\gamma_A$ ,  $\gamma_2 = \gamma_B/\gamma_{AB}$ ,  $d_A = \rho_A/\rho_B$ , et enfin  $z_0 = \delta P/\sqrt{\gamma_B \rho_B g}$ . Les équations (2.28, 2.29, et 2.30) se réécrivent alors :

$$z_A'' = \gamma_1(1 + z_A'^2)^{3/2} (d_A z_A - z_0) - \frac{1}{r} z_A'(1 + z_A'^2), \quad (2.32)$$

$$z_{AB}'' = \gamma_2(1 + z_{AB}'^2)^{3/2} [(1 - d_A) z_{AB} + z_0] - \frac{1}{r} z_{AB}'(1 + z_{AB}'^2), \quad (2.33)$$

$$z_B'' = z_B(1 + z_B'^2)^{3/2} - \frac{1}{r} z_B'(1 + z_B'^2). \quad (2.34)$$

Les conditions aux limites à la ligne triple en  $r = R$  sont des conditions de correspondance :  $z_A(R) = z_{AB}(R) = z_B(R)$ , et des conditions sur les pentes de l'interface d'après la loi de Neumann qui s'expriment dans les variables adimensionnées :

$$\frac{z_B'(R)}{\sqrt{1 + z_B'(R)^2}} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{z_A'(R)}{\sqrt{1 + z_A'(R)^2}} + \frac{1}{\gamma_2} \frac{z_{AB}'(R)}{\sqrt{1 + z_{AB}'(R)^2}}, \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{\sqrt{1 + z_B'(R)^2}} = \frac{1}{\gamma_1} \frac{1}{\sqrt{1 + z_A'(R)^2}} + \frac{1}{\gamma_2} \frac{1}{\sqrt{1 + z_{AB}'(R)^2}}. \quad (2.36)$$

Il y a encore deux conditions aux limites que l'on peut exprimer proches de l'axe de symétrie, pour  $r \ll 1$ , qui nous permettent même d'avoir un développement asymptotique de la solution sur l'axe. En effet, on a  $z'(0) = 0$  donc par développement de Taylor  $z' \approx z''(0)r$  et  $z \approx z(0) + 1/2 z''(0)r^2$ . Donc d'après les équations (2.32 et 2.33) on peut exprimer les développements asymptotiques des interfaces A et AB :

$$z_A''(0) = \frac{1}{2} \gamma_1 (d_A z_A(0) - z_0), \quad (2.37)$$

$$z_{AB}''(0) = \frac{1}{2} \gamma_2 [(1 - d_A) z_{AB}(0) + z_0]. \quad (2.38)$$

Enfin, la dernière condition aux limites à respecter est  $z_B(\infty) = 0$ .

### Intégration numérique

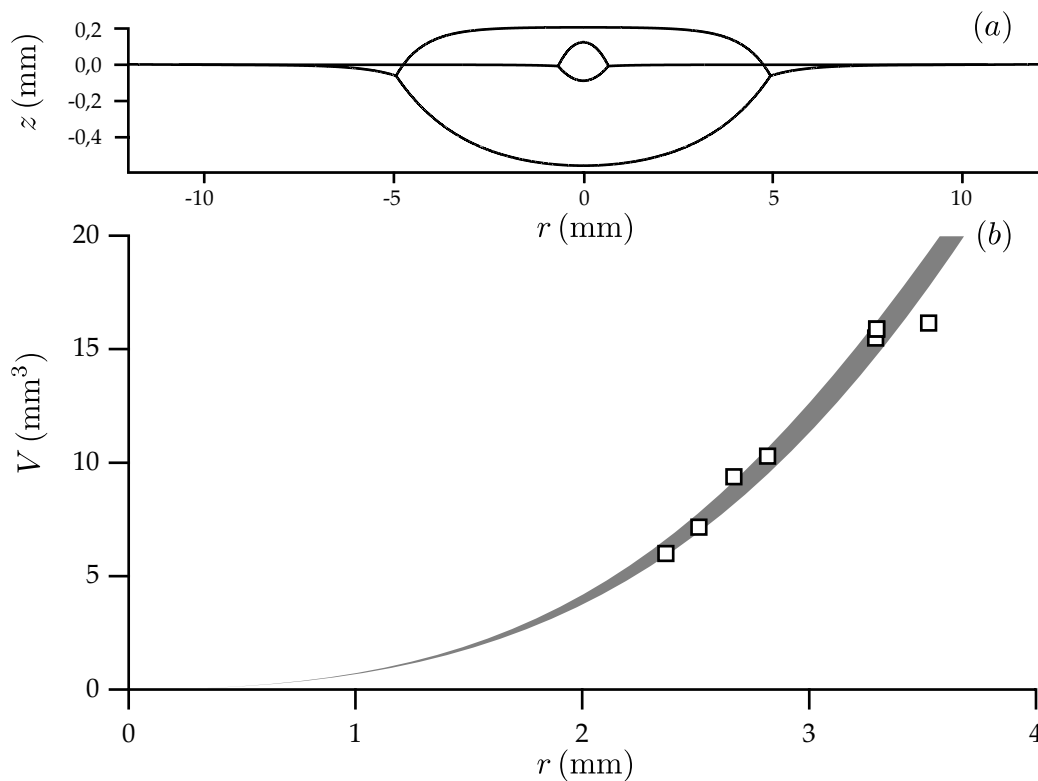
Nous intégrons ces équations numériquement grâce à un algorithme de Runge-Kutta d'ordre quatre [80] et en réalisant des dichotomies sur les valeurs des paramètres initiaux pour trouver ceux qui vérifient les bonnes conditions aux limites. Pour un ensemble de paramètres  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $d$ , qui sont expérimentaux, nous fixons ensuite un paramètre  $z_0$  qui détermine la taille de la goutte (une petite pression  $\delta P$  donc un petit



$z_0$  décrit de grandes gouttes car la différence de pression entre le bain et la goutte est faible). Il reste donc à trouver les deux paramètres  $z_A(0)$  et  $z_B(0)$  qui vérifient toutes les conditions aux limites. Puisque nous avons déterminé un développement asymptotique au centre, l'intégration numérique démarre de  $r = 0$  avec une pente nulle pour  $z_A$  et  $z_{AB}$  et une courbure donnée par le développement asymptotique. On cherche alors, à  $z_A(0)$  fixé, le seul paramètre  $z_{AB}(0)$  qui peut vérifier à la fois les deux conditions de pente lorsque les deux profils se croisent (2.35 et 2.36). On intègre alors  $z_B$  à partir de ce point et de la pente  $z'(R)$  donnée par une de ces deux équations, et on fait varier le paramètre  $z_A(0)$  de sorte que  $z'(10R)$  ne diverge pas et tende vers zéro, le niveau du bain statique. Un résultat typique pour les valeurs des tensions de surface et des densités de l'hexane et de l'eau est représenté sur la Figure 2.14(a).

### 2.2.5 Vérification de la loi de Neumann

La comparaison entre les résultats expérimentaux et l'intégration numérique des profils est représentée sur la Figure 2.14(b). Pour représenter le résultat de l'intégration numérique, nous avons utilisé les erreurs de l'ordre de 0,5 % sur les mesures des tensions de surface, et représenté le faisceau de courbes numériques correspondant par une zone grisée sur la figure. Nous observons que les points expérimentaux passent très bien par la courbe théorique dans les barres d'erreur, à la fois sur les mesures de la forme de la goutte, et sur les mesures des tensions de surface.



**FIGURE 2.14** (a) Profils de gouttes calculés numériquement pour les tensions de surface en jeu expérimentalement pour différents volumes. (b) Comparaison entre les points expérimentaux ( $\square$ ), dont la taille correspond aux erreurs expérimentales, et la théorie, intégrée numériquement. La zone grisée correspond à l'erreur de l'ordre de 0,5 % sur les valeurs des tensions de surface.

En conclusion, la loi de Neumann, une extension de la loi d'Young, est vérifiée dans nos conditions expérimentales, ce qui n'avait jamais été réalisé : tout va pour le mieux ! Pour être totalement univoque, cette expérience mériterait cependant de changer d'alcane, de remplacer l'eau par d'autres liquides polaires, et d'explorer de plus grandes amplitudes de cette loi. Il s'agit maintenant d'essayer de comprendre *pourquoi* ça « marche » si bien.

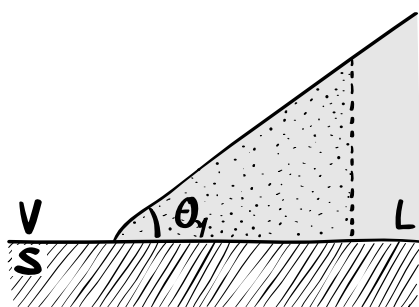


## 2.3 Interprétation microscopique

Commençons tout d'abord par noter que la ligne de contact en elle-même ne représente pas un système matériel. Cette ligne mathématique représente la séparation formelle entre les parties mouillée et sèche du solide. La question de connaître quelles sont les forces à la ligne de contact est donc mal posée. Il s'agit plutôt de connaître les forces sur une portion de liquide, ou une portion de solide, clairement définie, qui représente bien un nombre défini de molécules, une collection de matière donnée, et qui peuvent être soumises à des forces. Nous essaierons donc de définir proprement les systèmes sur lesquels on applique les forces, comme nous l'avons fait au [premier chapitre](#). Nous verrons ainsi qu'une bonne définition des systèmes permet de retrouver un équilibre des forces satisfaisant, cohérent avec les prédictions thermodynamiques.

### 2.3.1 Forces sur un coin de liquide

Considérons dans un premier temps les forces qui s'exercent sur une portion d'un coin de liquide au voisinage de la ligne de contact, comme dans la [Figure 2.15](#). Le liquide est donc un coin d'angle  $\theta_Y$ , qui repose sur un solide plan, semi-infini. On coupe le système à une certaine distance de la ligne de contact, en fait suffisamment loin pour qu'à la limite, le liquide ne voie plus le coin. À l'échelle microscopique, une centaine de tailles moléculaires serait suffisant. Deux types d'interactions sont à prendre en compte pour établir les contraintes dans ce système : les interactions avec le solide et les interactions avec le liquide.



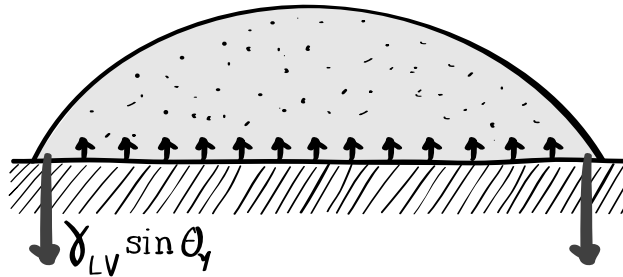
**FIGURE 2.15** Système sur lequel nous devons examiner l'équilibre des forces. La forme de l'interface liquide-vapeur proche de la ligne de contact n'a pour l'instant que peu d'importance. Loin de la ligne de contact, le liquide est un coin d'angle  $\theta_Y$ .

#### Force attractive exercée par le solide

Considérons ensuite les interactions avec le solide. On voit tout de suite par symétrie de translation horizontale du solide que chaque molécule de liquide expérimente de la part du solide une force attractive verticale. La résultante des forces attractives du solide est donc elle aussi verticale, normale à l'interface du solide. Loin de la ligne de contact, au niveau de l'interface liquide-solide, cette attraction est localement compensée par la répulsion. Ce n'est que proche de la ligne de contact qu'elle n'est pas compensée puisque la répulsion tend vers zéro ( $P_v$ ) à la ligne de contact (on suppose que la pression de la vapeur  $P_v$  est nulle pour le raisonnement), car elle est nulle ( $P_v$ ) hors du liquide. Il reste donc une composante verticale, non compensée par la répulsion, fortement localisée au voisinage de la ligne de contact. Nous verrons dans la suite que cette composante est égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$ .

L'existence de cette force a été récemment remise en question par Finn [60, 61]. Pour montrer que cette force est nécessaire à l'équilibre, nous pouvons par exemple considérer le cas d'une goutte de petite taille posée sur un substrat solide plan (voir la [Figure 2.16](#)). Cette goutte possède une courbure  $\kappa$  constante, et se raccorde au solide avec un angle de contact  $\theta_Y$ . Considérons les forces qui s'exercent sur la goutte entière. À l'intérieur de la goutte, nous avons vu qu'il existe une pression de Laplace qui appuie sur le solide avec la surpression  $\gamma_{LV}\kappa$ . Le solide par réaction doit donc appuyer sur la goutte avec la même force au niveau de l'interface liquide-solide. Si la goutte est en équilibre, le solide doit alors retenir, grâce à ses interactions

attractives, le liquide, ce qu'il fait au niveau de la ligne de contact. La contribution nécessaire pour être à l'équilibre est alors égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de la ligne de contact [81, 82, 83]. Notons que ce résultat se démontre pour des gouttes axisymétriques à 3D, comme pour des gouttes invariantes par translation à 2D. Expérimentalement, cette force a été mise en évidence par l'étude des déformations élastiques de solides mous sous une ligne de contact [84, 84, 85, 86, 87].



**FIGURE 2.16** Forces agissant sur une goutte de liquide (en gris clair tacheté) de courbure  $\kappa$  et d'angle de contact  $\theta_Y$ . Le système est en équilibre dont toutes les forces extérieures doivent se compenser. À cause de la pression de Laplace  $\gamma_{LV}\kappa$ , le solide exerce une réaction sous la goutte à l'interface liquide-solide (les petites flèches noires vers le haut). Au voisinage de la ligne de contact, la répulsion et l'attraction par le solide ne se compensent pas. Le solide doit exercer une attraction, par symétrie verticale, égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de la ligne de contact (force grises vers le bas).

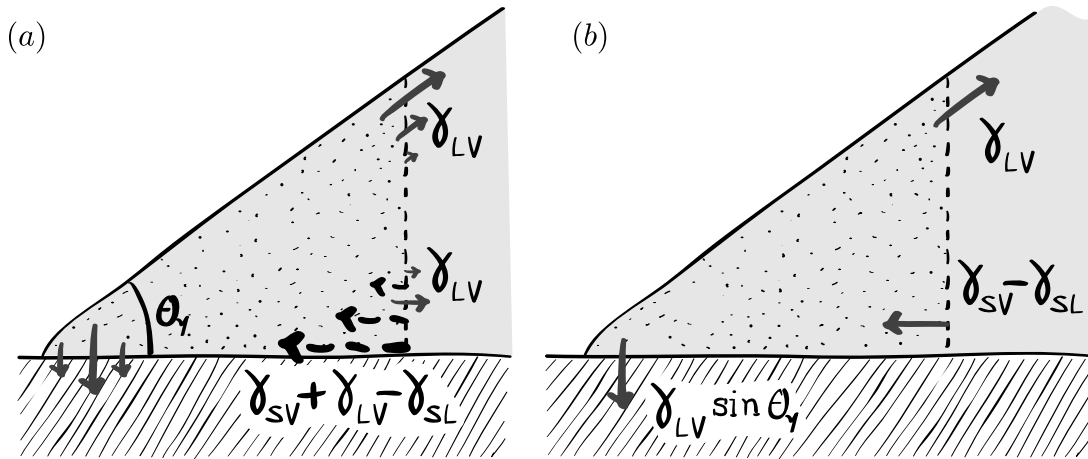
Finalement, c'est bien cette force qu'il nous manquait pour atteindre l'équilibre vertical des forces sur la Figure 2.4. Cette force a souvent été interprétée comme étant une réaction de la part du solide au fait qu'il n'y avait pas équilibre, le coin tirant sur le solide [48]. Nous avons ici clarifié l'origine moléculaire de cette force normale.

### Construction complète

Pour finaliser la construction des forces sur une portion de coin de liquide, nous pouvons maintenant incorporer sur la Figure 2.17 les forces aux interfaces, loin de la ligne de contact, que nous avons déjà vues au premier chapitre. En effet, l'effet attractif du solide ne pouvant générer que des forces verticales, les forces horizontales nécessaires à la construction d'Young proviennent de la présence du liquide à l'extérieur du système. Le long de l'interface liquide-vapeur à la limite du coin, la tension de surface  $\gamma_{LV}$  tire sur le système, comme nous l'avons vu à la Figure 1.12. Une force similaire apparaît de la même façon au coin du système à l'interface liquide-solide, loin de la ligne de contact. Nous avons vu à la Figure 1.14 qu'une force tangentielle, due à la présence d'un solide prenant la place du liquide, apparaît. Elle est répulsive et possède l'amplitude  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ . En incluant ces forces, on obtient finalement un équilibre des forces comme indiquées sur la Figure 2.17, lorsque la relation d'Young est respectée. En fait, avec cette construction, nous pouvons même vérifier que le moment résultant est nul. Cela nous donne ainsi une image plus physique de la construction d'Young, qui avait déjà été avancée par Berry en 1971 dans un article très peu cité [32] par les mêmes arguments qualitatifs mais sans en donner de démonstration.

### 2.3.2 Forces du liquide sur le solide

La mesure de la tension de surface liquide-vapeur est directement reliée à la force exercée par le liquide sur le solide comme nous l'avons vu précédemment. Ici, il s'agit alors d'étudier les forces qui s'appliquent au solide, et non pas au liquide comme nous venons de le faire. La situation est donc totalement différente, notamment par le fait qu'ici les forces ne sont pas à l'équilibre.

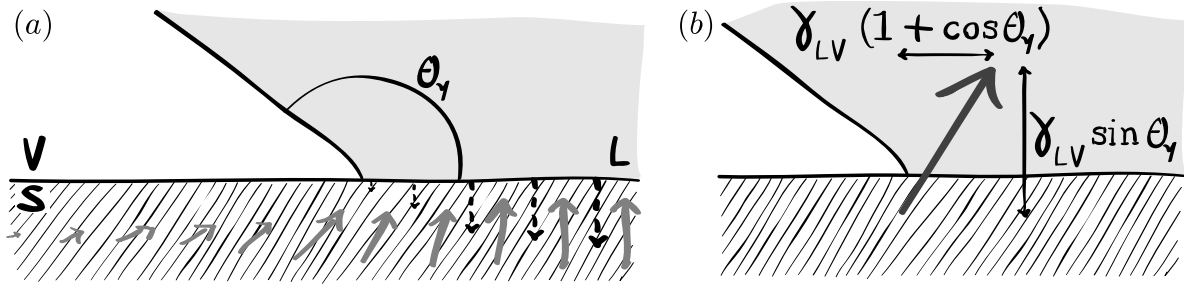


**FIGURE 2.17** Forces agissant sur une portion du liquide (région tachetée) au voisinage de la ligne de contact. La limite de cette portion (les pointillés) se situe suffisamment loin de la ligne de contact de sorte que la géométrie proche de cette ligne n'influence pas le résultat. La pression dans la phase vapeur  $P_v$ , qui agit finalement sur tout le pourtour du système, n'est pas représentée. (a) Distribution des forces dans le système. Chaque coin du système peut être traité séparément. Le coin en haut à droite est à l'interface liquide-vapeur. Le reste du liquide y exerce donc comme sur la [Figure 1.12](#) une force attractive  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur. Le coin en bas à droite est à l'interface liquide-solide. D'après les figures 1.12 et 1.14, le reste du liquide y exerce une force répulsive  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$  par unité de longueur. Enfin, le liquide proche de l'interface liquide-solide est attiré par le solide. Cette force est équilibrée par la répulsion du solide partout, sauf proche de la ligne de contact. (b) Schéma complet des forces extérieures qui agissent sur le coin de liquide. Le système est à l'équilibre : la résultante et le moment total en tout point sont nuls.

### Forces agissant sur le solide au voisinage de la ligne de contact

Proche de la ligne de contact, le liquide ressemble à un coin d'angle  $\theta_Y$ . Le solide qui est en dessous est attiré par les molécules de liquide, de par l'interaction liquide-solide. D'autre part, le solide est repoussé à l'interface avec le solide à cause de la pression répulsive. Nous venons de l'évoquer, loin de la ligne de contact, l'attraction du liquide est verticale, et la répulsion du liquide se compensent exactement. Proche de la ligne de contact toutefois, la répulsion tend vers zéro, alors que l'attraction est de plus longue portée, elle ne s'annule donc pas complètement, seulement à une certaine distance au-delà de la ligne de contact. Comme nous allons le démontrer dans quelques pages, la force verticale (normale à l'interface) exercée par le liquide sur le solide à proximité de cette ligne de contact est égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur, ce qui est cohérent avec l'interprétation d'une tension de surface qui tire le long de l'interface. Toutefois, la composante horizontale, parallèle à l'interface liquide-solide, n'est pas  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ , mais  $\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y)$ , ce que nous allons démontrer à la [sous-section 2.5.3](#). Ceci peut être compris de la manière suivante. La [Figure 2.18\(a\)](#) illustre le fait que la force tangentielle est due aux forces attractives longue portée entre les molécules de liquide et les molécules de solide. De plus, dans le [chapitre précédent](#), nous avons démontré que l'interaction liquide-solide possède une amplitude proportionnelle à  $A_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y)$ . Il n'y a donc aucune raison pour que la force tangentielle soit en  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ .

L'effet de cette force est illustré alors sur la [Figure 2.18\(b\)](#). L'intuition macroscopique d'une force résultante de tension de surface qui tire selon l'interface prédit une force qui tire vers la gauche dès que l'angle de contact  $\theta_Y > 90^\circ$ . Toutefois, il est clair sur le schéma que la somme des forces attractives d'un domaine de liquide est orientée vers le domaine de liquide, et non pas vers ses *bords*. Cette résultante ne doit donc pas changer de signe lorsque  $\theta_Y$  franchit  $90^\circ$ . Au contraire, on s'attend à ce qu'elle soit verticale par symétrie lorsque  $\theta_Y = 180^\circ$ . L'asymétrie entre la droite et la gauche de part et d'autre de la ligne de contact nous assure alors que la force tangentielle ne peut pas être en  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  (qui change de signe), et qu'une forme du type  $\gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y)$  est beaucoup plus cohérente. Notons enfin que pour la force exercée par le solide



**FIGURE 2.18** Forces agissant sur le solide (zone hachurée) par le liquide (zone grise) au voisinage de la ligne de contact. (a) Distribution des forces agissant sur le solide. À cause de l'attraction longue portée du liquide, le solide est attiré vers le liquide (flèches grises pleines). À mesure que l'on s'éloigne de la ligne de contact, la répulsion dans le liquide augmente (flèches noires en pointillés), et vient compenser l'attraction loin de la ligne de contact. L'absence de liquide dans une zone à gauche de la ligne de contact nous garantit le fait que la force tangentielle est toujours orientée vers la droite, même pour  $\theta_Y > 90^\circ$ . (b) Forces résultantes de cette distribution dans le solide : la force normale à l'interface est  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$ , et la force tangentielle est  $\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ .

sur le *liquide*, il n'y a plus d'asymétrie des sources, c'est-à-dire du solide, et donc la force d'attraction sur une molécule de liquide est bien verticale, sans composante tangentielle.

### Forces agissant sur le solide au voisinage d'interfaces courbées

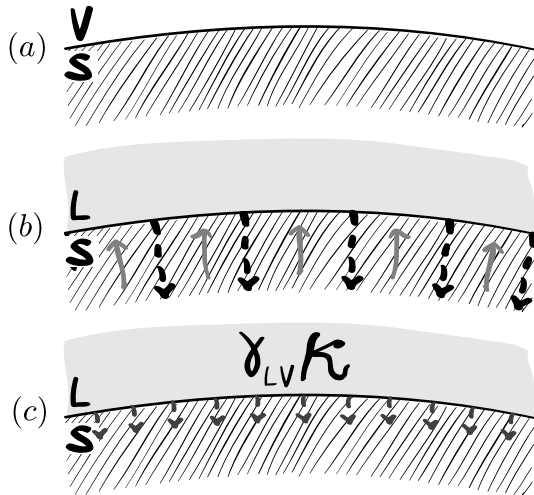
L'expression de cette force n'est apparemment pas compatible avec l'interprétation du raisonnement thermodynamique, que nous avons interprété par l'existence d'une force tangentielle au liquide à la ligne de contact, comme nous l'avons vu à l'équation (2.14). Pour résoudre ce paradoxe, nous devons considérer *toutes* les forces exercées par le liquide sur le solide. En effet, le raisonnement thermodynamique sur le solide nous dit juste que la force verticale est  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  par unité de longueur de la ligne de contact. Or nous avons montré qu'il existe une force capillaire supplémentaire lorsque les interfaces solide-liquide sont courbées. Et, des solides partiellement immergés doivent forcément posséder une interface liquide-solide courbée. Nous avons vu à la [sous-section 1.5.1](#) que pour des interfaces planes, la force exercée par le liquide est celle de la pression thermodynamique, constante dans le liquide. Nous avons ensuite vu à la [sous-section 1.5.4](#) que la force normale exercée par le liquide sur le solide à l'interface est analogue à la pression de Laplace : elle est proportionnelle à la courbure  $\kappa$  du solide, et vaut  $\gamma_{LV} \kappa$ , où pour des solides convexes cette pression est répulsive, comme c'est rappelé sur la [Figure 2.19](#). C'est cette force, localisée aux endroits de courbure du solide, qui est nécessaire pour restaurer la compatibilité avec le résultat thermodynamique, comme nous allons le voir dans les exemples qui suivent.

## 2.4 Études de cas

### 2.4.1 Corps immergés

#### Sans gravité

Un très bon exemple pour illustrer les effets combinés des forces capillaires sur les solides localisés à la ligne de contact et aux interfaces courbées est le cas académique débattu depuis quelques années d'un cylindre qui flotte dans un environnement où la gravité est nulle, illustré sur la [Figure 2.20](#). Lorsque la gravité est présente, le liquide forme une dépression proche de la ligne de contact, c'est l'ascension capillaire. La courbure du liquide provoque une dépression, compensée par la montée du liquide : la pression hydrostatique compense la pression de Laplace. Sans gravité, au contraire, il ne peut pas y avoir de dépression hydrostatique, donc la



**FIGURE 2.19** Forces agissant à l'interface liquide-solide. (a) Sans liquide, il n'y a aucune force ni attractive ni répulsive. (b) Lorsque le liquide est présent, la répulsion dans le liquide n'est pas parfaitement équilibrée par l'attraction qui est plus forte, du fait que le domaine de liquide qui attire est plus grand dans ce cas courbé que dans le cas plan. (c) La force résultante par unité de surface est  $\gamma_{LV}\kappa$  où  $\kappa$  est la courbure du solide. La force dans ce cas est bien une pression qui appuie sur le solide. C'est l'absence du liquide qui explique le fait que seule la tension de surface liquide-vapeur intervient dans l'expression de cette force sur le solide.

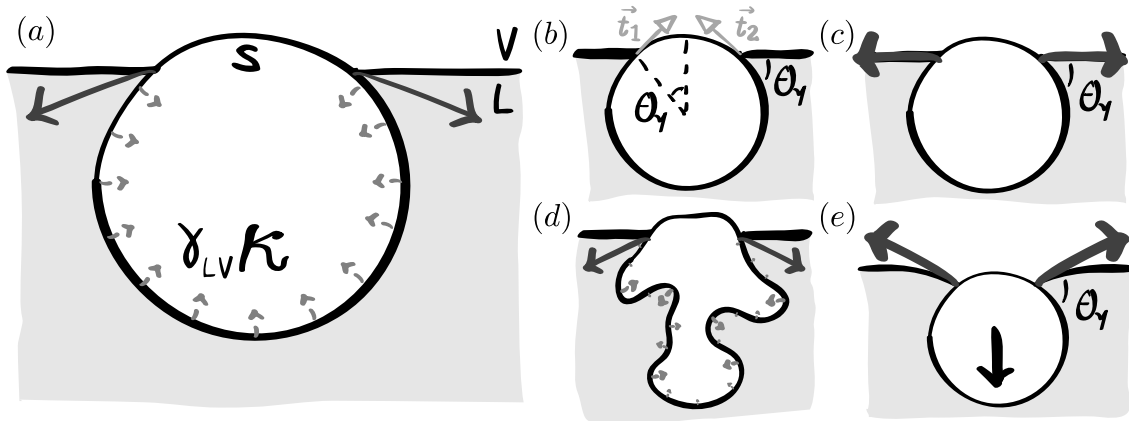
courbure du liquide reste constante : l'interface reste plane partout, même au voisinage de la ligne de contact. Cela signifie que la position verticale du cylindre est déterminée par la condition d'angle de contact que doit faire le solide aux lignes de contact, et non pas par une condition sur le ratio des densités du liquide et du solide. Nous pouvons ensuite discuter des forces exercées par le liquide, d'une part au voisinage de la ligne de contact et d'autre part sur l'interface liquide-solide. D'abord, comme c'est représenté sur la [Figure 2.18\(a\)](#), la force au voisinage de la ligne de contact est une force qui est dirigée vers l'intérieur du liquide, et non selon l'interface. Elle possède une composante selon la tangente au solide, ainsi qu'une composante selon la normale au solide à la ligne de contact. Cela crée une résultante verticale non compensée pour l'instant, qui, après projection, vaut  $2\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de profondeur du liquide (le facteur 2 vient du fait que l'aiguille possède par symétrie deux lignes de contact par unité de profondeur). Ensuite, l'interface liquide-solide possède une courbure constante, égale à  $\kappa = 1/R$ , où  $R$  est le rayon du cylindre. Il y a donc une pression constante qui pousse le solide en tout point de l'interface, avec l'amplitude  $\gamma_{LV}\kappa$ . La somme de ces forces par unité de surface, normales à l'interface nous donne la résultante de cette pression de Laplace :

$$\gamma_{LV} \int_1^2 \kappa \mathbf{n} dS = W \gamma_{LV} (\mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_1), \quad (2.39)$$

où  $\mathbf{t}_1$  et  $\mathbf{t}_2$  sont les vecteurs unitaires tangents au cylindre aux deux lignes de contact, dirigés vers la phase vapeur, comme définis sur la [Figure 2.20\(b\)](#), et  $W$  la profondeur du cylindre. La résultante de cette pression est finalement égale à  $2\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de profondeur, ce qui compense exactement la résultante verticale des forces aux lignes de contact. De par la symétrie gauche-droite du cylindre, il n'y a pas non plus de composante horizontale, le cylindre est donc à l'équilibre [[Figure 2.20\(c\)](#)]. D'autre part, ce résultat est complètement indépendant de la forme exacte du solide. En effet, l'équation (2.39) est vérifiée quelle que soit la forme de l'interface, elle se réduit toujours aux tangentes aux lignes de contact [voir [Figure 2.20\(d\)](#)]. Enfin, si on prend en compte la gravité, le problème ne change fondamentalement pas car même si la position du cylindre est différente (plus ou moins haute en fonction du ratio des densités), la projection des forces capillaires (aux lignes de contact et aux interfaces) se réduit toujours à des forces à la ligne de contact tangentiels à l'interface liquide-vapeur, de façon cohérente avec la thermodynamique. Ces forces compensent verticalement l'action de la gravité, et le cylindre est à l'équilibre.

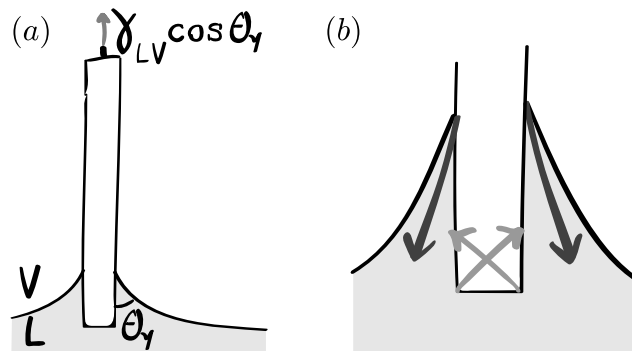
### Plaque

Le même principe s'applique au cas d'une plaque en mouillage partiel que nous avons déjà rencontré à la [Figure 2.5](#). La force totale exercée par le liquide sur le solide résulte de deux contributions comme précédemment, comme c'est représenté sur la [Figure 2.21](#). Il y a en effet tout d'abord la contribution du voisinage de la ligne de contact. Par unité de longueur de ligne de contact, la composante verticale vaut  $\gamma(1 + \cos \theta_Y)$ .



**FIGURE 2.20** Forces capillaires sur des objets en immersion partielle. (a) Distribution des forces capillaires agissant sur un cylindre qui flotte à la surface d'un liquide, en condition de mouillage partiel, et en l'absence de gravité. Les grandes flèches grises représentent les forces localisées aux voisinages des lignes de contact. Les petites flèches représentent la pression de Laplace  $\gamma_{LV} \kappa$  qui s'exerce sur le solide à l'interface liquide-solide, à cause de la courbure  $\kappa$  du solide. (b) Notations :  $\theta_Y$  est l'angle de contact du liquide sur le solide ;  $\vec{t}_1$  et  $\vec{t}_2$  sont deux vecteurs unitaires tangents au cylindre aux deux lignes de contact, et dirigés vers la phase vapeur. (c) Résultante des forces capillaires décrites en (a), s'appliquant sur chaque « moitié » de cylindre. Ce n'est pas représentatif de la distribution. (d) Distribution des forces capillaires sur un solide en mouillage partiel, et sous zéro gravité, mais dont la forme est irrégulière. Le résultat est indépendant de la forme, et la résultante est la même qu'en (c). (e) Forces s'exerçant sur un cylindre flottant en condition de mouillage partiel, et sous gravité. Les forces grises sont les résultantes des forces capillaires, et la force noire est la résultante des forces gravitaires (en prenant en compte la force d'Archimède). Ces forces sont à l'équilibre.

Ensuite, la plaque submergée possède deux endroits de très forte courbure, aux coins en bas de la plaque. Cette courbure induit une pression de Laplace subie par le solide, et dont la résultante verticale vaut  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur de la ligne de contact. La résultante verticale sur la plaque vaut donc bien au final  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ , en accord avec le résultat thermodynamique.



**FIGURE 2.21** Force exercée par le liquide sur une plaque partiellement immergée dans le liquide en mouillage partiel. (a) La force résultante par unité de longueur de la ligne de contact vaut  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  d'après le résultat thermodynamique, comme on l'a vu à la section 2.1.3. (b) Cette résultante correspond à la distribution suivante : des forces à la ligne de contact, dont la composante verticale vaut  $\gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y)$  par unité de longueur de la ligne de contact, dirigée vers le liquide, et des forces de pression sur l'interface liquide-solide, dans les zones de forte courbure, donc aux coins. Ces forces aux coins du solide se réduisent aux composantes verticales par unité de longueur de ligne de contact  $\gamma_{LV}$  qui poussent le solide hors du bain, et viennent compenser légèrement les forces dues à la ligne de contact, pour redonner  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ .

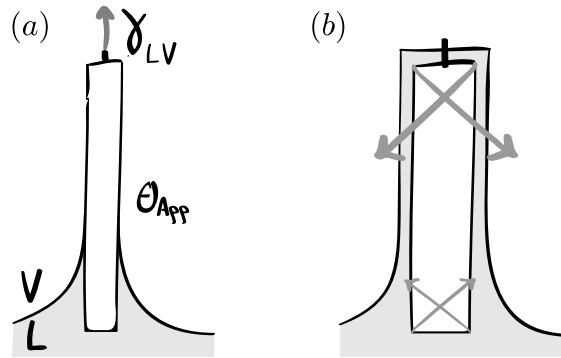


### 2.4.2 Mouillage total

Dans le cas du mouillage total, la loi d'Young (2.1) ne s'applique plus, nous l'avons vu. Au contraire, l'angle de contact apparent  $\theta$  devient nul car les trois tensions de surface ne s'équilibrent plus :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} . \quad (2.40)$$

Physiquement, il n'y a donc pas de ligne de contact dans cette configuration (voir Figure 2.22). Il y a pourtant une ligne de contact apparente, c'est l'endroit où le ménisque liquide-vapeur s'approche du solide tangentiellement à celui-ci. Au delà de cette région du ménisque, on ne distingue plus de liquide. Il existe pourtant une couche mésoscopique de liquide, appelée film de prémouillage ou film précurseur [33, 88]. L'existence de la ligne de contact *apparente* est uniquement due à la gravité : sur une surface plate, le liquide s'étalerait complètement.



**FIGURE 2.22** Force exercée par le liquide sur une plaque dans le cas du mouillage total. (a) La force résultante par unité de longueur de la ligne de contact apparente vaut  $\gamma_{LV}$ . (b) Distribution des forces sur le solide. À cause de la présence d'un film de prémouillage de taille mésoscopique (dont la taille est ici exagérée), le solide est complètement immergé, il n'y a donc pas de force due à la présence d'une ligne de contact, même proche de la ligne de contact apparente. Ce sont uniquement les forces de Laplace qu'il faut prendre en compte. La courbure du solide donne une résultante nulle toutefois car le solide est entièrement immergé. C'est la courbure du liquide qui crée quant à elle une pression de Laplace dans le liquide, ce qui appuie sur le solide, uniquement dans la zone de prémouillage, puisqu'elle est compensée par la gravité dans le ménisque. La force résultante est finalement  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur de la ligne de contact apparente.

L'interface entre le liquide et la phase vapeur présente alors deux régions. Dans la région basse, loin du solide, le ménisque peut être décrit par la compétition entre la pression de Laplace due à la courbure  $\kappa$  de l'interface, et la pression hydrostatique due à la gravité :

$$\gamma_{LV}\kappa = \rho g z , \quad (2.41)$$

où  $z$  représente la hauteur au-dessus du bain. Cela permet d'introduire la longueur capillaire  $\ell_\gamma$  définie par  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma_{LV}/\rho g}$  et de réécrire l'équation de la façon suivante :  $\ell_\gamma^2 \kappa = z$ . Dans la région haute, le film de prémouillage d'épaisseur  $h(z)$  est déterminé par la compétition entre la pression hydrostatique et la pression de disjonction  $\Pi(h)$ , qui représente l'énergie potentielle locale du film d'épaisseur  $h$  comme nous l'avons définie à la sous-section 1.4.4, équation 1.73. L'équilibre s'écrit alors [33, 23] :

$$\Pi(h) = \rho g z . \quad (2.42)$$

Comme le film de prémouillage est principalement plat ( $\kappa \approx 0$ ), la contribution de la pression de Laplace peut être négligée dans ce régime. Or, nous avons vu que la pression de disjonction est pour des interactions de Van der Waals de l'ordre de :

$$\Pi(h) \simeq \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) \sigma^2}{h^3} .$$

Nous obtenons alors l'épaisseur du film de prémouillage :

$$h(z) \simeq \left[ \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) \sigma^2}{\rho g z} \right]^{1/3}. \quad (2.43)$$

Enfin, dans le voisinage de la ligne de contact apparente, où les deux régimes se raccordent, l'épaisseur est d'ordre  $l_\gamma^{1/3} \sigma^{2/3}$ . Comme  $l_\gamma$  est millimétrique et  $\sigma$  nanométrique,  $h$  est mésoscopique :  $h \simeq 100$  nm. D'un point de vue microscopique toutefois, le solide est entouré d'un film infini de liquide. Ainsi, les forces dues au liquide qui agissent sur le solide ne sont que des forces normales, car nous avons vu que les forces tangentielles proviennent d'une asymétrie locale du domaine du liquide. Ce sont donc des forces dues aux pressions de Laplace, dans le liquide et dans le solide, et non pas des forces de ligne de contact.

Les forces de pression de Laplace dues à la courbure du solide, lorsqu'elle sont intégrées sur toute l'interface liquide-solide, donnent une résultante nulle, car le solide est complètement immergé. Il reste les forces qui s'exercent sur l'interface liquide-solide, mais dues à la pression de Laplace *dans le liquide*, à cause de la courbure de l'interface liquide-vapeur (voir Figure 2.22). Cette pression de Laplace est déjà compensée par la pression hydrostatique dans la zone du ménisque. Elle ne doit donc être intégrée que dans la zone du film de prémouillage, entre les deux lignes de contact apparentes. La résultante, comme précédemment, se résume donc à deux forces tangentes au solide au niveau des deux lignes de contact apparentes, et ayant l'amplitude  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur de ligne de contact (apparente). Cette résultante est bien orientée vers le liquide, et c'est donc la force totale qui s'applique au solide.

Ce résultat est alors cohérent avec le résultat thermodynamique. Puisque le solide est recouvert de liquide, lorsque la plaque est tirée hors du bain, la surface liquide-solide reste constante, la surface solide-vapeur reste nulle, et la surface liquide-vapeur augmente, au niveau de la zone de prémouillage. La force nécessaire est donc  $\gamma_{LV}$  par unité de longueur de la ligne de contact apparente.

### 2.4.3 Situation de Neumann – deux phases liquides

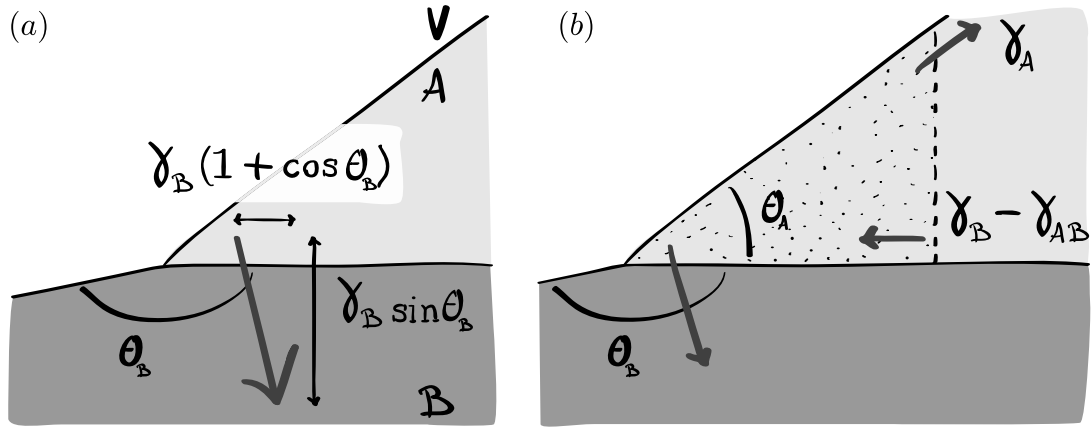
Nous pouvons aussi étudier les forces exercées sur un coin de liquide. La différence avec la situation d'Young, est que la force exercée par le liquide n'est plus verticale, car la symétrie droite gauche du substrat a été brisée. Il s'agit alors de préciser les forces exercées par le liquide  $\mathcal{A}$  et le liquide  $\mathcal{B}$  sur une portion de coin de  $\mathcal{A}$ , proche de la ligne de contact (voir Figure 2.23). On peut toujours étudier les forces aux trois coins de cette portion de liquide. Dans le coin en haut à droite, à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et la vapeur, nous sommes dans la situation de la Figure 1.12, la force exercée par le reste de  $\mathcal{A}$  sur le coin est bien la force de tension de surface  $\gamma_A$  qui tire tangentiellement à l'interface de  $\mathcal{A}$ . En effet, nous sommes suffisamment loin de la ligne de contact et de la présence de  $\mathcal{B}$  à cet endroit. Dans le coin en bas à droite, nous sommes dans la situation de la Figure 1.14. Nous avons vu que la présence du solide ainsi que l'absence du liquide créent une force répulsive  $\gamma_B - \gamma_{AB}$  par unité de longueur, parallèlement à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . Enfin, dans le coin au voisinage de la ligne de contact, nous avons le même phénomène qu'auparavant. Loin de cette ligne sur l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , la répulsion du solide est compensée par l'attraction du solide, il n'y a pas de force nette à l'interface. Pour simplifier le raisonnement, nous nous plaçons ici dans l'hypothèse d'une pression dans la phase vapeur nulle  $P_v = 0$  (mais ce n'est pas nécessaire). À l'approche de la ligne de contact, la répulsion tend alors vers zéro, car elle doit être nulle à la ligne de contact, à l'approche de la phase vapeur. Or, l'attraction par le solide n'est pas nulle, il reste donc une composante verticale, ainsi qu'une composante horizontale, du fait que le substrat  $\mathcal{B}$  ne possède plus de symétrie horizontale. Nous allons voir dans la partie suivante 2.5.4 que les composantes de la force  $F_{BA}$  exercée par  $\mathcal{B}$  sur  $\mathcal{A}$  au voisinage de la ligne de contact de longueur  $W$  se réduisent à (voir la Figure 2.23) :

$$\frac{F_{BA} \cdot \mathbf{u}_z}{W} = -\gamma_B \sin \theta_B, \quad (2.44)$$

$$\frac{F_{BA} \cdot \mathbf{u}_x}{W} = +\gamma_B (1 + \cos \theta_B). \quad (2.45)$$



L'équilibre de ces forces dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  mène alors aux équations de Neumann (2.25) et (2.26). De plus, comme précédemment, cette construction possède un moment total qui est nul.



**FIGURE 2.23** (a) Force exercée à l'équilibre par un liquide  $\mathcal{B}$  sur un coin de liquide  $\mathcal{A}$ . La composante tangentielle à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  est  $\gamma_B \sin \theta_B$ , et la composante normale est  $\gamma_B (1 + \cos \theta_B)$ . Cette force est toujours orientée *vers* le liquide  $\mathcal{B}$ . On ne peut pas généraliser cette force au cas de la force exercée par le solide sur le liquide car cette force doit intégrer le fait que le solide est indéformable, ce qui n'est pas le cas ici pour le liquide  $\mathcal{B}$ . Cette force peut se décomposer en une force tangentielle à l'interface de  $\mathcal{B}$ , qui vaut  $\gamma_B$ , ainsi qu'une autre force tangentielle à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , et qui vaut aussi  $\gamma_B$ . (b) Équilibre des forces sur un coin de liquide de  $\mathcal{A}$ . À l'interface de  $\mathcal{A}$  loin de la ligne de contact, le liquide tire selon l'interface avec la force par unité de longueur de ligne de contact  $\gamma_A$ . À l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ , le liquide est repoussé par la pression qui résulte de l'attraction du solide, comme sur la Figure 1.14, avec la force  $\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$ , et est attiré par le liquide avec  $\gamma_A$ , ce qui résulte en une force répulsive  $\gamma_B - \gamma_{AB}$ . Enfin, au voisinage de la ligne de contact, la force est celle détaillée en (a). Cette construction est à l'équilibre, et mène aux relations de Neumann (2.25) et (2.26). Le moment total de cette construction est encore une fois nul en tout point.

## 2.5 Calcul des forces capillaires au voisinage de la ligne de contact

Nous allons maintenant démontrer l'expression des forces entre le liquide et le solide dans le cadre du modèle de DFT simplifiée mise en place au [chapitre précédent](#). Nous devons exprimer les forces au voisinage d'une ligne de contact exercées par le solide sur le liquide, ainsi que celles exercées par le liquide sur le solide. De plus, nous devons étendre ce résultat au cas de deux liquides. Pour simplifier les calculs, nous supposons que le liquide est un coin invariant dans une direction de l'espace.

### 2.5.1 Potentiel créé par un dièdre

Avant de pouvoir exprimer les forces exercées par et sur un coin de liquide, nous devons spécifier le potentiel créé par un dièdre infini. Nous allons utiliser largement ce potentiel dans toute cette section. Ce potentiel est relativement aisé à déterminer dans la situation décrite sur la figure [Figure 2.24](#), et il est noté  $\Pi_{\alpha\beta}^{PD}(z, \alpha)$ , où  $z$  est la distance au coin dans l'axe d'une des arêtes du dièdre, et  $\alpha$  l'angle du dièdre.

Pour l'exprimer, nous devons exploiter l'invariance par translation, et donc utiliser le potentiel créé par une ligne infinie  $\varphi_{\alpha\beta}^{PL}(r)$  à une distance  $r$  de celle-ci, que nous avons déjà brièvement rencontré :

$$\varphi_{\alpha\beta}^{PL}(r) = \rho_\alpha \rho_\beta \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{r^2 + y^2} \right) dy . \quad (2.46)$$

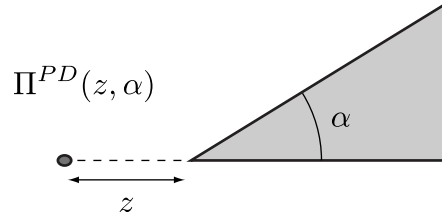


FIGURE 2.24 Potentiel  $\Pi^{PD}(z, \alpha)$  créé par un dièdre d'angle  $\alpha < \pi/2$ , à la distance  $z$  du coin, et dans l'axe d'une des deux arêtes.

Alors, pour  $\alpha < \pi/2$ , le potentiel point-dièdre s'exprime [voir l'annexe D.1.2, équation (D.16) pour plus de détails, et nous omettons les indices  $\alpha$  et  $\beta$  pour clarifier les notations quand c'est possible] :

$$\Pi^{PD}(z, \alpha) = \int_z^\infty r \left[ \alpha - \arcsin \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \right] \phi^{PL}(r) dr . \quad (2.47)$$

On retrouve alors notamment pour  $\alpha = \pi/2$  :  $\Pi^{PD}(z, \pi/2) = \frac{1}{2}\Pi(z)$ . On peut ensuite calculer son intégrale [voir l'équation (2.48)] :

$$\int_0^\infty \Pi^{PD}(z, \alpha) dz = \left( \frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr = \tan \frac{\alpha}{2} \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr . \quad (2.48)$$

On peut étendre la définition de  $\Pi^{PD}(z, \alpha)$  à  $\alpha > \pi/2$  car par symétrie on a  $\Pi^{PD}(z, \alpha) = \Pi(z \sin \alpha) - \Pi^{PD}(z, \pi - \alpha)$ , et celle-ci possède donc toujours la même intégrale (2.48) même pour  $\alpha > \pi/2$ . De plus, on a toujours les contraintes intégrales (1.74) et (1.75) exprimées avec le potentiel point-ligne [voir l'équation (D.14)] :

$$\int_0^\infty r^2 \phi_{LL}^{PL}(r) dr = -\gamma_{LV} , \quad (2.49)$$

$$\int_0^\infty r^2 \phi_{LS}^{PL}(r) dr = -\frac{\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{2} = -\gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} , \quad (2.50)$$

c'est-à-dire :

$$\int_0^\infty \Pi_{LL}^{PD}(z, \alpha) dz = -\left( \frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \gamma_{LV} , \quad (2.51)$$

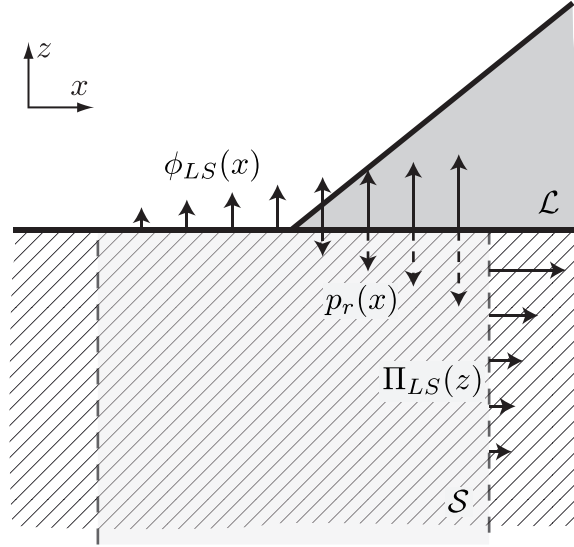
$$\int_0^\infty \Pi_{LS}^{PD}(z, \alpha) dz = -\left( \frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha} \right) \frac{\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{2} . \quad (2.52)$$

Avec l'aide de ces expressions, nous pouvons alors calculer les contraintes.

### 2.5.2 Forces d'un coin de liquide sur le solide semi-infini

Il faut spécifier un sous-système du solide sur lequel nous allons examiner l'expression des forces exercées par le liquide (les forces exercées par le solide sur le solide sont hors de propos ici). Nous choisissons un parallélépipède  $\mathcal{V}$ , infini dans la direction de la ligne de contact, dont la surface supérieure coïncide avec l'interface liquide-solide, qui plonge jusqu'à une distance infinie sous l'interface, et dont les deux autres faces sont de part et d'autre de la ligne de contact suffisamment éloignées de celle-ci (voir Figure 2.25). L'une des surfaces latérales se trouve donc sous un espace semi-infini de vapeur, tandis que l'autre se trouve sous un espace semi-infini de liquide.

La force attractive du liquide sur le solide  $F_{LS}$  s'exprime comme précédemment grâce au potentiel attractif longue portée  $\phi_{LS}$  exercé par les molécules de liquide sur les molécules de solide (et prenant en



**FIGURE 2.25** Schéma du calcul de la force résultante exercée par un coin de liquide d'angle d'équilibre  $\theta_Y$  sur un solide au voisinage de la ligne de contact d'après l'équation (2.53). On définit le système  $\mathcal{S}$  sur lequel on effectue nos bilans sous la ligne de contact comme c'est dessiné. Les bords de part et d'autre de la ligne de contact sont suffisamment loin de la ligne de contact. Pour la composante normale à l'interface liquide-solide, la force se calcule alors sur la surface horizontale du système du solide considéré. On peut séparer les contributions sur deux parties : sous la goutte, et en dehors. En dehors de la goutte, seule l'influence de l'attraction  $\phi_{LS}(x)$  du coin se fait ressentir. Sous la goutte, il faut prendre en compte la répulsion  $p_r(x)$ . Pour la composante tangentielle, l'influence du liquide est à prendre en compte uniquement sous le liquide. Sur l'autre face, le liquide est trop loin pour avoir une quelconque influence. Finalement, l'intégration de cette force nous donne une composante tangentielle  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ , et une composante normale  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de ligne de contact.

compte on le rappelle la fonction de corrélation de paire), et grâce à la répulsion  $p_r$  à l'interface liquide-solide  $\mathcal{S}_{LS}$ , dont la normale est  $\mathbf{u}_z$  :

$$\mathbf{F}_{LS} = \int_{\mathcal{V}} -\nabla \phi_{LS} d\tau - \int_{\mathcal{S}_{LS}} p_r \mathbf{u}_z dS . \quad (2.53)$$

La force volumique est un gradient, elle se réduit donc comme précédemment à la différence de la valeur du potentiel aux bornes. On projette alors la force selon la direction tangentielle à l'interface liquide-solide (notée  $F_{LS}^T$  par unité de longueur), et selon la direction perpendiculaire ( $F_{LS}^N$  par unité de longueur).

### Force tangentielle

La force tangentielle est uniquement due au gradient du potentiel  $\phi_{LS}$  dans la direction horizontale, elle se calcule donc sur les surfaces verticales de part et d'autre de la ligne de contact. Or, sur la surface loin de la ligne de contact sous la phase vapeur, on a  $\phi_{LS} = 0$  car le liquide est infiniment loin de cette surface. Il reste donc seulement à calculer la valeur de  $\phi_{LS}$  sous le liquide, considéré comme un espace semi-infini. À une distance  $z$  de l'interface cette valeur est connue :  $\phi_{LS} = \Pi_{LS}(z)$ . Il reste donc, par unité de longueur sur la profondeur, la force tangentielle suivante, dirigée vers le liquide :

$$F_{LS}^T = - \int_0^\infty \Pi_{LS}(z) dz , \quad (2.54)$$

c'est-à-dire d'après l'intégrale de la pression  $\Pi_{LS}$  donnée par (1.76) :

$$F_{LS}^T = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y) . \quad (2.55)$$

La force tangentielle exercée par le coin de liquide sur le solide au voisinage de la ligne de contact est donc bien  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  et non pas  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ . Le facteur  $(1 + \cos \theta_Y)$  n'est pas ici un facteur géométrique mais représente l'amplitude de l'interaction liquide-solide, qui s'annule bien lorsque  $\theta_Y = 180^\circ$ , et reste toujours du même signe pour des interactions du type Van der Waals.

### Force normale

La force normale est quant à elle uniquement due aux valeurs de  $\phi_{LS}$  et de  $p_r$  à l'interface du solide. On sépare en deux cette contribution car la pression n'existe que sous le liquide (on suppose pour simplifier que  $P_v = 0$ ). Pour préciser  $p_r$ , nous utilisons le fait que le liquide est à l'équilibre, et donc que le potentiel thermodynamique  $P_L$  est constant. Ce potentiel est évalué à l'interface liquide-vapeur, loin du solide, il vaut alors  $P_L = 0$  (pour  $P_v = 0$ , voir par exemple sous-section 1.5.2). On a donc à l'interface liquide-solide :

$$p_r + \phi_{LL} + \phi_{SL} = \Pi_{LL}(0) . \quad (2.56)$$

On voit donc que pour calculer  $p_r$  il nous faut préciser le potentiel créé par le dièdre de liquide sur une de ses arêtes, à la distance  $x$  de la ligne de contact. Ce potentiel se déduit aisément de  $\Pi^{PD}$  défini précédemment grâce à la construction reportée sur la Figure 2.26 :

$$\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) . \quad (2.57)$$

Et, on a  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(0)$ . On en déduit donc la répulsion à la distance  $x$  de la ligne de contact :

$$p_r(x) = \Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) - \Pi_{SL}(0) . \quad (2.58)$$

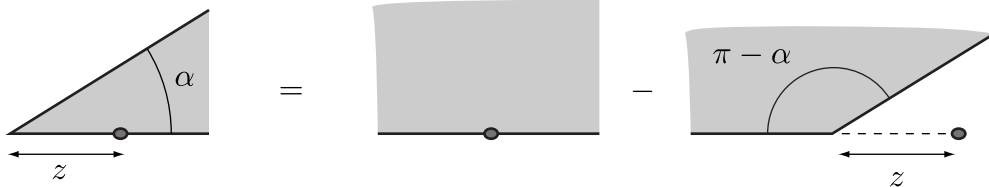


FIGURE 2.26 Potentiel  $\phi$  créé par un dièdre d'angle  $\alpha < \pi/2$  sur l'une de ses arêtes, à la distance  $z$  du coin. D'après cette décomposition, on a  $\phi = \Pi(0) - \Pi^{PD}(z, \pi - \alpha)$ .

Ensuite, il nous faut calculer l'interaction exercée par le liquide sur le solide, au niveau de l'interface liquide-solide. Sous le liquide à la distance  $z$  de la ligne de contact, l'interaction est identique à  $\phi_{LL}$  que nous venons de calculer, à la différence qu'il s'agit d'interactions LS maintenant :

$$\phi_{LS}(x > 0) = \Pi_{LS}(0) - \Pi_{LS}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) . \quad (2.59)$$

En dehors du liquide, l'interaction  $\phi_{LS}$  à l'interface solide-vapeur est encore plus simple puisqu'elle se réduit à :

$$\phi_{LS}(x < 0) = \Pi_{LS}^{PD}(|x|, \theta_Y) , \quad (2.60)$$

ce qui est bien continu en  $x = 0$  avec l'expression précédente. Finalement, la force normale se décompose sur les deux intervalles  $x > 0$  et  $x < 0$ , et se détermine grâce aux contraintes intégrales sur  $\Pi^{PD}$  données

aux équations (2.51) et (2.52) :

$$F_{LS}^N = - \int_{-\infty}^0 \phi_{LS}(x < 0) dx - \int_0^{\infty} [\phi_{LS}(x > 0) + p_r(x)] dx , \quad (2.61)$$

$$= - \int_0^{\infty} \Pi_{LS}^{PD}(x, \theta_Y) - \int_0^{\infty} [\Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) - \Pi_{LS}^{PD}(x, \pi - \theta_Y)] dx , \quad (2.62)$$

$$= \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} \left( \frac{1}{\sin \theta_Y} - \frac{1}{\tan \theta_Y} \right) + \gamma_{LV} \left( \frac{1}{\sin \theta_Y} + \frac{1}{\tan \theta_Y} \right) - \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{2} \left( \frac{1}{\sin \theta_Y} + \frac{1}{\tan \theta_Y} \right) , \quad (2.63)$$

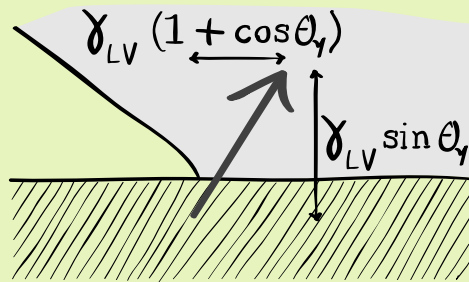
c'est-à-dire :

$$F_{LS}^N = \gamma_{LV} \sin \theta_Y . \quad (2.64)$$

Le liquide tire dans la direction normale à l'interface avec la force  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de ligne de contact.

### En résumé

- La force par unité de longueur de ligne de contact exercée par un coin de liquide d'angle  $\theta_Y$  sur un solide possède deux composantes, l'une tangentielle à l'interface liquide-solide, l'autre normale :
  - La composante normale est  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  vers le liquide.
  - La composante tangentielle est  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  vers le liquide.
- La résultante est dirigée vers la bissectrice du coin, à  $\theta_Y/2$ .

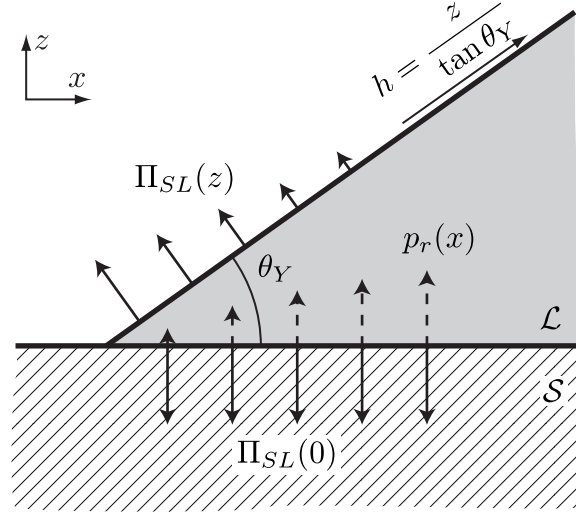


### 2.5.3 Forces d'un solide semi-infini sur un coin de liquide

Calculons maintenant la force exercée par un solide semi-infini sur un dièdre infini de liquide, d'angle à l'équilibre  $\theta_Y$ . Ici, les forces horizontales sont exercées par le liquide, elles mènent à la relation d'Young. Il s'agit donc de calculer la force verticale exercée par le solide, qui résulte de l'attraction à longue distance des molécules de solide sur les molécules de liquide, ainsi que la force de répulsion à l'interface liquide-solide. Il s'agit donc de calculer :

$$F_{SL}^N = - \int_{S_{LV}} \phi_{SL} \mathbf{u}_z \cdot \mathbf{n} dS + \int_{S_{SL}} (p_r + \phi_{SL}) dS , \quad (2.65)$$

sur les deux surfaces de notre volume de contrôle (le liquide), les surfaces  $S_{LV}$  à l'interface liquide-vapeur, et  $S_{SL}$  à l'interface liquide-solide (voir Figure 2.27).



**FIGURE 2.27** Schéma du calcul de la force verticale exercée par un substrat solide semi-infini sur coin de liquide d'angle d'équilibre  $\theta_Y$  au voisinage de la ligne de contact, d'après l'équation (2.65), ce qui n'est pas représentatif de leur distribution. La force se réduit au calcul des potentiels sur les interfaces liquide-vapeur et liquide-solide. Sur l'interface liquide-vapeur, le potentiel solide-liquide est  $\Pi_{SL}(z)$ , à la distance  $z$  du solide. Sur l'interface liquide-solide, le potentiel attractif est constant et égal à  $\Pi_{SL}(0)$ , tandis que la répulsion est la même que dans la Figure 2.25. La force verticale finale est orientée vers le bas et vaut  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$ . Il n'y a pas de force horizontale par symétrie du solide.

Le potentiel créé par le solide sur la surface  $S_{LV}$  est à la distance  $z$  de l'interface liquide-solide  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(z)$ . Et, à la distance  $z$  de l'interface solide-liquide, on est à la distance  $h = z / \sin \theta_Y$  de la ligne de contact sur l'interface liquide-vapeur, si celui-ci est bien un dièdre parfait. Enfin, la projection dans la direction verticale s'écrit :  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_z = \cos \theta_Y$ . La première composante de la force verticale dans l'expression (2.65) s'écrit donc :

$$\int_{S_{LV}} \phi_{SL} \mathbf{u}_z \cdot \mathbf{n} dS = -\cos \theta_Y \int_0^\infty \Pi_{SL}(z) dh, \quad (2.66)$$

$$= \gamma_{LV} \frac{\cos \theta_Y}{\sin \theta_Y} (1 + \cos \theta_Y). \quad (2.67)$$

Ensuite, nous devons spécifier la répulsion à l'interface. Nous l'avons déjà calculée à l'équation (2.58). Enfin, on a l'interface liquide-solide  $\phi_{SL} = \Pi_{SL}(0)$ . Ainsi, la deuxième composante de la force verticale dans l'expression (2.65) devient :

$$-\int_{S_{SL}} (p_r + \phi_{SL}) dS = + \int_0^\infty \Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) dx, \quad (2.68)$$

$$= -\gamma_{LV} \left( \frac{1}{\sin \theta_Y} + \frac{1}{\tan \theta_Y} \right). \quad (2.69)$$

Ainsi, la force normale par unité de longueur de ligne de contact s'écrit :

$$F_{SL}^N = \gamma_{LV} \left[ \frac{\cos \theta_Y}{\sin \theta_Y} (1 + \cos \theta_Y) - \left( \frac{1}{\sin \theta_Y} + \frac{1}{\tan \theta_Y} \right) \right], \quad (2.70)$$

c'est-à-dire :

$$F_{SL}^N = -\gamma_{LV} \sin \theta_Y . \quad (2.71)$$

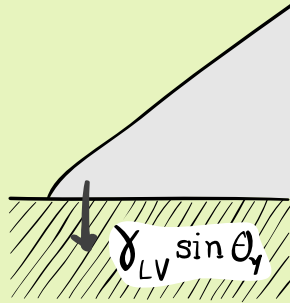
Cette force vient en effet compenser la force verticale exercée par le liquide à l'interface liquide-vapeur sur le coin de liquide, faisant en sorte que le coin de liquide reste à l'équilibre aussi verticalement. C'est bien la force manquante que la représentation classique de la loi d'Young à la Figure 2.4 omet.

On peut noter deux choses. D'une part, si on a l'équilibre dans la direction horizontale, c'est-à-dire si on suppose que la loi d'Young est vérifiée, comme on vient de le faire, alors l'équilibre vertical est vérifié. D'autre part, si on suppose que le coin de liquide est bien une situation d'équilibre proche de la ligne de contact, alors on peut explicitement calculer  $\Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y)$ . En effet, à l'interface liquide-vapeur, la répulsion est nulle ( $p_r = 0$ ), on a donc une relation directe entre  $\phi_{LL}$  à la surface d'un dièdre, et  $\phi_{SL}$  à la distance  $x$  de la ligne de contact le long de l'interface :  $\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LS}(x \sin \theta_Y)$ . Enfin, par symétrie,  $\phi_{LL}$  est identique sur chacune des arêtes du dièdre. On a donc en comparant avec (2.57) :

$$\Pi_{LL}^{PD}(x, \pi - \theta_Y) = \Pi_{LS}(x \sin \theta_Y) . \quad (2.72)$$

#### En résumé

- La force exercée par un solide semi-infini sur un coin de liquide d'angle  $\theta_Y$  est normale par symétrie à l'interface liquide-solide, et vaut  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de ligne de contact vers le solide.

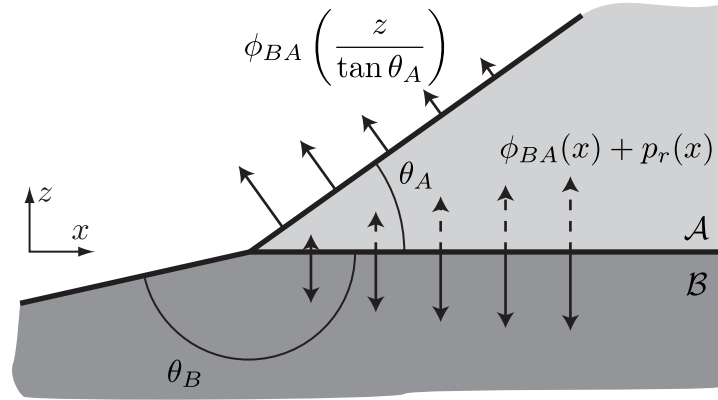


#### 2.5.4 Forces d'un coin sur un autre coin

Il s'agit maintenant d'étudier le cas des forces exercées par un coin de liquide sur un autre coin de liquide, dans le cas de Neumann. On se place dans le cadre détaillé à la Figure 2.28. Contrairement au cas du solide, il s'agit ici de calculer la force normale *et* la force tangentielle. On note alors  $\mathcal{S}_A$  l'interface entre la phase  $\mathcal{A}$  et la vapeur,  $\mathcal{S}_B$  l'interface entre  $\mathcal{B}$  et la vapeur, et  $\mathcal{S}_{AB}$  l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$ . Nous devons calculer la force exercée par  $\mathcal{B}$  sur  $\mathcal{A}$  suivante :

$$\mathbf{F}_{BA} = - \int_{\mathcal{S}_A} \phi_{BA} (-\sin \theta_A \mathbf{u}_x + \cos \theta_A \mathbf{u}_z) dS + \int_{\mathcal{S}_{AB}} (p_r + \phi_{BA}) \mathbf{u}_z dS . \quad (2.73)$$

Commençons par exprimer la force horizontale. Il y a une précaution à prendre pour exprimer la composante horizontale *au voisinage de la ligne de contact*. En effet, la force que nous calculons par l'expression (2.73) doit être *compensée* par l'attraction horizontale sur une surface verticale loin de la ligne de contact. Imaginons le cas particulier  $\theta_A = 90^\circ$  et  $\theta_B = 180^\circ$ , la force horizontale calculée sur  $\mathcal{S}_A$  est alors égale à  $-\int_0^\infty \Pi_{AB}(z) dz = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$  vers la phase vapeur. Puisque la phase  $\mathcal{B}$  est dans ce cas infinie, la force horizontale est par symétrie nulle. Elle est en fait exactement compensée par la force horizontale qui



**FIGURE 2.28** Schéma du calcul de la force exercée par un coin de liquide  $B$  d'angle d'équilibre  $\theta_B$  sur un autre coin de liquide  $A$  d'angle d'équilibre  $\theta_A$  au voisinage de la ligne de contact. D'après l'équation (2.73), la force se réduit au calcul des potentiels sur les interfaces de  $A$  : l'interface  $S_A$  entre  $A$  et la vapeur, et l'interface  $S_{AB}$  entre  $A$  et  $B$ . Sur  $S_A$ , le potentiel est  $\phi_{BA}(z)$ , donné par l'équation (2.74). Sur l'interface  $S_{AB}$ , le potentiel est  $\phi_{BA}(x)$  et est compensé par la répulsion  $p_r(x)$ , la somme étant donnée à l'équation (2.79). La force totale à l'équilibre est au final  $-\gamma_B \sin \theta_B$  selon  $z$ , et  $\gamma_B(1 + \cos \theta_B)$  selon  $x$ . Ce schéma ne représente pas la distribution des forces.

s'applique sur l'autre surface verticale loin de la ligne de contact, qui limite notre volume de contrôle. Nous devons donc ajouter cette valeur  $\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$  à la force horizontale pour trouver la force horizontale exercée au voisinage de la ligne de contact. Le potentiel créé par  $B$  sur l'interface  $S_A$  à la distance  $h = z / \tan \theta_A$  de la ligne de contact s'exprime de la façon suivante, d'après la décomposition détaillée sur la Figure 2.29 :

$$\phi_{BA}(h) = \Pi_{BA}^{PD}(h, \pi - \theta_A) + \Pi_{BA}^{PD}(h, \theta_A + \theta_B - \pi). \quad (2.74)$$

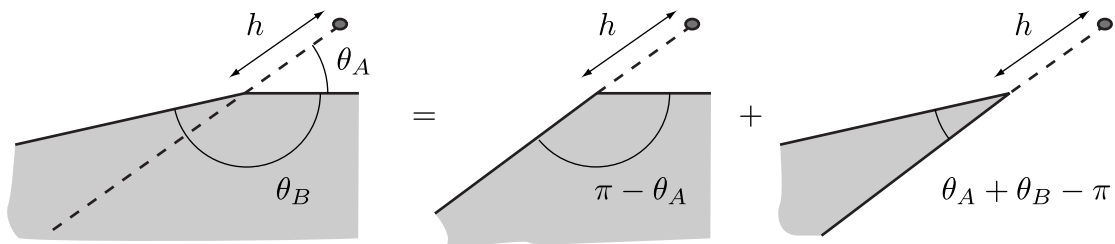
La force horizontale (2.73) compensée s'écrit donc d'après (2.74) :

$$F_{BA}^T = + \sin \theta_A \int_0^\infty \phi_{BA}(h) dh + (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}), \quad (2.75)$$

$$= (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \left( -\frac{\sin \theta_A}{2} \left[ \frac{1}{\sin \theta_A} + \frac{1}{\tan \theta_A} - \frac{1}{\sin(\theta_A + \theta_B)} - \frac{1}{\tan(\theta_A + \theta_B)} \right] + 1 \right), \quad (2.76)$$

$$= (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\sin \theta_A}{2} \left[ \frac{1 - \cos \theta_A}{\sin \theta_A} + \frac{1 + \cos(\theta_A + \theta_B)}{\sin(\theta_A + \theta_B)} \right], \quad (2.77)$$

ce qui s'annule bien pour  $\theta_B = 180^\circ$  (et justifie la compensation que l'on a ajoutée).



**FIGURE 2.29** Décomposition de l'interaction  $\phi(h, \theta_A, \theta_B)$  exercée par un dièdre d'angle  $\theta_B > 0$  sur un point à la distance  $h$  du coin, et faisant un angle  $\theta_A > 0$  tel qu'indiqué. D'après cette construction, on trouve :  $\phi(h) = \Pi^{PD}(h, \pi - \theta_A) + \Pi^{PD}(h, \theta_A + \theta_B - \pi)$ .



La force verticale s'écrit quant à elle grâce à la somme de la répulsion et du potentiel de  $\mathcal{B}$  sur  $\mathcal{A}$  à l'interface  $p_r + \phi_{BA}$ . Or, nous pouvons exprimer la valeur du potentiel dans la phase  $\mathcal{A}$  à l'équilibre  $p_r + \phi_{BA} + \phi_{AA} = \Pi_{AA}(0)$ . Et, le potentiel  $\phi_{AA}$  à la distance  $x$  de la ligne de contact a déjà été calculé à l'équation (2.57) :

$$\phi_{AA}(x) = \Pi_{AA}(0) - \Pi_{AA}^{PD}(x, \pi - \theta_A) . \quad (2.78)$$

On a donc à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  à la distance  $x$  de la ligne de contact :

$$p_r(x) + \phi_{BA}(x) = \Pi_{AA}^{PD}(x, \pi - \theta_A) . \quad (2.79)$$

La force verticale (2.73) par unité de longueur de ligne de contact s'exprime alors d'après les équations (2.74) et (2.79) :

$$\begin{aligned} F_{BA}^N = & -\cos \theta_A \int_0^\infty [\Pi_{BA}^{PD}(h, \pi - \theta_A) + \Pi_{BA}^{PD}(h, \theta_A + \theta_B - \pi)] dh \\ & + \int_0^\infty \Pi_{AA}^{PD}(x, \pi - \theta_A) dx , \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} = & (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\cos \theta_A}{2} \left[ \frac{1}{\sin \theta_A} + \frac{1}{\tan \theta_A} - \frac{1}{\sin(\theta_A + \theta_B)} - \frac{1}{\tan(\theta_A + \theta_B)} \right] \\ & - \gamma_A \left[ \frac{1}{\sin \theta_A} + \frac{1}{\tan \theta_A} \right] , \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$= (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\cos \theta_A}{2} \left[ \frac{1 + \cos \theta_A}{\sin \theta_A} - \frac{1 + \cos(\theta_A + \theta_B)}{\sin(\theta_A + \theta_B)} \right] - \gamma_A \frac{1 + \cos \theta_A}{\sin \theta_A} . \quad (2.82)$$

À ce stade, il n'est pas encore évident que nous allons retrouver la loi de Neumann. Cette loi exprime l'équilibre de toutes les forces qui s'appliquent au coin de  $\mathcal{A}$ . Pour l'instant, cet équilibre dans les directions normale et tangentielle à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  s'écrit de la façon suivante :

$$\gamma_A(1 + \cos \theta_A) - (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) + F_{BA}^T = 0 , \quad (2.83)$$

$$\gamma_A \sin \theta_A + F_{BA}^N = 0 , \quad (2.84)$$

c'est-à-dire :

$$\gamma_A(1 + \cos \theta_A) = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\sin \theta_A}{2} \left[ \frac{1 + \cos \theta_A}{\sin \theta_A} - \frac{1 + \cos(\theta_A + \theta_B)}{\sin(\theta_A + \theta_B)} \right] , \quad (2.85)$$

$$\gamma_A \left[ \frac{1 + \cos \theta_A}{\sin \theta_A} - \sin \theta_A \right] = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\cos \theta_A}{2} \left[ \frac{1 + \cos \theta_A}{\sin \theta_A} - \frac{1 + \cos(\theta_A + \theta_B)}{\sin(\theta_A + \theta_B)} \right] . \quad (2.86)$$

Or, ces deux équations sont équivalentes. Il faut donc exprimer le fait que le coin de  $\mathcal{B}$  est lui aussi à l'équilibre. On a donc une deuxième équation indépendante qui exprime l'équilibre du coin de  $\mathcal{B}$  dans une direction donnée. Par analogie avec l'équation (2.83), on l'exprime dans la direction tangentielle à l'interface entre  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  :

$$F_{AB}^T = -\gamma_B(1 + \cos \theta_B) + (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) , \quad (2.87)$$

c'est-à-dire :

$$\gamma_B(1 + \cos \theta_B) = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) \frac{\sin \theta_B}{2} \left[ \frac{1 + \cos \theta_B}{\sin \theta_B} - \frac{1 + \cos(\theta_A + \theta_B)}{\sin(\theta_A + \theta_B)} \right] . \quad (2.88)$$

En éliminant par exemple  $\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$  entre les équations (2.85) et (2.88) on trouve alors après quelques simplifications trigonométriques :

$$\gamma_A \sin \theta_A = \gamma_B \sin \theta_B . \quad (2.89)$$

Et, l'une des équations (2.83) ou (2.84) nous donne alors l'autre condition :

$$\gamma_A \cos \theta_A + \gamma_B \cos \theta_B + \gamma_{AB} = 0 . \quad (2.90)$$

Ces deux conditions sont les équations de Neumann (2.25) et (2.26). Sous ces deux conditions, on peut alors réexprimer les forces tangentielle (2.77) et normale (2.82) à l'interface AB, et on trouve finalement :

$$F_{BA}^T = \gamma_B (1 + \cos \theta_B) , \quad (2.91)$$

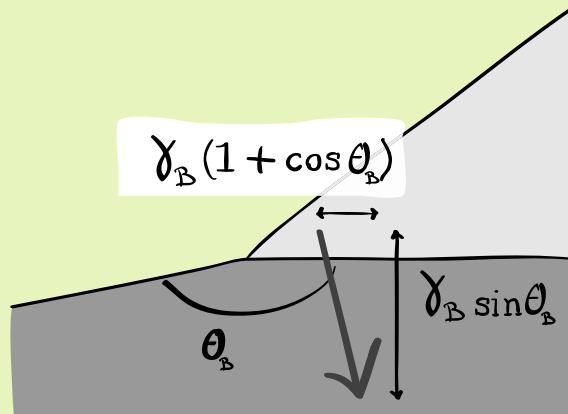
$$F_{BA}^N = - \gamma_B \sin \theta_B . \quad (2.92)$$

La force tangentielle s'annule notamment pour  $\theta_B = 180^\circ$ , comme on s'y attend par symétrie. Mais, lorsque  $\theta_B = 180^\circ$ , la force normale s'annule aussi, car les deux liquides ne peuvent être à l'équilibre que pour  $\theta_A = 0$  ou  $180^\circ$ . Comme précédemment pour le cas de la force du liquide sur le *solide*, la force n'est pas selon la tangente à l'interface du liquide qui « tire ». On peut voir le résultat de la force d'un coin de liquide sur un autre coin de liquide comme une généralisation du cas de la force d'un *liquide* sur un *solide*. On s'aperçoit d'autre part que l'angle que peut faire le liquide qui « est tiré » à la ligne de contact n'a pas d'influence. En effet ici l'angle  $\theta_A$  du liquide  $\mathcal{A}$  n'influence pas le résultat de la force de  $\mathcal{B}$  sur celui-ci. On ne peut pas appliquer toutefois ce résultat au cas de la force du *solide* sur le *liquide*, notamment pour la force normale, car le calcul des forces normales dans le cas d'un solide fait intervenir des conditions différentes, notamment pour l'équilibre local dans le substrat.

Enfin, on peut appliquer ce cas à une interface liquide-vapeur. On sépare l'interface, non pas selon sa normale comme nous l'avons fait jusqu'ici pour cette interface, mais selon un angle quelconque. On peut alors retrouver la force exercée par un coin de liquide sur l'autre partie de ce *même* liquide d'angle supplémentaire. Cette force est bien  $\gamma_{LV}$ , tangentielle à l'interface. Notez que le calcul développé dans cette section induit pourtant une autre composante selon la direction tangentielle à la surface de contrôle, qui est comme précédemment fictive (dans ce cas là, il n'y a pas de contrainte *normale* à l'interface), et serait forcément compensée par la surface opposée du système considéré. Nous ne tenons donc pas compte de cette force supplémentaire lorsque nous concluons que la force est bien selon la tangente à l'interface.

### En résumé

- La force par unité de longueur de ligne de contact exercée par un coin de liquide d'angle  $\theta_B$  sur un autre coin de liquide d'angle  $\theta_A$  tous les deux à l'équilibre possède deux composantes, l'une tangentielle à l'interface AB, l'autre normale :
  - La composante normale est  $\gamma_B \sin \theta_B$  vers le liquide B.
  - La composante tangentielle est  $\gamma_B (1 + \cos \theta_B)$  vers le liquide B.
- La résultante est dirigée vers la bissectrice du coin, à  $\theta_B/2$ .



### 2.5.5 Équilibre d'un liquide sur un coin de solide

Pour finir, nous pouvons calculer l'angle d'équilibre d'un coin de liquide sur un coin de solide à partir des résultats que nous venons d'obtenir. En effet, si nous supposons que le coin B précédent d'angle  $\theta_B$  est un solide, le liquide doit trouver une forme d'équilibre en coin d'angle  $\theta_L$ . On se donne alors un solide d'angle  $\theta_S$ . On souhaite connaître l'angle d'équilibre  $\theta_L$  en fonction de  $\theta_S$  et  $\theta_Y$ . Il s'agit donc de résoudre l'équation (2.85), pour  $A = L$  et  $B = S$ . Elle se simplifie en :

$$1 + \cos \theta_Y = (1 + \cos \theta_L) \left( 1 + \frac{\tan(\theta_L/2)}{\tan(\theta_S/2)} \right), \quad (2.93)$$

dont la seule solution acceptable est alors donnée par :

$$\theta_L = 2 \arccos \left[ \frac{1}{2} \sqrt{2 + \cos \theta_Y - \cos \theta_S \cos \theta_Y - \sin \theta_S \sqrt{\frac{1}{\sin^2(\theta_S/2)} - \cos^2 \theta_Y}} \right]. \quad (2.94)$$

Pour  $\theta_S = \pi$ , on retrouve bien  $\theta_L = \theta_Y$ . Et, pour  $\theta_S = 0$ , on trouve bien  $\theta_L = \pi$ . Ce résultat est en quelque sorte une généralisation de la loi d'Young pour un solide non plan.

Dans ce cas, la force exercée par le liquide est tangentielle à l'interface liquide-solide :

$$F_{LS}^T = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_L), \quad (2.95)$$

et la force normale est :

$$F_{LS}^N = 2\gamma_{LV} \frac{\cos \theta_Y - \cos \theta_L}{\tan \theta_S} - \gamma_{SV} \frac{1 + \cos \theta_S}{\sin \theta_S}. \quad (2.96)$$

ce qui redonne bien les résultats attendus pour  $\theta_S = \pi$  que nous avons vus précédemment.

## 2.6 Forme de l'interface au voisinage de la ligne de contact

Jusqu'ici, nous avons effectué nos calculs en faisant l'hypothèse que le liquide est, à l'approche de la ligne de contact, un dièdre parfait. En réalité, l'attraction du solide a tendance à aplatis l'interface à l'approche de la ligne de contact, ce qui modifie alors aussi l'interaction liquide-liquide, et donc rétro-agit sur la forme de l'interface. Nous souhaitons donc ici résoudre cette forme, lorsque l'influence du solide se fait ressentir à l'approche de la ligne de contact. Cela nous permettra notamment dans la suite au [chapitre 4](#) de calculer les forces pour les formes d'interfaces effectives, et de calculer la distribution des contraintes dans les solides.

### 2.6.1 Principe du calcul

Pour résoudre la forme de l'interface, nous devons chercher la forme du domaine de liquide  $\mathcal{L}$ , c'est-à-dire la forme de l'interface, qui minimise l'énergie libre. Nous devons prendre en compte cette fois-ci dans le calcul de cette énergie la présence du solide  $\mathcal{S}$  :

$$F = f_r(\rho_L) \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r} + f_r(\rho_S) \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LL}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) + \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LS}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|), \quad (2.97)$$

$\varphi_{LL}$  et  $\varphi_{LS}$  représentent les parties attractives des interactions du liquide avec lui-même et avec le solide, pondérées par la fonction de corrélation de paire, qui empêche la divergence des intégrales.

La forme d'équilibre peut donc être obtenue par minimisation de l'énergie libre à volume de liquide constant si on veut connaître la forme d'une goutte par exemple. L'équilibre final correspond alors à un état où le potentiel thermodynamique dans le liquide est constant. Ce potentiel, on peut notamment le déterminer le long de la surface libre, sur laquelle la répulsion  $p_r$  est constante. La condition devient alors à l'interface liquide-vapeur [39, 45, 46] :

$$\phi_{SL}(\mathbf{r}^*) + \phi_{LL}(\mathbf{r}^*) = cste , \quad (2.98)$$

où  $\mathbf{r}^*$  correspond à une position sur l'interface. On rappelle que les potentiels sont définis de la manière suivante :

$$\phi_{LL}(\mathbf{r}) = \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}' \varphi_{LL}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (2.99)$$

$$\phi_{SL}(\mathbf{r}) = \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{S}} d\mathbf{r}' \varphi_{LS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \quad (2.100)$$

### Coin de liquide

Dans cette section, nous nous intéressons au détail de l'interface proche de la ligne de contact. Nous allons donc faire l'hypothèse que le liquide est invariant dans la direction de la ligne de contact, cela va notamment éviter les problèmes de tension de ligne que nous aborderons au chapitre 3. De plus, nous allons imposer la condition que le liquide fasse macroscopiquement un coin macroscopique, d'angle  $\theta_Y$ . Donc loin de la ligne de contact, l'interface doit se raccorder à une droite de pente  $\tan(\theta_Y)$ . Nous allons donc chercher la hauteur de l'interface  $h$  en fonction de  $x$ , la distance à la ligne de contact.

### Rappel du potentiel intermoléculaire

Enfin, comme nous l'avons vu au premier chapitre à la section 1.6, pour nos simulations nous allons utiliser le potentiel intermoléculaire suivant :

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = \frac{-c_{\alpha\beta}}{(a^2 + r^2)^3} . \quad (2.101)$$

$c_{\alpha\beta}$  représente l'amplitude de l'interaction entre une molécule de  $\alpha$  et une molécule de  $\beta$ .  $a$  représente une taille moléculaire, sur laquelle la fonction de corrélation de paire agit. Cette interaction possède donc un comportement de type Van der Waals pour  $r \gg a$ . Enfin, on peut relier  $c_{LL}$  et  $c_{LS}$  aux tensions de surface grâce aux relations intégrales détaillées aux équations (1.119) et (1.120).

### 2.6.2 Approximation locale

Une difficulté est de calculer l'intégrale  $\phi_{LL}$ , qui dépend de la forme globale de l'interface  $h(x)$ , c'est une fonctionnelle de  $h$ . Ce calcul peut être simplifié pour des interfaces possédant une faible pente et une faible courbure. Dans cette hypothèse, la fonctionnelle  $\phi_{LL}[h]$  calculée en un point de l'interface à l'abscisse  $x$  devient une fonction de la valeur locale de  $h(x)$  et de sa courbure locale  $\kappa(x)$ . Si la courbure est nulle, nous avons déjà vu à la section 1.5 que le potentiel créé par les interactions liquide-liquide à la surface d'une couche de liquide de hauteur  $h$  vaut  $\phi_{LL} = \Pi(0) - \Pi(h)$ . Nous avons vu aussi que la courbure de l'interface induit une correction au potentiel en  $\gamma_{LV}\kappa$ . Pour un liquide d'épaisseur  $h(x)$  et de courbure  $\kappa(x)$ , on écrit ainsi la valeur du potentiel liquide-liquide à l'interface à l'abscisse  $x$  :

$$\phi_{LL} = \Pi_{LL}(0) - \Pi_{LL}(h(x)) - \gamma_{LV}\kappa(x) . \quad (2.102)$$

On peut montrer que cette approximation est mathématiquement valide pour des pentes plus petites que  $h/a$  [2], ce qui est aisément vérifié pour  $h \gg a$ , mais moins facilement à l'approche de la ligne de contact.

Ensuite, le potentiel solide-liquide est simple à déterminer, car il s'agit de l'interaction entre un point et un espace semi-infini, il s'agit donc de :

$$\phi_{SL} = \Pi_{SL}(h(x)) . \quad (2.103)$$

Il n'y a pas d'approximation pour ce potentiel. Ainsi, la condition d'équilibre (2.98) s'écrit (évaluée pour  $x = \infty$ , ce qui nous détermine la constante) :

$$\Pi(h(x)) = \gamma_{LV}\kappa(x) , \quad (2.104)$$

où  $\Pi(h)$  est la pression de disjonction définie à l'équation (1.73) :  $\Pi(h) = \Pi_{SL}(h) - \Pi_{LL}(h)$ . La courbure quant à elle est définie par :

$$\kappa(x) = \frac{h''(x)}{(1 + h'(x)^2)^{3/2}} . \quad (2.105)$$

Ici, la contrainte intégrale s'écrit :

$$\int_0^\infty \Pi(h)dh = \gamma_{LV} \int_0^\infty \frac{h''(x)}{(1 + h'(x)^2)^{3/2}} h'(x)dx , \quad (2.106)$$

ce qui nous détermine la pente en  $x = \infty$  d'après l'équation (1.79) :

$$\gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y) = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{(1 + h'(\infty)^2)^{3/2}} - 1 \right) , \quad (2.107)$$

c'est-à-dire  $h'(\infty) = \tan \theta_Y$ , en ayant imposé la condition  $h'(0) = 0$  à la ligne de contact.

Nous pouvons maintenant résoudre cette équation numériquement pour la pression de disjonction suivante, que nous avons pu déterminer pour le potentiel intermoléculaire (2.101) grâce au calcul que nous avons déjà effectué au premier chapitre à l'équation (1.118) :

$$\Pi(h) = \frac{\gamma_{LV}}{a} (1 - \cos \theta_Y) \left[ \cot^{-1} \left( \frac{h}{a} \right) - \frac{h/a}{1 + (h/a)^2} \right] . \quad (2.108)$$

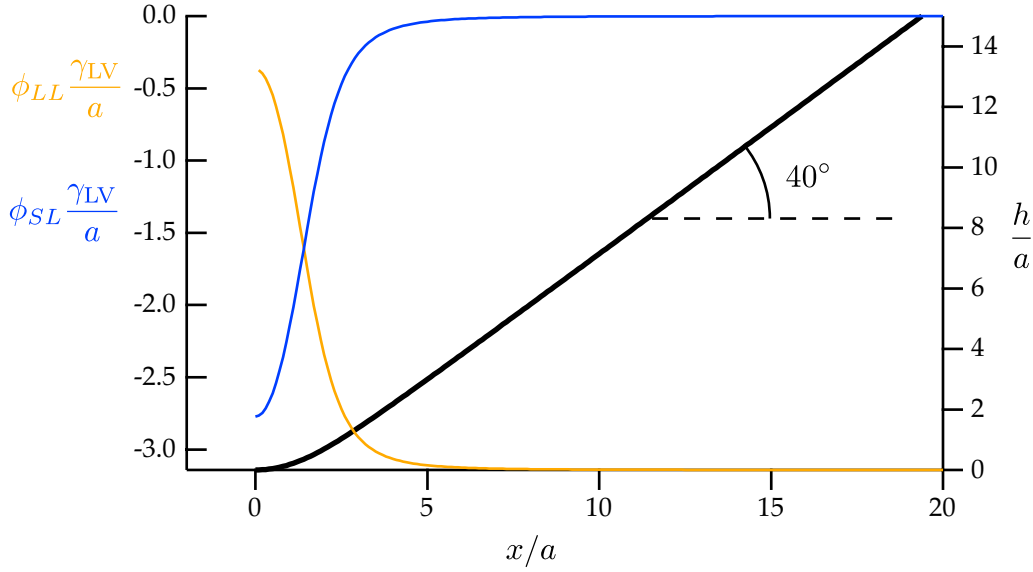
L'équation différentielle, adimensionnée par  $a$  pour les longueurs, à intégrer est donc finalement :

$$(1 - \cos \theta_Y) \left[ \cot^{-1} (z) - \frac{z}{1 + z^2} \right] = \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}} . \quad (2.109)$$

Cette équation possède formellement une intégrale première qui exprime l'équilibre des forces, comme nous l'avons vu à la sous-section 2.1.3. Malheureusement, cette équation du premier ordre n'est pas solvable analytiquement :

$$-(1 - \cos \theta_Y)z \cot^{-1} z = \frac{1}{\sqrt{1 + z'^2}} - 1 . \quad (2.110)$$

en ayant pris les conditions initiales à la ligne de contact  $z(0) = 0$  et  $z'(0) = 0$ . On retrouve en outre le fait que la pente devient constante pour  $z \rightarrow \infty$ , et qu'elle vaut  $\theta_Y$ , ce qui permet d'obtenir le développement asymptotique, dépendant du potentiel choisi. Pour avoir la solution complète, on l'intègre alors numériquement en utilisant un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 [80]. Les résultats sont indiqués sur la Figure 2.30 pour  $\theta_Y = 40^\circ$ . On observe que l'interface est loin de la ligne de contact parfaitement plane, et que proche de la ligne de contact à quelques tailles moléculaires  $a$ , sa pente diminue. Le liquide est en effet attiré par les interactions liquide-solide supplémentaires.



**FIGURE 2.30** En noir, le profil de l'interface pour  $\theta_Y = 40^\circ$ , calculé dans l'approximation locale par l'équation (2.104). La ligne de contact est en  $x = 0$ . On observe un aplatissement de l'interface à l'approche de la ligne de contact, dû à l'attraction du solide. L'interface loin de la ligne de contact converge bien vers une droite d'angle  $\theta_Y = 40^\circ$ . En orange, le potentiel liquide-liquide, qui tend vers une constante, négative, loin de la ligne de contact. En bleu, le potentiel solide-liquide, qui devient nul loin de la ligne de contact. La somme de ces deux potentiels est une constante. L'influence du solide se fait ressentir jusqu'à  $x \approx 5a$ .

En prenant un potentiel encore plus simple, tel qu'un potentiel de sphères dures que nous avons déjà rencontré à la section 1.6, on peut résoudre analytiquement le profil de l'interface, et on trouve un profil parabolique proche de la ligne de contact tel que cela a été fait par le passé par Berry en 1974 [56], White en 1977 [57] ou Joanny en 1984 [89].

Enfin, nous avons utilisé pour ce développement local une approximation assez répandue : nous avons séparé l'effet de hauteur de l'effet de courbure. Cette approximation est l'approximation de pression de disjonction. L'approximation de faible pente et de faible courbure qui y mène n'est pas vérifiée à l'approche de la ligne de contact. Dans le cas que nous avons étudié en particulier, ce n'est plus juste pour  $x < 3a$ . Dans la plupart des cas, cette approximation est fautive, mais les résultats sont corrects qualitativement comme nous allons le voir.

### 2.6.3 Calcul non local

Nous pouvons maintenant faire le calcul non local complet de la forme de l'interface. Le principe reste le même, nous cherchons la forme de l'interface  $h(x)$  qui vérifie le fait que le potentiel  $\phi_{LL} + \phi_{LS}$  est constant sur l'interface. Pour faire ce calcul, une stratégie consiste à proposer une interface, calculer le potentiel de façon non locale tout au long de l'interface, et proposer des interfaces itérativement de sorte que le potentiel converge vers une constante. Dans ce calcul, le solide étant fixe et restant toujours un espace semi-infini [équation (2.103)], seul le calcul du potentiel liquide-liquide est non local. Pour calculer ce potentiel, nous devons alors intégrer l'équation (2.99). D'après la symétrie du problème, nous pouvons découper le liquide en bandes de largeur  $\delta x$ , de hauteur  $h(x)$ , et infinies dans la direction  $y$ . Nous choisissons ainsi une discrétisation sur  $x$  notée  $x_i$ , sur  $N$  points répartis entre 0 et une longueur de coupure externe, en mettant notamment plus de points à l'approche de la ligne de contact en 0. L'interaction entre un point sur l'interface en  $h(x_i)$  et cette bande en  $x_j$  est alors analytique, et est notée  $\Pi^{PB}(h(x_i), h(x_j), x_i - x_j)$ . Son expression pour le potentiel intermoléculaire choisi est donnée en annexe à l'équation (D.36). Ainsi, le potentiel à la

surface en  $h(x_i)$  s'écrit :

$$\phi_i = \sum_{j=0}^N \Pi_{LL}^{PB}(h(x_i), h(x_j), x_i - x_j) \Delta x_j + \Pi_{LS}(h(x_i)) - \Pi_{LL}(0) . \quad (2.111)$$

Nous retranchons délibérément la constante  $\Pi_{LL}(0)$  au potentiel, de sorte qu'à l'équilibre, la constante sur l'interface soit nulle.

Initialement, on part d'une interface linéaire  $h(x) = x \tan \theta_Y$ . On calcule ensuite le potentiel le long de l'interface sur la discrétisation choisie. Ce potentiel n'est pas constant proche de l'interface. Pour choisir la forme de test suivante, au temps  $t + 1$ , nous proposons le mouvement suivant :

$$h_i^{t+1} = h_i^t - \lambda \phi_i , \quad (2.112)$$

où  $\lambda$  est un paramètre positif. En effet, à l'équilibre, le potentiel doit être nul le long de l'interface. Alors, si le potentiel est positif, cela signifie que l'interface se rapproche du solide pour bénéficier d'une attraction plus grande avec le solide, et donc pour baisser le potentiel. Le potentiel liquide-liquide réagit dans le sens inverse (si l'interface baisse, il y a moins de liquide qui interagit), mais dans une moindre mesure, et si le profil se déplace trop bas, le potentiel est négatif, et l'interface remonte finalement. Ainsi, le potentiel converge itérativement vers une valeur nulle, et les pas proposés sont de plus en plus petits. Le paramètre  $\lambda$  doit être choisi suffisamment bas pour que l'interface n'oscille pas ni que l'algorithme diverge, et suffisamment haut pour que le temps de calcul soit raisonnable. Seulement, pour ce calcul en particulier, on sait que loin de la ligne de contact, n'importe quelle droite de pente constante possède un potentiel constant. L'adaptation du profil se fait donc à partir de la ligne de contact. Le mouvement proposé diffuse donc à partir de la ligne de contact, surtout si tout le profil est amené à s'abaisser globalement pour s'adapter à la ligne de contact, ce qui peut être très long. De plus, on souhaite fixer la ligne de contact en  $x_0 = 0$ . Nous proposons alors le mouvement suivant :

$$h_i^{t+1} = h_i^t - \lambda(\phi_i - \phi_0) + \mu \phi_0 x_i . \quad (2.113)$$

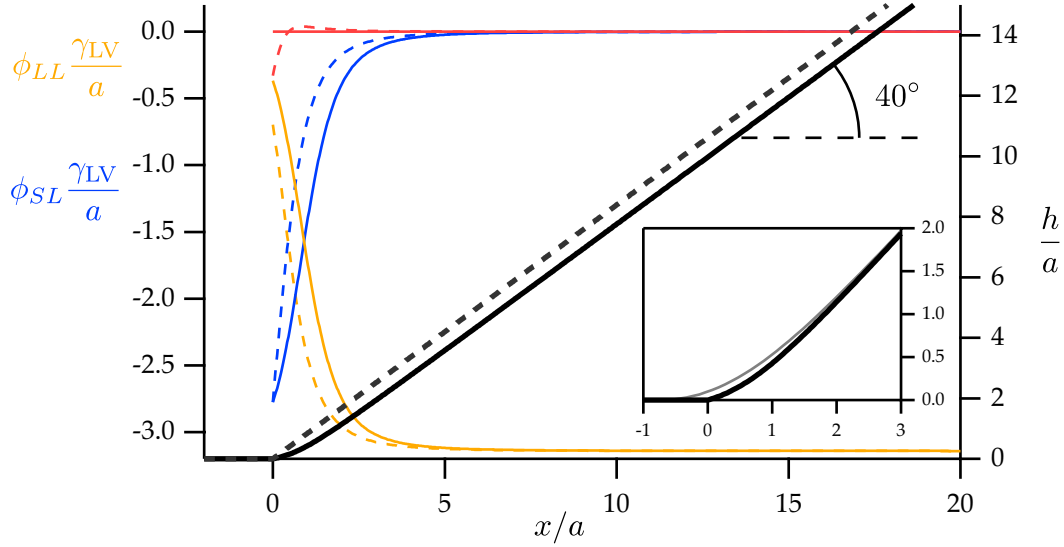
En effet, ce mouvement permet de ne pas bouger la ligne de contact et de modifier toute la courbe selon une pente constante  $\mu \phi_0$ , où  $\mu$  est un paramètre de contrôle et  $\phi_0$  la valeur du potentiel à la ligne de contact, ce qui permet de propager rapidement à toute la courbe ce qu'il se passe à la ligne de contact. Avec des paramètres  $\lambda$  et  $\mu$  de l'ordre de 1, le temps de calcul pour que le potentiel total soit constant à moins de 1% près, et avec un millier de points répartis entre 0 et 100, est de l'ordre de l'heure.

Le profil suffisamment convergé est représenté sur la [Figure 2.31](#), avec les valeurs des potentiels liquide-liquide et liquide-solide. La comparaison avec un coin parfait de liquide y est aussi représentée, ce qui permet de vérifier la convergence de l'algorithme. On retrouve qualitativement le même résultat que dans l'approximation locale. Il est aussi rappelé sur la [Figure 2.31](#), en gris clair dans l'insert, au-dessus du profil obtenu par le calcul non local. Cette approximation est finalement assez satisfaisante, même proche de la ligne de contact, où on observe une différence de l'ordre de  $\Delta h \lesssim 0.1a$ , bien qu'il y ait une différence de l'ordre de 100 % entre les deux profils à l'approche de la ligne de contact.

#### 2.6.4 Influence de la forme exacte sur la loi d'Young

Pour clore cette section, nous pouvons rappeler ici un résultat important de Merchant et Keller en 1992 [45], dont l'interprétation géométrique a été donnée par Snoeijer *et al.* en 2008 [46]. En effet, en quoi le profil réel de l'interface tel que nous venons de le calculer influe-t-il sur le bilan des forces que nous avons réalisé plus tôt sur des dièdres parfaits ? Par une propriété intégrale, ils montrent que le profil réel n'a pas d'influence.

Enfin, le calcul des profils permet de répondre à une autre question. L'angle d'Young est bien un angle de sélection à l'échelle microscopique. Proche de la ligne de contact, c'est la compétition entre l'influence du



**FIGURE 2.31** En noir, le profil de l'interface pour  $\theta_Y = 40^\circ$ , obtenu par l'algorithme de calcul non-local présenté à la sous-section 2.6.3. La ligne de contact est en  $x = 0$ . En orange, le potentiel liquide-liquide, qui tend vers une constante, négative, loin de la ligne de contact. En bleu, le potentiel solide-liquide, qui devient nul loin de la ligne de contact. La somme de ces deux potentiels [en rouge on a  $\phi_i$ , défini à l'équation (2.111)] est une constante. En pointillés on a la version de ces courbes pour un coin parfait de même angle : le potentiel n'est pas constant à l'approche de la ligne de contact. Enfin, on peut comparer le profil avec ce qui a été obtenu dans l'approximation locale, rappelé sur ce graphe dans l'insert en gris au-dessus du profil non-local en noir, et positionné de sorte que les pentes coïncident loin de la ligne de contact, autrement dit de sorte que les lignes de contact apparentes soient confondues. Pour le profil dans l'approximation locale, la ligne de contact microscopique est ainsi positionnée en  $x/a = -0,75$ .

solide sur un coin de liquide et l'influence d'un coin de liquide sur lui-même qui sélectionne un profil qui tend à partir de quelques distances atomiques du solide, lorsque son effet disparaît, vers une pente d'angle  $\theta_Y$ . Quelque soit le profil donc, l'ensemble des forces que nous avons calculées reste valable.

## 2.7 Influences des hétérogénéités

Nous venons de voir que la loi d'Young est vérifiée lorsque le système est homogène, c'est-à-dire lorsqu'une seule longueur intervient dans le problème : l'échelle moléculaire. En effet, si un fluide est homogène, il existe une invariance d'échelle qui nous a permis jusqu'ici de réaliser des calculs géométriques, ne dépendant que de l'échelle de régularisation des interactions. Or, nous avons vu à la sous-section 2.1.4 que lors de simulations de dynamique moléculaire, un phénomène de stratification apparaît et vient modifier la structure locale du fluide proche du solide. Cette stratification intervient sur une autre échelle, légèrement différente de l'échelle moléculaire : elle crée une hétérogénéité, et rend le problème moins géométrique. Nous souhaitons étudier ici quelle est l'influence de l'ajout de certains types d'hétérogénéités à l'énergie libre, et leur influence sur la loi d'Young. Dans un premier temps, nous étudions à la sous-section 2.7.1 ce qu'il advient lorsque l'on ajoute des interactions électrostatiques à la surface du fluide, ce qui est appelé l'électromouillage. Ces interactions agissent sur une toute autre échelle, et créent d'autres phénomènes qui modifient localement l'angle d'Young, ce qui est connu depuis presque 130 ans, mais provoquent aussi des phénomènes de confinement que nous allons étudier. Ensuite, nous étudierons qualitativement l'effet de la stratification et son influence sur la loi d'Young à la sous-section 2.7.2. Nous verrons donc grâce à ces deux exemples comment notre modèle géométrique peut traiter ces hétérogénéités, et ce qu'il nous en apprend.



### 2.7.1 Électromouillage

Gabriel Lippmann soutient sa thèse en 1875 sur l'électrocapillarité [90]. L'électrocapillarité consiste à modifier la tension de surface effective d'un liquide électrolytique grâce au potentiel électrique. Notamment, en appliquant une différence de potentiel entre du mercure dans un capillaire en contact avec un liquide électrolytique (de l'eau salée) et le liquide, on modifie la montée capillaire. Pendant la centaine d'année qui a suivi, l'étude de l'effet du potentiel électrique sur la forme des interfaces s'est restreinte aux électrolytes en contact direct avec des électrodes conductrices [91], où l'obstacle majeur réside dans les réactions d'électrolyse des liquides. En 1993, Berge [92] utilise pour la première fois un isolant entre l'électrolyte et la deuxième électrode pour éviter le passage du courant dans le liquide. La simplicité de ce dispositif ainsi que l'étendue des applications concernées a permis alors récemment le développement de l'électromouillage.

Les applications sont nombreuses. En effet, l'usage d'un potentiel électrique est aisé, peu coûteux, réversible et rapide. On peut ainsi manipuler des gouttes individuelles, soit pour contrôler leur dépôt [93], par exemple pour les imprimantes à jet d'encre (bien que la technologie actuelle n'utilise pas encore ce principe) ou pour la lithographie, soit pour les déplacer sur une grille d'électrodes [94]. On peut ainsi par exemple concevoir des micropompes en microfluidique. L'application à la manipulation de protéines permet aussi de contrôler le dépôt de l'ADN dans des dispositifs de microfluidique. Enfin, puisque l'électrocapillarité permet le contrôle de la courbure d'interfaces liquides, on peut ainsi former de petites lentilles liquides, c'est-à-dire des optiques de focale contrôlable [95], ce qui permet de miniaturiser les optiques par exemple pour les CCD, CMOS ou pour le papier électronique.

#### Une énergie de surface

Dans la plupart des applications, il s'agit de petites gouttes posées sur des substrats plans. Nous pouvons ainsi en général négliger l'influence de la gravité dans le problème. Il reste donc l'influence des énergies de surface. La capillarité est donc l'effet principal qui détermine la forme des gouttes, mais celle-ci peut être modifiée par la présence de charges électriques. En effet, dans un liquide conducteur, les charges se situent à l'équilibre aux interfaces. Il n'existe pas de gradient de potentiel à l'intérieur du volume sinon il existerait un déplacement des charges. Le champ électrique n'est donc non nul qu'à l'extérieur des volumes conducteurs, c'est-à-dire dans l'air diélectrique qui l'entoure ou dans les couches isolantes diélectriques. Ainsi, dans la situation décrite sur la Figure 2.32, des charges se disposent sur la surface de la goutte, et notamment sous la goutte, et viennent en regard avec les charges qui sont à la surface de la contre-électrode, sous l'isolant. Nous formons donc ainsi un condensateur électrique plan, de capacité  $C = \epsilon_0 \epsilon_r S / e$ , où  $S$  est la surface du condensateur, c'est-à-dire de la goutte,  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'isolant entre la goutte et la contre-électrode, et  $e$  l'épaisseur de l'isolant.

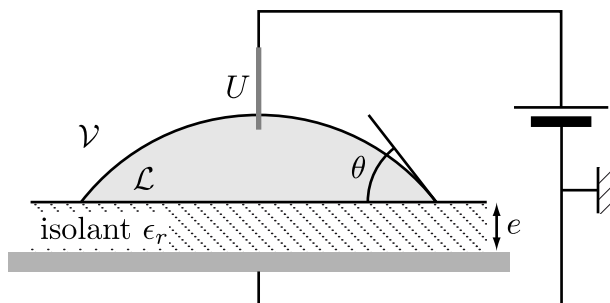


FIGURE 2.32 Dispositif d'électromouillage classique. Une goutte de liquide conducteur est posée sur un isolant, qu'elle mouille partiellement. Une électrode impose le potentiel  $U$  de la goutte, et une contre-électrode est disposée à une distance  $e$  sous l'isolant.

L'énergie contenue dans un condensateur plan est la suivante. Le travail qu'il faut fournir pour amener la charge  $dQ$  d'une des armatures sur l'autre à différence de potentiel  $U$  constant, de sorte que la charge totale soit nulle, est :

$$dW_{cond} = U dQ = \frac{1}{C} Q dQ, \quad (2.114)$$

puisque la charge d'une armature est donnée par définition par  $Q = CU$ . L'énergie libre correspondante s'écrit donc :

$$F_{cond} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} = \frac{1}{2} CU^2 . \quad (2.115)$$

Dans le cas qui nous intéresse, le condensateur est libre de s'adapter : sa surface peut changer lorsque la goutte s'étale ou se contracte. Quel est l'énergie associée ? Nous supposons donc que la capacité  $C$  est modifiée de  $dC$  lorsque la surface change de  $dS$  :  $dC = \epsilon_0 \epsilon_r / e \, dS$ . Quelle contrainte doit-t-on ensuite imposer ? La modification est-elle à charge constante ou à potentiel constant. Si le condensateur est isolé, le changement se fait à charge constante, et  $dF \propto Q^2 d(1/C) \propto -dS$ . C'est-à-dire que l'énergie diminue lorsque les charges s'étalent, ce qui semble correct : les charges de même signe se sont éloignées les unes des autres, et les charges opposées sont toujours en vis à vis. Toutefois, le condensateur n'est pas isolé : il est relié à une source d'énergie, qui travaille pour maintenir la différence de potentiel  $V$  constante. Dans ce cas, la source doit fournir la charge  $U dC$  sur les armatures, et donc recevoir le travail  $U^2 dC$ , fourni par le condensateur (voir le cours de Feynman pour plus de détails [96]). Le travail total s'écrit donc d'après (2.115) :

$$dW_{el} = dW_{cond} + dW_{source} , \quad (2.116)$$

$$= \frac{1}{2} U^2 dC - U^2 dC , \quad (2.117)$$

$$= -\frac{1}{2} U^2 dC , \quad (2.118)$$

et l'énergie libre totale d'origine électrique est :

$$F_{el} = -\frac{1}{2} CU^2 . \quad (2.119)$$

Nous pouvons donc en conclure encore une fois que lorsque la surface augmente, l'énergie du condensateur baisse, mais cette fois-ci à potentiel constant, cas pour lequel il faut prendre en compte la source de courant.

### Loi de Lippmann

L'énergie libre totale est la somme de l'énergie d'origine capillaire, et d'origine électrique. L'énergie d'origine capillaire est à une constante près :

$$F_\gamma = \gamma_{LV} S_{LV} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) S_{SL} + const . \quad (2.120)$$

Ainsi, l'énergie totale, en ajoutant (2.119), s'écrit :

$$F_{tot} = \gamma_{LV} S_{LV} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) S_{SL} - \frac{1}{2} CU^2 , \quad (2.121)$$

$$= \gamma_{LV} S_{LV} + \left( \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e} U^2 \right) S_{SL} . \quad (2.122)$$

L'énergie électrostatique est donc une énergie surfacique qui vient se retrancher aux énergies de surface d'origine capillaire. Notamment, si  $\sigma_{SL}(U)$  dénote la densité de charge à l'interface liquide-solide, on peut écrire alors :

$$\left( \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial U} \right)_{T, \mu} = -\sigma_{SL}(U) = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} U . \quad (2.123)$$

Les tensions de surface sont donc modifiées par la présence des charges électriques, et on peut parler de tension de surface effective pour l'interface solide-liquide :

$$\gamma_{SL}^{eff} = \gamma_{SL} - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e} U^2 . \quad (2.124)$$

En outre, cela modifie la condition d'équilibre de la goutte. Si l'on minimise l'énergie (2.122) à volume constant, comme nous l'avons fait à la sous-section 3.1.1, nous pouvons retrouver l'angle d'équilibre  $\theta$  d'une calotte sphérique de liquide, en changeant  $\gamma_{SL}$  par  $\gamma_{SL}^{eff}$  :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}^{eff}}{\gamma_{LV}}, \quad (2.125)$$

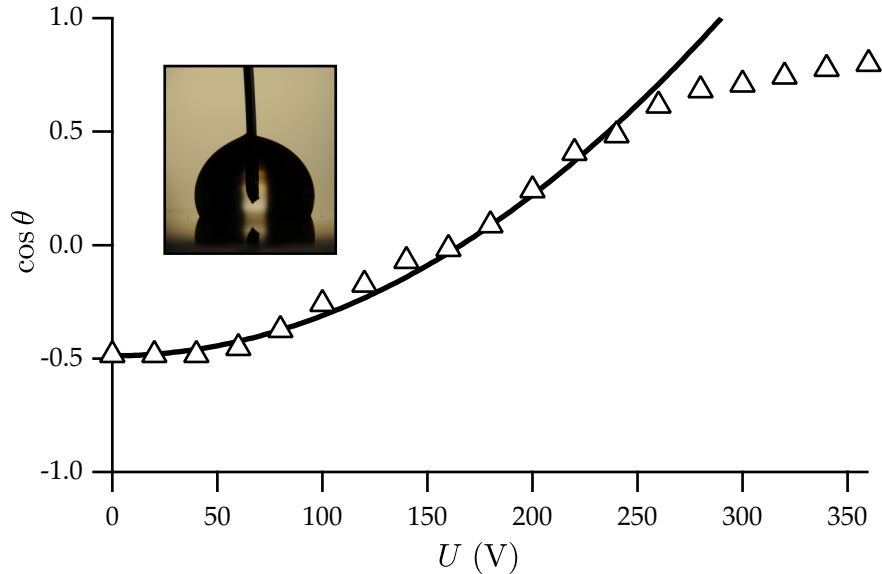
c'est-à-dire d'après (2.124) :

$$\cos \theta = \cos \theta_Y + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e\gamma_{LV}} U^2, \quad (2.126)$$

ce qui constitue la loi de Lippmann. Ainsi, lorsque l'on applique une tension sur une goutte de liquide, celle-ci s'étale car  $\cos \theta$  augmente, pour minimiser l'énergie électrostatique en augmentant la surface du condensateur constitué de la surface solide-liquide de la goutte, où se situe une partie des charges, et de la contre-électrode sous la goutte. La dépendance est en  $U^2$  sur  $\cos \theta$ . Le deuxième terme  $\epsilon_0 \epsilon_r U^2 / 2e\gamma_{LV}$  est sans dimension, et est parfois noté  $\eta$ , nombre d'électromouillage. Enfin, nous pouvons examiner quelques ordres de grandeur. Pour modifier sensiblement l'angle de contact, nous avons  $\eta \approx 0,1$ . Les permittivités relatives sont de l'ordre de un pour la plupart des isolants, et les tensions de surface de l'ordre de 20 à 70 mN m<sup>-1</sup>. Pour un isolant d'une épaisseur de  $d \approx 1$  mm, il est alors nécessaire d'avoir une tension  $U \approx 10^3$  V. Cette tension est énormément réduite lorsque l'on réduit l'épaisseur de l'isolant. De nos jours, on peut fabriquer des isolants d'une épaisseur de 100 nm, ce qui réduit la tension à 10 V. Si l'isolant est constitué d'une monocouche atomique, on peut même réduire les tensions à l'ordre du volt, pour contrôler l'angle de contact des gouttes.

### Saturation de l'angle de contact

Expérimentalement, les expériences d'électromouillage sont simples à mettre en œuvre. L'électrode en contact avec le liquide est par exemple un fil de platine, peu réactif, et le liquide est par exemple de l'eau ou du glycérol, liquides polaires, dans lesquels on ajoute des ions Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ou K<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. La concentration en ions n'a pas d'influence, 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> convient parfaitement par exemple. La contre-électrode est n'importe quel substrat métallique. Ce qui est crucial est le choix de l'isolant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, pour isoler parfaitement le phénomène, il faut réduire l'hystérésis de l'angle de contact. Pour cela, il est souvent nécessaire d'avoir d'une part des surfaces bien planes, et d'autre part d'utiliser un traitement chimique spécifique. Ensuite, il faut que l'isolant soit suffisamment bon et possède une tension de claquage (ou tension disruptive) suffisamment grande pour que le claquage ne se produise pas avant que les effets d'électromouillage interviennent. Nous pouvons voir sur la Figure 2.33 une expérience classique d'électromouillage, réalisée d'après le protocole décrit par Bergé en 1993 [92], et notamment rappelé dans la revue de Mugele et Baret [97], qui montre la dépendance du cosinus de l'angle de contact  $\cos \theta$  en fonction de la tension. Cette expérience a été effectuée sur un substrat de PDMS (Sylgard 184), déposé sur un *wafer* métallisé (une couche de 10 μm d'or est déposée par évaporation sous vide). Le *wafer* métallisé constitue la contre-électrode, et nous déposons par *spin-coating* une couche de 9,5 μm de PDMS, qui a réticulé pendant 20 minutes à 90 °C. L'hystérésis est assez grande sur ce substrat, donc seul l'angle d'avancée est représentée sur la figure. La courbe théorique est représentée aussi pour cette épaisseur et pour la permittivité relative 2,7 de ce matériau, donnée par le fournisseur. Nous observons que les points expérimentaux sont très bien décrits par la courbe théorique (2.126) jusqu'à environ  $U \approx 250$  V. La saturation devrait apparaître lorsque le cosinus de l'angle de contact vaut un, c'est-à-dire vers  $U \approx 300$  V, or elle arrive plus tôt, et l'angle sature à un angle non nul, de l'ordre de 40°. On peut noter enfin, qu'au-delà de la saturation, la ligne de contact devient instable, et on peut observer l'émission de petites gouttes de liquide (voir Vallet et Bergé [98] ou Mugele [99]).



**FIGURE 2.33** Expérience classique d'électromouillage. Le liquide est de l'eau avec une concentration de  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , et le substrat est du PDMS réticulé de permittivité relative 2,7 et d'épaisseur  $9,5 \mu\text{m}$ . Les triangles sont les points expérimentaux, et la taille des points correspond à l'erreur sur la mesure de l'angle de contact. La courbe noire correspond à la courbe théorique (2.126). On observe un phénomène de saturation vers  $U \approx 250 \text{ V}$ . En insert, l'image d'une de ces gouttes, où on aperçoit l'électrode de platine en contact avec le liquide.

### Une singularité du coin

Ce phénomène de saturation révèle l'importance de la description des phénomènes à la ligne de contact au niveau microscopique. En effet, à la ligne de contact, l'interface forme un coin et le champ électrique devient singulier, très intense, et il pourrait dépasser localement la tension de claquage. C'est l'explication de la saturation donnée par Papathanasiou et Boudouvis en 2005 [100]. De façon plus générale, comme nous l'avons remarqué au chapitre 2, la forme locale de l'interface près de la ligne de contact dépend de l'ensemble de la forme de la goutte. Le potentiel des interactions de Van der Waals entre molécules dépend de l'ensemble de la géométrie du coin. Cela devient encore plus crucial lorsqu'il y a des charges électriques, dont l'interaction a une portée beaucoup plus grande que les interactions de Van der Waals [101]. Ainsi, la détermination de l'angle de contact dépend de la distribution des charges, qui dépend elle-même de la forme. De plus, d'autres phénomènes d'écrantage et de coupure peuvent intervenir [102]. C'est pourquoi la physique de cette saturation est difficile à appréhender.

On peut trouver dans la littérature d'autres tentatives de modélisation du phénomène de saturation, bien qu'aucun modèle ne fasse encore l'unanimité. Des phénomènes d'écrantage proche de la ligne de contact ont ainsi été proposés par Verheijen et Prins en 1999 [103], où ils observent que des charges sont piégées dans l'isolant, ce qu'ils attribuent à la singularité du champ électrique, réduisant ainsi le potentiel effectif appliqué pendant la saturation. Vallet *et al.* [98] expliquent quant à eux la même année la saturation de l'angle par un phénomène d'ionisation de l'air au voisinage de la ligne de contact. La fuite des charges lorsque le champ devient trop grand se produit cette fois-ci dans l'air, où un phénomène d'ionisation a été observé par une émission spontanée de lumière d'une durée de l'ordre de 100 ns sur un anneau situé à l'extérieur de la goutte, très proche de la ligne de contact. La longueur d'onde de la lumière émise correspond à celles des émissions caractéristiques de plusieurs gaz de l'atmosphère. Toutefois, cette explication est en désaccord avec les résultats de Seyrat et Hayes de 2001 [104] qui ont montré que la tension de saturation dépend des caractéristiques du diélectrique utilisé et de l'épaisseur de l'isolant.

Il n'y a pas à ce jour encore de modèle satisfaisant permettant d'expliquer le phénomène de saturation

de l'angle de contact. Ce phénomène révèle l'importance de la description de la ligne de contact, et les efforts de modélisation ont été portés jusqu'ici uniquement sur les phénomènes électrostatiques.

### Formation d'un film microscopique

Nous proposons ici un petit modèle supplémentaire permettant de comprendre la saturation en des termes géométriques à la ligne de contact. Du point de vue électrostatique il est toujours avantageux que la surface du condensateur soit plus grande car il y a alors plus de charges en vis-à-vis. Du point de vue du liquide, l'équation de Lippmann (2.126) a été dérivée en considérant que la goutte est une calotte sphérique. Or, si le liquide peut s'étendre en créant un film de prémouillage d'épaisseur nulle, cela n'a aucun coût du point de vue de l'énergie de surface. Dans un modèle complètement continu, nous voyons donc qu'il est préférable d'étirer un film d'épaisseur nulle pouvant porter des charges pour abaisser l'énergie libre du système. En pratique, le film ne peut pas avoir d'épaisseur nulle, il a au minimum une épaisseur  $\sigma$ . L'énergie capillaire associée est liée à la pression de disjonction. En effet, l'énergie d'un volume élémentaire de liquide à la distance  $h$  du solide s'écrit [voir l'équation (1.73)] :

$$\Pi = \Pi_{SL}(h) - \Pi_{LL}(h) , \quad (2.127)$$

où  $\Pi_{\alpha\beta}$  représente l'interaction entre un élément de volume de la phase  $\beta$  à la distance  $h$  d'un espace semi-infini de la phase  $\alpha$  (c'est donc une pression). Et, nous avons vu que son intégrale s'écrit à l'équation (1.79) :

$$\int_0^\infty \Pi(h) dh = \gamma (1 - \cos \theta_Y) . \quad (2.128)$$

Enfin, pour des interactions de Van der Waals, à grand  $h$ , nous avons  $\Pi(h) \propto -1/h^3$ . À des distances  $h$  comparables aux échelles intermoléculaires  $\sigma$ , la valeur exacte de la pression de disjonction dépend de la fonction de corrélation de paire.

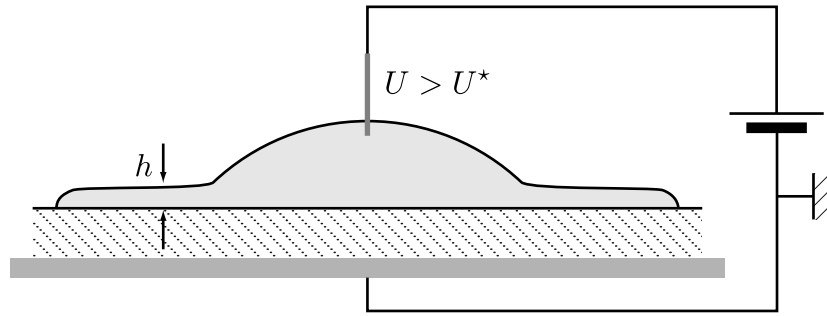


FIGURE 2.34 Formation d'un film de prémouillage d'épaisseur  $h$  lors de la saturation.

Ainsi, la minimisation de l'énergie libre que nous avons effectuée précédemment pour une calotte sphérique s'effondre lorsqu'il devient plus avantageux d'un point de vue énergétique de tirer un film microscopique. Le seuil se situe lorsque le gain énergétique pour tirer un film d'épaisseur minimale  $\sigma$  est nul. Cela s'écrit alors de la façon suivante par unité de surface du film tiré :

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e} U^{\star 2} = \int_0^h \Pi(z) dz . \quad (2.129)$$

L'intégrale dépend du modèle des interactions microscopiques, mais nous voyons réapparaître la tension critique pour une épaisseur infinie, telle que le modèle macroscopique nous la donne. En effet, si l'épaisseur est infinie, on retrouve ici une tension critique qui apparaît lorsque  $\cos \theta = 1$  d'après les équations (2.128) et (2.126). Si l'épaisseur tirée est finie, la tension critique baisse car l'intégrale du membre de droite de (2.129)

diminue, et s'écarte de  $\gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y)$  lorsque  $h$  n'est pas infini. Ainsi, si nous prenons l'ansatz numérique (1.118) utilisé précédemment pour  $\Pi(h)$ , nous obtenons :

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e} U^{*2} = \frac{h}{\sigma} \cot^{-1} \left( \frac{h}{\sigma} \right) \gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y) . \quad (2.130)$$

La fonction  $x \cot^{-1} x$  tend vers un lorsque  $x \rightarrow \infty$  et vaut zéro en zéro. De la même façon nous pouvons prendre la pression de disjonction de type Hamaker présentée au chapitre 1 à l'équation (1.114), qui suppose une fonction de corrélation de paire d'un modèle de sphères dures, pour obtenir :

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2e} U^{*2} = \left( 1 - \frac{\sigma^2}{h^2} \right) \gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y) . \quad (2.131)$$

Dans ce modèle, nous voyons réapparaître le fait que lorsque  $h = \sigma$ , la tension critique est nulle, comme pour un film d'épaisseur nulle car la pression de type Hamaker est nulle en-dessous de  $\sigma$ .

Finalement, la tension critique s'écrit :

$$U^* = \sqrt{\frac{2e f\left(\frac{h}{\sigma}\right) \gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y)}{\epsilon_0 \epsilon_r}} , \quad (2.132)$$

où :

$$f\left(\frac{h}{\sigma}\right) = \frac{1}{\gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y)} \int_0^h \Pi(z) dz , \quad (2.133)$$

ce qui représente l'énergie adimensionnée de la présence d'un film de prémouillage. Ainsi, un film d'épaisseur  $h$  crée un abaissement de la tension critique par rapport au cas de mouillage total de tension critique  $U^{tot} = \sqrt{2e \gamma_{LV}(1 - \cos \theta_Y) / \epsilon_0 \epsilon_r}$  :

$$\Delta U^* = U^{tot} \sqrt{f\left(\frac{h}{\sigma}\right)} . \quad (2.134)$$

Par exemple, dans le cas d'un film d'épaisseur  $h = \sigma$  pour le potentiel numérique, le facteur entre les deux vaut  $\sqrt{f(1)} = \sqrt{\pi/4} \approx 0,88$ , ce qui représente un seuil de saturation assez tôt. Pour notre expérience, nous avons  $U^* = 250$  V et  $U^{tot} = 290$  V. Cette différence de 40 V est compatible avec une épaisseur  $h \approx 1,4\sigma$  en prenant l'ansatz numérique et  $h \approx 2,7\sigma$  en prenant le modèle de Hamaker, pour lesquels on le rappelle  $\sigma$  n'a pas la même définition.

Pour conclure, l'ajout d'un autre type d'énergie à l'énergie d'origine capillaire permet de modifier la forme d'une interface. Cette nouvelle énergie, ici d'origine électrostatique, agit sur des échelles différentes, et vient perturber l'équilibre des forces au coin d'une goutte. Le modèle de DFT simplifiée nous permet dans ce cas de prédire qu'une déstabilisation du coin avec la formation d'un film microscopique de prémouillage permet de minimiser l'énergie. Nous devons dans ce modèle ajouter phénoménologiquement une échelle microscopique, sinon cela mène à un film d'épaisseur nulle. Il n'y a pas encore de preuve expérimentale directe de l'existence de ce film de prémouillage, mais dans leurs expériences, Verheijen et Prins [103] mentionnent l'existence de particules chargées hors de la goutte lorsque les gouttes se retirent. Il conviendrait donc à la lumière de nos prédictions de pousser plus en avant l'examen des gouttes d'électromouillage au-delà de la saturation.

## 2.7.2 Effets de stratification

Nous avons vu précédemment au Table 2.1 page 94 que la loi d'Young en dynamique moléculaire ne peut s'expliquer seulement avec le rapport des interactions entre les molécules de liquide et des interactions entre

les molécules de liquide et les molécules de solide. Toutefois, nous avons vu que le modèle de DFT permet de démontrer la loi d'Young, alors qu'il ne concerne que des liquides homogènes. Or les inhomogénéités de densité dans le liquide créées par la présence du solide modifient substantiellement l'interaction liquide-solide. Pourquoi les deux modèles sont-ils compatibles avec la loi d'Young ? Cela tient en la définition de la tension de surface. En DFT, la tension de surface est définie grâce à l'énergie d'adhésion  $2\gamma_{LV} = A_{LL}$  (1.31), ce qui s'exprime grâce aux pressions d'interaction. En dynamique moléculaire, la tension de surface a une définition mécanique, par l'intégrale des contraintes (1.17). Lorsque le liquide est homogène, nous avons démontré que ces deux définitions sont équivalentes. Lorsqu'il n'est pas homogène, en particulier à l'interface liquide-solide, ou pour l'interface solide-vapeur, nous avons vu à la sous-section 1.1.4 que ces deux définitions ne sont pas équivalentes. Nous pouvons voir sur la Figure 2.35 l'opération réalisée lorsque l'on calcule le travail d'adhésion pour un liquide inhomogène, en particulier ici pour l'interface liquide-solide. Cette opération nécessite que les configurations du liquide se rééquilibrent pour que les profils de densités correspondent aux définitions de  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{LV}$  dans l'état final. On voit alors que la définition de  $\gamma_{SL}$  en DFT prend en fait déjà en compte ces effets de façon implicite, qui sont ainsi déjà inclus dans  $\gamma_{SV}$ . Le modèle de DFT suppose donc de façon auto-cohérente ces effets dans la définition de la tension de surface solide-liquide, en fixant l'intégrale sur l'interaction liquide-solide. Le fait que l'intégrale soit alors proportionnelle à l'amplitude de l'interaction n'est donc vrai que pour des liquides homogènes. C'est pourquoi il y a une différence entre les résultats de dynamique moléculaire et de DFT pour la définition de l'angle d'Young.

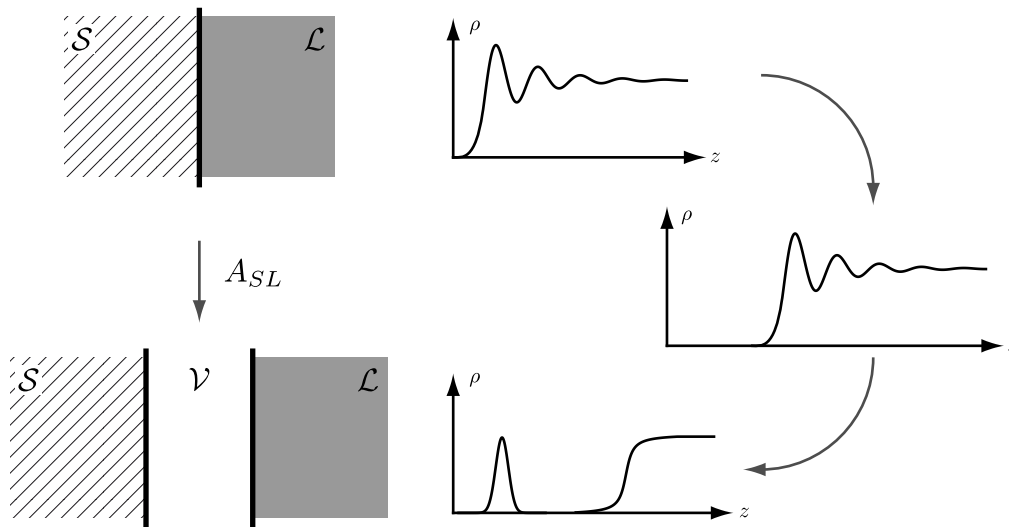


FIGURE 2.35 Travail d'adhésion liquide-solide. Pour pouvoir réaliser ce travail, on doit attendre l'équilibrage des configurations des molécules de liquide, comme le montre l'allure du profil de densité dans le liquide à droite. Figure inspirée de [17].

Finalement, les effets de stratification sont inclus implicitement en DFT dans les définitions des tensions de surface, mais le modèle de DFT lorsqu'il explicite les potentiels effectifs d'interaction ne peut pas rendre compte de ceux-ci. La loi d'Young est donc au final bien une loi d'équilibre des forces, telles qu'elles sont mesurées en dynamique moléculaire, et vérifiée ainsi. La mesure des tensions de surface pour des systèmes inhomogènes doit donc absolument être calibrée par les contraintes, c'est-à-dire comme nous l'avons vu lorsque la surface possède un nombre d'atomes constant lors d'une déformation. On ne peut donc pas définir une tension de surface en effectuant une transformation de la surface à densité constante, bien que ce soit équivalent si le liquide est homogène, et espérer que la loi d'Young correspondante soit vérifiée.



## 2.8 Conclusion

La loi d'Young, connue depuis 1805, traduit l'équilibre mécanique d'une « ligne de contact », et sa démonstration thermodynamique ne prête aucune ambiguïté. Son interprétation mécanique a pourtant souvent fait l'objet de nombreuses imprécisions. En effet, la ligne de contact ne représente aucune matière, on ne peut donc pas parler de forces « tirant » sur cette ligne. Grâce au modèle de DFT simplifiée que nous avons développé au [premier chapitre](#) nous avons pu interpréter correctement par des raisonnements considérant les interactions entre domaines géométriques, en localisant les forces capillaires dans un coin de liquide à l'équilibre à l'approche de la ligne de contact. Cette approche a permis de soulever quelques résultats importants. Tout d'abord, la force exercée par un substrat solide sur un coin de liquide est une force verticale, égale à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  par unité de longueur de ligne de contact. La force exercée par le liquide sur le solide n'est pas l'inverse de cette force car il ne s'agit pas des mêmes systèmes, et elle n'est pas non plus tangentielle à l'interface liquide-vapeur. Elle présente en effet une composante supplémentaire selon l'interface solide-liquide, qui porte la force à  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  selon la normale à l'interface solide-liquide, et  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  selon la tangente. Cette force est toujours orientée vers le liquide car elle résulte de l'attraction de l'ensemble des molécules de liquide sur chaque molécule de solide. De plus, nous avons pu généraliser l'étude de ces forces au cas de Neumann, dans le cas où la ligne de contact se situe à l'intersection de deux phases liquides et d'une phase vapeur. Nous avons alors validé expérimentalement cette loi de Neumann, ce qui n'avait encore jamais été fait à notre connaissance.

Ces forces sont compatibles avec les résultats thermodynamiques, qui résultent de la conservation de l'énergie. En effet, pour retrouver les forces interprétées classiquement, il faut inclure toutes les forces capillaires, notamment les forces de pression exercées sur des interfaces solide-liquide courbées, que nous avons mises en évidence au [premier chapitre](#). D'une façon générale, les raisonnements énergétiques donnent des résultats beaucoup plus facilement utilisables en ce qui concerne les forces, que l'étude mécanique du détail de la distribution des forces capillaires.

Cette approche permet en théorie de déterminer complètement la forme de l'interface à l'approche de la ligne de contact, lorsque l'on connaît la fonction de corrélation de paire. Le détail du profil de cette interface dépend donc *a priori* de la fonction de paire choisie. Qualitativement on observe un aplatissement dû aux attractions de Van der Waals pour des fluides simples. L'angle d'Young est ainsi un angle d'équilibre du coin de liquide, déterminé par l'échelle microscopique, par les quelques nanomètres pendant lesquels les forces de Van der Waals dans le liquide et avec le solide s'équilibrent. En définitive pourtant, l'angle d'Young ne dépend pas de la forme précise de l'interface. Sa détermination est purement géométrique, et il provient du simple fait que le liquide forme un coin à l'approche de la ligne de contact. Les effets fins de stratification du profil de densité à l'approche du solide n'ont pas d'influence sur cette loi car nous devons définir les tensions de surface de façon mécanique, ce qui est absolument nécessaire pour des milieux inhomogènes, et notamment pour les solides, alors que lorsque le liquide est homogène, les définitions thermodynamique et mécanique sont équivalentes.

Nous avons pu de la même façon déterminer les effets de la prise en compte d'autres énergies de surface, telle l'énergie électrostatique. Nous avons pu proposer une autre interprétation au phénomène de saturation de l'électromouillage. Ces effets s'interprètent encore une fois par des effets géométriques, car la formation d'un film de prémouillage permet de minimiser l'énergie électro-capillaire à partir d'une tension seuil. Les tensions de saturations observées dans la littérature sont ainsi compatibles avec l'existence d'un film d'une épaisseur de quelques tailles moléculaires, et dont il existe quelques signes expérimentaux.

Dans des exemples concrets cependant, l'angle d'équilibre est une notion compliquée. En effet, en prenant n'importe quel cas réaliste, nous faisons face à des inhomogénéités chimiques ou de la rugosité du substrat, et cela à des échelles beaucoup plus grandes que l'échelle microscopique de sélection de l'angle. Cela crée inévitablement de l'hystérésis sur l'angle de contact, sans parler des phénomènes dynamiques associés. Nous aborderons ces questions dans les chapitres suivants. Tout d'abord, quelle est l'influence de la troisième dimension que nous avons délibérément mise de côté dans ce chapitre ? En effet, nous avons supposé



une invariance par translation de la ligne de contact, ce qui nous a amené à faire un traitement pseudo-2D jusqu'ici. Or, la ligne de contact a bien souvent une structure tridimensionnelle : elle est courbée du fait de contraintes géométriques (une goutte axisymétrique) ou d'inhomogénéités du substrat (chimiques ou physiques). Quelle est l'influence de cette structure sur l'énergie du système, ou sur l'angle de contact ? C'est ce que nous allons étudier au [chapitre 3](#). D'autre part, la distribution des forces capillaires mise en évidence dans ce chapitre n'est pas usuelle : il y a une force tangentielle supplémentaire dans le solide au voisinage de la ligne de contact. Si le solide est déformable, cela doit donc amener à des déplacements tangentiels non symétriques. De la même façon, quels sont les effets de la pression de Laplace aux interfaces liquide-solide ? C'est ce que nous étudierons au [chapitre 4](#).





## **Deuxième partie**

—

### **Influences macroscopiques des échelles microscopiques**



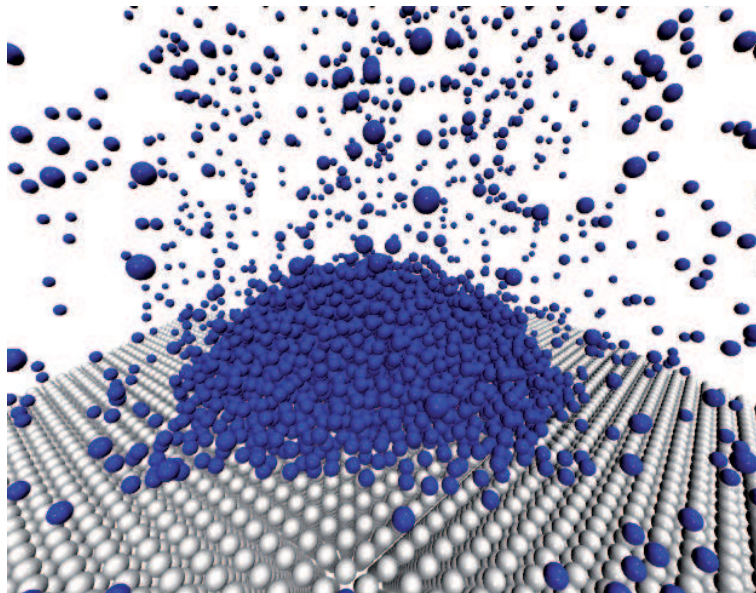
# Chapitre 3

## Nanogouttes

*N'oublie pas ce qu'a dit le médecin : cinq gouttes. La posologie ça s'appelle. Et de la posologie au veuvage, c'est une question de gouttes.*

MICHEL AUDIARD, 1959

Archimède le clochard



## Chapitre 3 : Nanogouttes

[↑ retour à la table des matières](#)

<b>3.1</b>	<b>La tension de ligne</b>	<b>140</b>
3.1.1	Définition thermodynamique . . . . .	140
3.1.2	Prédictions théoriques et vérifications expérimentales . . . . .	142
3.1.3	Problématique . . . . .	143
<b>3.2</b>	<b>Nanogouttes en dynamique moléculaire</b>	<b>144</b>
3.2.1	Configuration numérique . . . . .	144
3.2.2	Mesure de l'angle d'Young . . . . .	145
3.2.3	Profil de densité et mesure de l'angle de contact . . . . .	145
3.2.4	Résultats : tension de ligne . . . . .	147
<b>3.3</b>	<b>Nanogouttes en DFT simplifiée</b>	<b>148</b>
3.3.1	Principe . . . . .	148
3.3.2	Forme d'une goutte . . . . .	151
3.3.3	Résultats . . . . .	152
<b>3.4</b>	<b>Interprétation géométrique</b>	<b>153</b>
3.4.1	Contribution solide-liquide . . . . .	154
3.4.2	Contribution liquide-liquide . . . . .	156
3.4.3	Bilan . . . . .	159
<b>3.5</b>	<b>Effets de stratification</b>	<b>159</b>
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>160</b>

## 3.1 La tension de ligne

Le développement de la microfluidique lors de la dernière décennie a renouvelé l'intérêt pour un concept thermodynamique introduit par Gibbs dans son article novateur [15] : la tension de ligne. Nous allons voir dans la suite que la tension de ligne est l'analogue de la tension de surface pour la ligne de contact, et qu'elle joue un rôle important pour les petites gouttes, d'une taille typiquement de 1 à 100 nm. L'étude de la tension de ligne est donc importante lorsque des phénomènes impliquent des gouttes de petite taille (voir la revue d'Amirfazli [105]) : il peut s'agir de phénomènes de condensation [106], l'étude des colloïdes, des émulsions, ou encore des matériaux poreux [107].

### 3.1.1 Définition thermodynamique

Par analogie avec la tension de surface qui est définie comme étant l'excès d'énergie libre par unité de surface due à la présence d'une interface séparant deux phases [voir l'équation (1.8)], la tension de ligne est l'excès d'énergie libre par unité de longueur d'une ligne de contact séparant trois phases. La variation de l'énergie libre  $F$  d'un système présente donc trois types de contributions : une contribution volumique associée à la pression  $P$  lorsque le volume  $V$  varie, des contributions surfaciques lorsque les différentes surfaces  $S_i$  des interfaces  $i$  varient, associées aux paramètres intensifs  $\gamma_i$ , les tensions de surface des interfaces considérées

(liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide), et enfin une contribution linéique lorsque la longueur  $L$  de la ligne de contact varie, pour laquelle on introduit le paramètre intensif  $\tau$ , appelé tension de ligne :

$$dF = PdV + \sum_i \gamma_i dS_i + \tau dL . \quad (3.1)$$

Contrairement à la tension de surface  $\gamma$  qui doit être positive pour que l'existence d'une interface soit stable, il a été prouvé que le signe de la tension de ligne  $\tau$  ne peut pas être déterminé par des arguments de stabilité [108]. De plus, de nombreux problèmes conceptuels demeurent dans la définition de la tension de ligne [109, 110].

Notons qu'ici le concept de la tension de ligne n'est pas l'analogue de la tension de surface pour des systèmes à deux dimensions. Il y a pu y avoir par le passé une confusion entre ces deux concepts. En particulier, la tension de surface à deux dimensions, qui concerne donc la minimisation d'une ligne de contact entre deux systèmes plans (par exemple des monocouches), est positive [111].

### Influence sur l'angle de contact

Le système le plus simple pour lequel la tension de ligne peut être observée est celui d'une goutte reposant sur un substrat solide, en conditions de mouillage partiel. Considérons une goutte dont la forme est une calotte sphérique, caractérisée par le rayon  $R$  de la ligne de contact, et son angle de contact  $\theta$ . On note  $R_\kappa$  le rayon de courbure,  $R$  est bien le rayon de la goutte vue de dessus. On a donc  $R_\kappa = R / \sin \theta$  (voir la Figure 3.1). Le volume de la goutte est :

$$V = \frac{1}{3} \pi R_\kappa^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) = \frac{1}{3} \pi R^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} , \quad (3.2)$$

la surface de l'interface liquide-vapeur :

$$S_{LV} = 2\pi R_\kappa^2 (1 - \cos \theta) = 2\pi R^2 \frac{1 - \cos \theta}{\sin^2 \theta} , \quad (3.3)$$

la surface de l'interface solide-liquide :

$$S_{SL} = \pi R^2 , \quad (3.4)$$

et la longueur de la ligne de contact :

$$L = 2\pi R . \quad (3.5)$$

Lorsque l'on minimise l'énergie libre par rapport à l'angle de contact  $\theta$  à volume constant [ $PdV = 0$  dans l'équation (3.1), et d'autre part  $R$  est déterminé par  $V$  et  $\theta$  à l'équation (3.2)] on doit résoudre  $dF = 0$  dans (3.1). En l'absence de tension de ligne, c'est-à-dire en prenant  $\tau = 0$ , l'équation à résoudre est donc :

$$\left[ \gamma_{LV} \frac{\partial S_{LV}}{\partial R} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \frac{\partial S_{SL}}{\partial R} \right] \frac{\partial V}{\partial \theta} - \left[ \gamma_{LV} \frac{\partial S_{LV}}{\partial \theta} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \frac{\partial S_{SL}}{\partial \theta} \right] \frac{\partial V}{\partial R} = 0 , \quad (3.6)$$

puisque  $dS_{SV} = -dS_{SL}$  et que par conservation du volume, on a  $dR = -(\partial V / \partial \theta) / (\partial V / \partial R) d\theta$ . On obtient alors en utilisant les définitions des volumes et des surfaces aux équations (3.2), (3.3) et (3.4) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \cos \theta_Y , \quad (3.7)$$

ce qui constitue la loi d'Young (2.1). L'angle de contact d'une goutte à l'équilibre est bien l'angle d'Young. Si l'on tient compte de la tension de ligne, on effectue le même raisonnement et on obtient cette fois-ci [112, 113] :

$$\cos \theta = \cos \theta_Y - \frac{\tau / \gamma_{LV}}{R} , \quad (3.8)$$

c'est-à-dire :

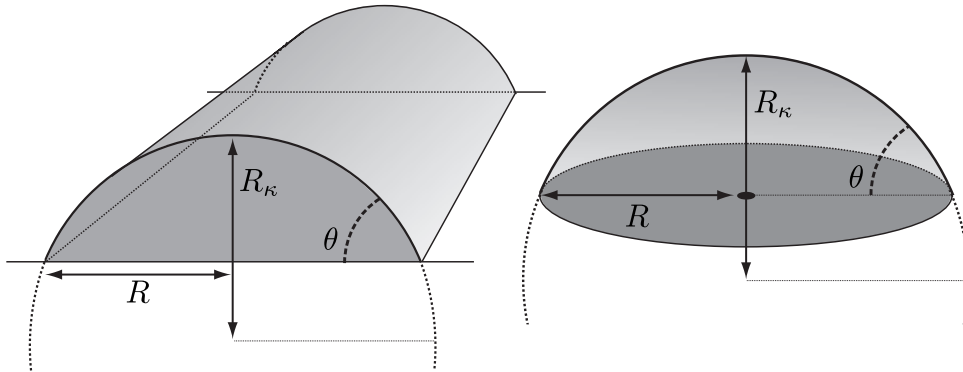
$$\cos \theta = \cos \theta_Y + \frac{\ell}{R}, \quad (3.9)$$

où on a défini la longueur de tension de ligne  $\ell$  de la manière suivante :

$$\ell \equiv -\frac{\tau}{\gamma}. \quad (3.10)$$

L'angle de contact est donc modifié par la présence de la tension de ligne par rapport à l'angle d'Young. Pour des grandes gouttes telles que  $R \gg \ell$ , l'angle n'est pas modifié. En revanche pour de petites gouttes, dont la taille est de l'ordre de  $\ell$ , alors l'angle est modifié. Si la tension de ligne est positive,  $\ell$  est négatif, et lorsque la taille de la goutte diminue, le cosinus de l'angle diminue, et donc l'angle augmente : la goutte « remonte » car la longueur de la ligne de contact doit être minimisée lorsque la tension de ligne est positive. Au contraire, si la tension de ligne est négative, on s'attend à ce que les petites gouttes s'aplatissent, la longueur de ligne étant *maximisée* dans ce cas. Une tension de ligne négative ne mène pas forcément à des situations instables car elle est contrebalancée par la tension de surface [108]. Nous avons volontairement introduit un signe moins sur la longueur de tension de ligne car nous allons voir dans la suite que la tension de ligne est négative pour les liquides simples.

Cet effet est très dépendant de la géométrie de la goutte. En effet, pour des gouttes invariantes par translation (« cylindriques »), pour lesquelles la ligne de contact est linéaire, cet effet est nul. On peut le redémontrer de la même manière que précédemment en prenant par unité de longueur de ligne de contact :  $V = R^2(\theta - \cos \theta \sin \theta)$ ,  $S_{LV} = 2R\theta$ ,  $S_{LS} = 2R \sin \theta$  et  $L = 2$ , et on retrouve la loi d'Young, même pour  $\tau \neq 0$ . Pour de telles gouttes, la tension de ligne n'a donc aucune influence sur la géométrie de la goutte, et ce quelque soit leur taille. Le facteur  $1/R$  qui apparaît dans la loi d'Young modifiée (3.8) est ainsi relié à la *courbure* de la ligne de contact, qui est nulle dans le cas des gouttes cylindriques.



**FIGURE 3.1** Schéma de deux gouttes possédant la même largeur et le même angle de contact  $\theta$ . On note  $R$  le rayon de la goutte vue du dessus. À gauche la goutte est invariante dans la direction de la ligne de contact (calotte cylindrique), et à droite, la goutte est axisymétrique (calotte sphérique). Pour de petites gouttes, l'angle de contact de la goutte axisymétrique est affecté par la tension de ligne, ce qui n'est pas le cas pour la calotte cylindrique.

### 3.1.2 Prédictions théoriques et vérifications expérimentales

Les prédictions théoriques de l'amplitude de la tension de ligne sont basées sur le calcul d'une énergie libre associée à la présence de la ligne de contact, en utilisant la physique statistique ou les théories associées de fonctionnelle de la densité [39, 47]) ou des modèles basés sur des déplacements de l'interface [114, 115]. Ces analyses prédisent des valeurs de tensions de ligne  $\tau$  comprises entre  $10^{-12}$  et  $10^{-10}$  J m<sup>-1</sup>. Le comportement



de cette tension de ligne proche de la transition de mouillage ( $\theta_Y \rightarrow 0$ ) est d'un intérêt particulier car  $\tau$  diverge ou s'annule en fonction des détails de l'interaction [28, 33, 105, 116].

Quantité de mesures expérimentales ont été effectuées pour déterminer cette amplitude. La façon la plus directe pour déterminer  $\tau$  est d'étudier l'angle de contact  $\theta$  en fonction de la courbure  $1/R$  de la ligne de contact d'après l'équation (3.8), c'est-à-dire en fonction de la taille de la goutte [117, 118, 119, 120, 121]. Du fait des échelles de longueur très petites impliquées dans la mesure de  $\tau$ , les valeurs de  $\tau$  observées varient beaucoup : des valeurs à la fois positives et négatives et allant de  $10^{-11}$  à  $10^{-5} \text{ J m}^{-1}$  ont été reportées. La raison de cette grande variation est que la détermination de l'angle de contact n'est pas une chose aisée à cause de l'hystérésis causée par les inhomogénéités de surface [122]. La moindre inhomogénéité peut provoquer une grande surestimation de  $\tau$ . En effet, les contaminations à la surface peuvent même mener à un changement du signe de la tension de ligne apparente [123, 124]. Depuis récemment, la tension de ligne généralement mesurée converge vers une valeur négative, et de l'ordre de  $\tau = 10^{-10} \text{ J m}^{-1}$  [125].

Historiquement, c'est bien l'étude de gouttes sur des substrats qui a permis de mettre en évidence la tension de ligne. Les récentes études de nanobulles à la surface de substrats permettent de détecter la dépendance de l'angle de contact en fonction de leur taille [126, 127, 128, 129]. Toutefois, il est difficile de mesurer des angles de contact aux échelles impliquées (de 1 à 100 nm). En effet, une erreur de mesure sur le rayon de la goutte se traduit immédiatement par une imprécision sur l'angle de contact. Ainsi, il est difficile de s'abstenir de certains artefacts expérimentaux. Par exemple, dans certaines expériences, le rayon de courbure de la pointe AFM perturbe grandement la mesure de la courbure des gouttes, générant ainsi des mesures de tension de ligne surévaluées [127], comme cela a été remarqué récemment par Borkent *et al.* [126]. Ainsi, des méthodes alternatives ont été développées, par exemple en calculant le potentiel effectif au voisinage de la ligne de contact par la mesure des déviations de la forme de l'interface par rapport à un coin [125, 130]. Pour une revue complète des résultats expérimentaux, on pourra se référer à [105, 118].

### 3.1.3 Problématique

La détermination de la tension de ligne est donc problématique, tant d'un point de vue expérimental, que d'un point de vue théorique. Nous proposons ici d'une part de mener des expériences de dynamique moléculaire pour sa détermination. En effet, l'avantage de la dynamique moléculaire, est que nous pouvons prendre soin à la définition de l'interface et à la mesure de l'angle de contact. De plus, en dynamique moléculaire, nous pouvons stabiliser des gouttes à deux dimensions par un jeu subtil de conditions aux limites comme nous allons le voir, comme ce qui a été tenté expérimentalement, mais pas encore en dynamique moléculaire.

Ensuite, nous proposons ici de déterminer la tension de ligne en utilisant le modèle de DFT simplifiée que nous avons développé au chapitre 1. Nous pourrions alors comparer les résultats de dynamique moléculaire avec notre modèle, et analyser le comportement de la tension de ligne.

Pour déterminer cette tension de ligne, nous utilisons la méthode expérimentale usuelle de mesure de l'angle de contact  $\theta$  en fonction de la courbure de la ligne de contact  $1/R$  d'après l'équation (3.8), dans un système théorique. Nous effectuerons donc cette mesure en fonction de l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_Y$ , pour étudier la dépendance de la longueur de tension  $\ell$  de la ligne, telle que nous l'avons définie à l'équation (3.10).

Nous allons effectuer ces simulations à la fois pour des gouttes axisymétriques (calottes sphériques), et pour des gouttes invariantes dans une direction (cylindriques), dans le but de comparer les formes des interfaces de gouttes de même taille mais avec ou sans une courbure de la ligne de contact.

Nous allons commencer par étudier le comportement de gouttes obtenues par des simulations de dynamique moléculaire pour un potentiel de Lennard-Jones. Ces simulations ont l'avantage de poser une base de comparaison pour lesquelles aucune hypothèse n'est requise. De plus elles sont adaptées à l'étude de la tension de ligne puisque cet effet se manifeste principalement pour de petites gouttes, et permettent de faire des mesures sur des systèmes parfaits, c'est-à-dire ne possédant pas d'hystérésis, ou d'inhomogénéités de surface. Des études de ce type ont déjà été effectuées par le passé [131, 132], mais une étude systéma-

tique n'a apparemment jamais été conduite. Nous analyserons ensuite ces résultats grâce au modèle de DFT géométrique que nous avons développé plus tôt.

## 3.2 Nanogouttes en dynamique moléculaire

### 3.2.1 Configuration numérique

Les simulations de dynamique moléculaire présentées ici ont été réalisées en utilisant le logiciel GROMACS [133]. La simulation porte sur un système binaire, dans lequel deux types de particules existent : des particules de fluide, qui peuvent se déplacer dans une phase pouvant être gazeuse ou liquide, et des particules de solide dont les positions sont fixées sur un réseau cubique à faces centrées (voir sur la Figure 3.2 les particules fluide sont bleues, et les particules solides sont blanches). Toutes les particules interagissent selon le potentiel de Lennard-Jones suivant :

$$\phi_{\alpha\beta}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.11)$$

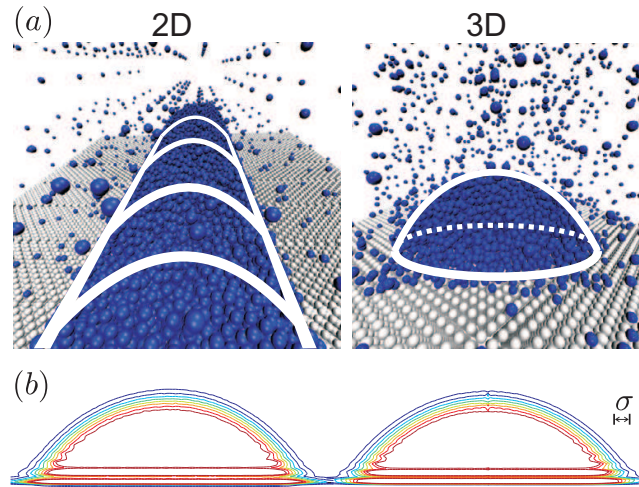
Ici,  $\epsilon_{\alpha\beta}$  représente l'amplitude de l'attraction entre une particule de type  $\alpha$  (fluide ou solide) et une particule de type  $\beta$  (fluide ou solide). On définit donc  $\epsilon_{LS}$  et  $\epsilon_{LL}$  pour les deux types d'interactions utiles.  $\sigma$  représente la taille caractéristique des molécules, nous l'avons choisie identique quelque soit le type d'interaction. Pour le calcul, le potentiel est tronqué à une distance relativement grande ( $r_c = 5\sigma$ ), distance à laquelle  $\phi^{LJ}$  est pratiquement nul. Le pas de temps est fixé à  $dt = \sigma\sqrt{m/\epsilon_{LL}}/200$ ,  $m$  étant la masse des particules. Les particules de fluide sont initialement positionnées sur un réseau cubique à faces centrées proche du substrat, et elles relaxent vers une situation d'équilibre en formant une goutte sur le substrat (voir Figure 3.2). Des conditions aux limites périodiques sont imposées dans toutes les directions. Pour différencier une goutte axisymétrique et une goutte cylindrique, nous imposons différentes longueurs de périodicité. Dans le cas axisymétrique (« 3D »), ces dimensions sont suffisamment grandes pour s'assurer qu'une particule n'interagit pas avec elle-même. Dans le cas cylindrique (« 2D »), on réduit une des dimensions transverses (tangentielle au substrat) à  $15\sigma$ , ce qui crée une goutte infiniment longue dans une direction de façon artificielle. Cette distance doit être en effet plus petite pour éviter une instabilité de Rayleigh qui apparaît pour des longueurs d'onde  $\lambda > 2\pi R$ .

La mouillabilité sur le substrat est conditionnée par le rapport  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$ . Par exemple, si ce rapport est grand, les particules sont plus attirées par le solide, et on a donc une situation plus « hydrophile », avec un angle de contact faible. Toute une gamme d'angle de contact peut donc être explorée [134, 135]. En pratique, on observe un effet de stratification dans le liquide au voisinage de l'interface solide-liquide, car les particules de liquide se structurent en couche à cause de leur répulsion. Cela limite l'angle minimum que l'on peut mesurer, on se restreint donc à des angles supérieurs à  $70^\circ$ .

### Gouttes cylindrique et sphériques

La Figure 3.2(a) montre les résultats de deux simulations de nanogouttes de géométries différentes, mais possédant un même rayon  $R$  (vu par la tranche), et d'angle de contact  $\theta \approx 65^\circ$ . La goutte cylindrique à gauche est formée dans le système quasi-2D où l'une des largeurs de la boîte de simulation est petite. On a représenté la périodicité des conditions aux limites par les lignes blanches. La goutte sphérique à droite est, quant à elle, formée lorsque la boîte de simulation est suffisamment grande. Cette vue bidimensionnelle de la simulation est un instantané de l'évolution temporelle des particules. En enregistrant cette évolution temporelle complètement, on peut réaliser des moyennes temporelles, et tracer la moyenne de la densité dans l'espace. La Figure 3.2(b) montre les coupes des isocontours de cette densité. On observe alors que la section transversale de ces deux gouttes de géométries différentes sont relativement similaires. Cela montre que l'effet de tension de ligne, qui devrait modifier l'angle de contact de la goutte sphérique, est très faible,

même pour des gouttes de cette taille. Pour quantifier cet effet, il faut donc définir précisément l'angle de contact d'un tel système.



**FIGURE 3.2** (a) instantanés de simulation de dynamique moléculaire d'une goutte cylindrique « 2D » à gauche et d'une goutte sphérique « 3D » à droite. Les sphères blanches sont les particules de solide immobiles, qui forment un substrat sur lequel la goutte constituée de particules de fluide (sphères bleues en mouvement) se forme. Les lignes blanches sont des guides pour représenter les surfaces et les lignes de contact, ainsi que la périodicité de la simulation à gauche (on aperçoit les particules dans la phase gazeuse qui sont en effet répétées). C'est cette périodicité qui permet de créer l'invariance pour la simulation à gauche. Ces gouttes sont obtenues pour  $\frac{\epsilon_{SL}}{\epsilon_{LL}} = \frac{2}{3}$ , ce qui donne un angle de contact d'Young de l'ordre de  $\theta_Y \approx 65^\circ$ . (b) Contours d'isodensité de la moyenne statistique de la densité des gouttes représentées en (a). L'angle de contact et la forme sont quasiment identiques. On observe un effet de stratification dans le liquide sur quelques couches moléculaires juste au dessus du solide.

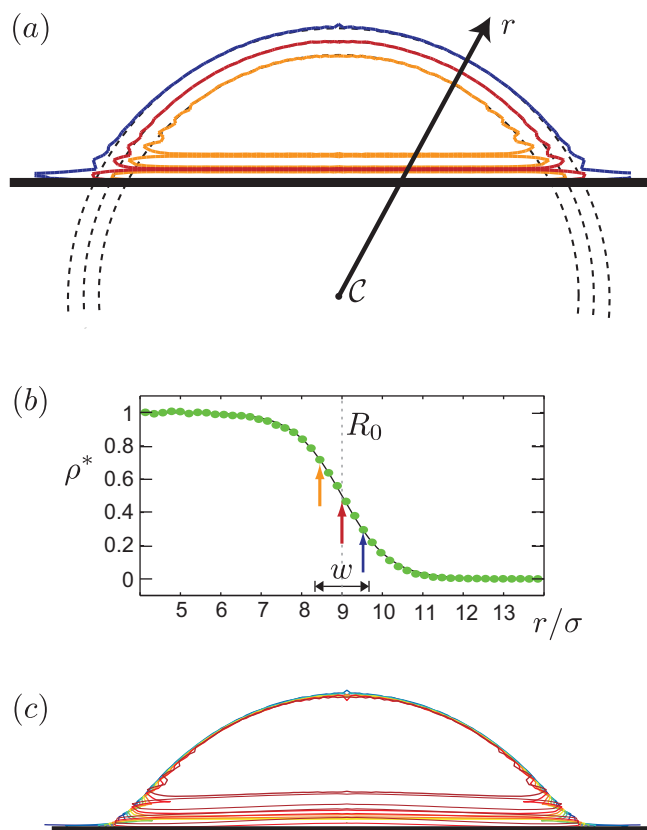
### 3.2.2 Mesure de l'angle d'Young

Pour déterminer l'angle d'Young d'une simulation, c'est-à-dire d'un rapport donné de  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$ , il est préférable de faire une mesure des tensions de surface, c'est-à-dire des contraintes dans le liquide. Pour cela, on effectue un autre type de simulation pour lequel on réalise une interface liquide-vapeur plane, en prenant plus de particules dans la même boîte. Nous pouvons alors réaliser les mesures des contraintes identiques à celles que nous avons effectuées au [premier](#) et [second chapitre](#), notamment sur la [Figure 2.8](#) (voir [29] pour plus de détails).

### 3.2.3 Profil de densité et mesure de l'angle de contact

Pour effectuer une mesure précise de l'angle de contact, nous devons calculer la densité locale en faisant une moyenne temporelle et spatiale (en utilisant la symétrie de rotation ou de translation), en suivant un éventuel mouvement globale de la goutte (on fixe le centre de masse des particules de fluide.). Lorsque les gouttes ont atteint l'équilibre, les profils de densité sont moyennés sur  $10^6$  à  $10^7$  pas de temps [voir [Figure 3.3\(a\)](#)]. Cela correspondrait à une moyenne entre 2 et 20 ns pour de l'Argon par exemple. La forme de l'interface d'une goutte est donc déterminée par l'étude de la densité. On définit notamment la densité renormalisée :

$$\rho^*(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r}) - \rho_V}{\rho_L - \rho_V}, \quad (3.12)$$



**FIGURE 3.3** Contours isodensité de la goutte sphérique de la Figure 3.2 de rayon  $R \approx 9\sigma$ . (a) Trois contours sont représentés, de densités renormalisées  $\rho^* = 0,3$  en bleu,  $0,5$  en rouge et  $0,7$  en orange. Les contours sont ajustés par des cercles concentriques en pointillés de même rayon  $\mathcal{C}$ . (b) Profil de densité renormalisé le long d'un rayon  $r$ . Il est indépendant de la coupe où elle est réalisée puisque les contours sont concentriques. Sont rappelées sur ce profil les densités représentées en (a) par les flèches. Le profil est ajusté par une tangente hyperbolique (3.13). L'interface possède donc une épaisseur  $w$  de quelques  $\sigma$ . (c) Nous pouvons vérifier que les isodensités suivent cet ajustement tout au long de l'interface par la mise à l'échelle de tous les contours sur  $\rho^* = 0,5$ . On observe que c'est bien le cas sauf à l'approche de la ligne de contact où l'ajustement par un cercle n'est plus bon. On définit ainsi précisément l'interface de la goutte loin de la ligne de contact par la courbe de densité  $\rho^* = 0,5$ .

où  $\rho_L$  et  $\rho_V$  correspondent respectivement aux valeurs de la densité loin de l'interface, au milieu des phases liquide et vapeur (valeur « *bulk* »). On observe ainsi sur la [Figure 3.3\(a\)](#) trois isocontours de cette densité : en orange pour  $\rho^* = 0,7$ , en rouge pour  $\rho^* = 0,5$ , et en bleu pour  $\rho^* = 0,3$ . Ces isocontours sont des portions de cercles concentriques comme en témoignent les ajustements de ces profils par des cercles de centre  $\mathcal{C}$ . Proches du substrat solide, les contours se rapprochent du solide, sous l'effet de l'attraction du solide, comme nous l'avions calculé à la [section 2.6](#). Enfin, on peut observer un autre phénomène, la stratification dans le liquide juste au-dessus du substrat [135] : la densité oscille en fonction de la distance au substrat. Pour éviter des interférences avec cet effet, nous ignorerons cette partie de la goutte. La mesure de l'angle de contact est donc effectuée sur la partie externe de l'interface : on effectue l'ajustement par des cercles loin de la ligne de contact, et on extrapole jusqu'au substrat pour trouver le rayon  $R$  et l'angle de contact  $\theta$ .

Toutefois, quel isocontour choisir ? On voit en effet que le choix de cet isocontour influe directement sur la valeur de  $R$  et de  $\theta$  car l'épaisseur de l'interface ne peut pas être négligée. On peut examiner de plus près le profil de l'interface, c'est-à-dire la valeur de la densité le long d'un rayon de centre  $\mathcal{C}$ , représenté sur la [Figure 3.3\(b\)](#). Ce profil, pour une direction donnée loin de la ligne de contact, peut être ajusté par une fonction de type tangente hyperbolique comme nous l'avions vu à la [sous-section 1.3.1](#) :

$$\rho^* = \frac{1}{2} \left( 1 + \tanh \left( \frac{R_0 - r}{w} \right) \right) . \quad (3.13)$$

Cet ajustement est indépendant de l'endroit où il est pris, ce qui prouve que le profil de l'interface est indépendant de la géométrie de l'interface.  $R_0$  représente donc le rayon de la surface de Gibbs pour  $\rho^* = 0,5$ , et  $w$  la largeur de l'interface, de quelques tailles  $\sigma$ . Il se trouve que c'est bien ce profil pour des gouttes cylindriques qui vérifie la loi d'Young, et ne montre pas de dépendance en  $R$ . Cela justifie d'autre part *a posteriori* le fait que la largeur de l'interface peut être déterminée indépendamment de la forme de l'interface, et que l'hypothèse de l'interface infiniment fine utilisée dans le modèle de DFT que nous avons développé est raisonnable.

Nous pouvons ainsi facilement transformer les isocontours selon cet ajustement, et faire en sorte qu'ils se réduisent tous sur la même courbe, donnée par  $\rho^* = 0,5$ , comme cela est représenté sur la [Figure 3.3](#). On observe toujours le fait que proche du solide cet ajustement n'est pas bon à cause de la stratification. C'est ce profil moyenné que nous utilisons pour mesurer l'angle de contact et le rayon de la goutte, et c'est la variance de cette moyenne qui est utilisée pour déterminer les barres d'erreurs sur ces paramètres.

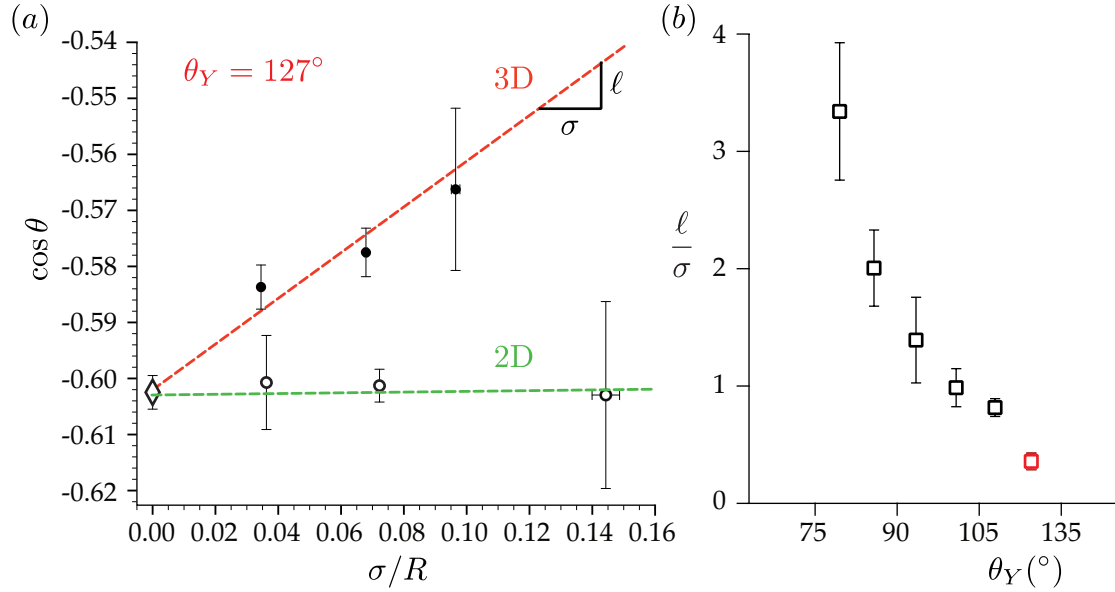
Enfin, il nous faut définir avec précision la position de l'interface du solide pour savoir où prendre la ligne de contact, elle est positionnée de manière arbitraire à  $3\sigma/2$  au dessus du centre de la dernière rangée de particules de solide. Ce choix est crucial pour déterminer la tension de ligne comme nous le verrons ci-après, de la même manière que le choix de la surface de définition de la goutte. Ces choix se justifient *a posteriori* par le fait notamment que la tension de ligne de gouttes cylindrique reste bien nulle comme nous allons le voir.

### 3.2.4 Résultats : tension de ligne

La [Figure 3.4\(a\)](#) montre la relation entre l'angle de contact  $\theta$  décrit ci-dessus et le rayon  $R$  de la goutte pour différentes tailles de goutte. L'angle d'Young  $\gamma$  est aussi reporté, d'après la mesure indépendante décrite ci-dessus. On observe alors que la dépendance du cosinus de l'angle  $\cos \theta$  en fonction de l'inverse du rayon  $1/R$  est en effet linéaire pour les gouttes sphériques alors que les gouttes cylindriques n'ont pas de dépendance en  $1/R$ . Notons que la non-dépendance des angles des gouttes cylindriques en fonction de leur taille justifie aussi le choix de la surface de Gibbs pour définir l'interface, une autre surface aurait créé une dépendance puisque cela aurait changé le rayon et l'angle de contact apparents. Les données sont ensuite ajustées par une droite d'après la relation (3.9). La pente positive de cette droite nous indique que la longueur de tension de ligne  $\ell$  est positive, ce qui est cohérent avec une tension de ligne négative d'après sa définition (3.10). Pour un angle d'Young  $\theta_Y = 127^\circ$ , on trouve alors la longueur de tension de ligne  $\ell = (0,36 \pm 0,02) \sigma$ .

Ensuite, pour modifier l'angle d'Young, on modifie le rapport  $\epsilon_{LS}/\epsilon_{LL}$ , et on mesure l'angle de contact en fonction du rayon pour en tirer  $\ell$  pour chaque angle d'Young donné. Quelque soit  $\theta_Y$ , la longueur de

tension de ligne reste positive, et de l'ordre de  $\sigma$ . Sa dépendance est représentée sur la Figure 3.4(b). On observe que la longueur de tension de ligne diminue lorsque l'angle d'Young augmente. L'effet de tension de ligne est donc plus grand lorsque l'angle du coin formé par le liquide à la ligne de contact est plus aigu.



**FIGURE 3.4** (a)  $\cos \theta$  vs  $\sigma R^{-1}$  pour des gouttes cylindriques (cercles blancs) et sphériques (cercles noirs) dont l'angle d'Young mesuré indépendamment est donné par  $\cos \theta_Y = -0.603$  (diamant en  $\sigma/R = 0$ ) i.e.  $\theta_Y \approx 127^\circ$ . Les lignes en pointillés sont des ajustements linéaires des points : en rouge pour les gouttes sphériques et en vert pour les gouttes cylindriques. La pente de l'ajustement des gouttes sphériques représente la longueur de tension de ligne  $\ell$  d'après l'équation (3.9). (b) Longueur de tension de ligne  $\ell$  calculée pour les gouttes sphériques en fonction de l'angle d'Young, telles que calculées dans (a) par la mesure de la pente de l'ajustement. Le point rouge correspond aux données de (a). Les angles inférieurs à  $70^\circ$  sont difficiles à obtenir car les effets de stratification deviennent importants, et les angles supérieurs à  $140^\circ$  représentent des temps de calcul déraisonnablement longs.

### 3.3 Nanogouttes en DFT simplifiée

Nous nous intéressons maintenant à ce que nous donnerait le modèle simplifié de DFT que nous avons développé au chapitre 1. Une fois de plus, la stratégie consiste à déterminer la forme d'équilibre de l'interface de gouttes axisymétriques et de gouttes cylindriques, et d'étudier la dépendance de l'angle de contact en fonction du rayon des gouttes pour déterminer la tension de ligne. Pour obtenir la forme des interfaces, nous choisissons d'effectuer un calcul numérique non-local complet pour tenir compte des effets fins de géométrie dans lesquels réside la tension de ligne.

#### 3.3.1 Principe

Commençons par rappeler succinctement le principe du calcul dans notre modèle de DFT simplifiée, que nous avons développé à la section 2.6 pour déterminer la forme de l'interface au voisinage de la ligne de contact. Il s'agit de minimiser l'énergie libre par rapport à la forme de l'interface. L'état d'équilibre est caractérisé par un potentiel constant à l'interface. Ce potentiel est défini par :

$$\phi_{SL}(\mathbf{r}^*) + \phi_{LL}(\mathbf{r}^*) = cste, \quad (3.14)$$



où  $\mathbf{r}^*$  correspond à une position sur l'interface. Et on rappelle que les potentiels sont définis de la manière suivante :

$$\phi_{LL}(\mathbf{r}) = \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}' \varphi_{LL}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (3.15)$$

$$\phi_{SL}(\mathbf{r}) = \rho_L \rho_S \int_S d\mathbf{r}' \varphi_{LS}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \quad (3.16)$$

Pour le calcul numérique, nous devons spécifier le potentiel intermoléculaire que nous allons tester. En prenant en compte la fonction de corrélation de paire, on a choisi de prendre (section 1.6) :

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = \frac{-c_{\alpha\beta}}{(\sigma^2 + r^2)^3} . \quad (3.17)$$

$c_{\alpha\beta}$  représente l'amplitude de l'interaction entre une molécule de  $\alpha$  et une molécule de  $\beta$ .  $\sigma$  représente une taille moléculaire, sur laquelle la fonction de corrélation de paire agit. Cette interaction possède bien un comportement de type Van der Waals pour  $r \gg \sigma$ . Enfin, on peut relier  $c_{LL}$  et  $c_{LS}$  aux tensions de surface grâce aux relations intégrales détaillées aux équations (1.119) et (1.120).

Ensuite, nous choisissons une forme test initiale (une calotte sphérique), et nous calculons pour cette forme le potentiel le long de l'interface. Nous effectuons alors des modifications de la forme de sorte qu'au prochain test le potentiel soit plus « plat » qu'au tour précédent, faisant ainsi converger la forme vers la forme d'équilibre. Nous devons donc réaliser ces calculs pour les deux symétries de gouttes : invariante par translation et invariante par rotation.

### Configuration numérique

Dans l'objectif de réaliser l'étude de la longueur de tension de ligne en fonction de l'angle de contact et de comparer avec les résultats de dynamique moléculaire, nous étudions la forme de nanogouttes d'angles compris entre 0 et 180°. Pour cela, nous devons paramétriser l'interface en coordonnées polaires  $r(\alpha)$ , de sorte que les situations d'angle  $\theta > 90^\circ$  soit aisément traversées. De plus, nous supposons une symétrie par rapport à la normale au substrat solide, donc nous n'avons à définir l'interface qu'entre  $\alpha = 0$  et  $\pi/2$ ,  $\alpha$  étant défini comme l'angle que fait un point de l'interface relié au centre de la goutte avec le substrat solide. Toutefois, les calculs d'interactions en coordonnées polaires étant très complexes (il faudrait calculer des interactions entre portions de cônes en axisymétrique ou portions d'angles en cylindrique), nous calculons les interactions en coordonnées cartésiennes. Nous exprimons donc l'évolution de la goutte en polaire, alors que les calculs de potentiels s'effectuent par changement de variable en coordonnées cartésiennes. Cela peut induire de petites erreurs numériques de calculs, mais l'important est de converger vers un potentiel constant quelle que soit sa paramétrisation. On définit alors  $N > 1$  valeurs  $\alpha_i$ , coordonnées qui définissent les positions des points de calcul entre 0 et  $\pi/2$ , en mettant plus de points à proximité de la ligne de contact pour  $\alpha_i \approx 0$ .  $r_i$  représente le rayon polaire de l'interface pour l'angle  $\alpha_i$ , et c'est ce que nous allons déplacer pour trouver la forme d'équilibre. Enfin, nous allons utiliser indifféremment la paramétrisation ( $x_i = r_i \cos \alpha_i$ ,  $y_i = r_i \sin \alpha_i$ ) pour calculer les potentiels.

Pour la configuration cylindrique, nous découpons la goutte en tranches horizontales de hauteur  $\Delta y_j$  comprises entre  $-x_j$  et  $x_j$ . Le potentiel  $\phi_i$  à l'interface créé par la goutte et le substrat est donc donné par :

$$\phi_i = \sum_{j=0}^N [\Pi_{LL}^{PB}(x_i, x_j, y_i - y_j) + \Pi_{LL}^{PB}(x_i, -x_j, y_i - y_j)] \Delta y_j + \Pi_{LS}(y_i) - \Pi_{LL}(0) , \quad (3.18)$$

où nous avons retranché  $\Pi_{LL}(0)$  de sorte que le potentiel à l'équilibre soit proche de 0.  $\Pi^{PB}$  est le potentiel entre un point et une bande infinie que nous avons utilisé pour l'équation (2.111), et qui est défini à l'équation (D.36).

Pour la configuration axisymétrique, nous devons calculer analytiquement l'interaction entre un point à la distance  $x_i$  de l'axe de symétrie et un disque de rayon  $x_j$ , notée  $\Pi^{PP}(x_i, x_j, y_i - y_j)$  (avec un « P » comme pour « Palet », on a déjà utilisé le « D » pour « Dièdre » ...). Cette interaction est donnée à l'équation (D.42) en annexe. Alors, le potentiel à l'interface se calcule de la façon suivante :

$$\phi_i = \sum_{j=0}^N \Pi_{LL}^{PP}(x_i, x_j, y_i - y_j) \Delta y_j + \Pi_{LS}(y_i) - \Pi_{LL}(0) . \quad (3.19)$$

### Algorithme

Une fois le potentiel déterminé à partir de la forme, nous devons proposer un pas numérique pour l'interface, du type :

$$r_i^{t+1} = r_i^t - \lambda(\phi_i^t - \langle \phi^t \rangle) , \quad (3.20)$$

de sorte que l'on déplace de la matière des rayons de haut potentiel vers les rayons de plus bas potentiel. En fin de compte, lorsque la forme se rapproche d'une forme de potentiel constant, la forme n'évolue plus. Or, cette transformation doit conserver le volume de la goutte. En faisant le mouvement suivant :

$$r_i^{t+1} = r_i^t - \lambda(\phi_i^t - \langle \phi^t \rangle - \mu) , \quad (3.21)$$

alors la conservation du volume pour une goutte cylindrique est vérifiée à la condition que :

$$\sum_i ((r_i^{t+1})^2 - (r_i^t)^2) \Delta \alpha_i = 0 , \quad (3.22)$$

ce qui détermine  $\mu$  aisément lorsque  $\lambda$  est suffisamment petit :

$$\mu = \frac{\sum_i r_i (\phi_i^t - \langle \phi^t \rangle) \Delta \alpha_i}{\sum_i r_i \Delta \alpha_i} . \quad (3.23)$$

Une autre condition est nécessaire pour une goutte axisymétrique.

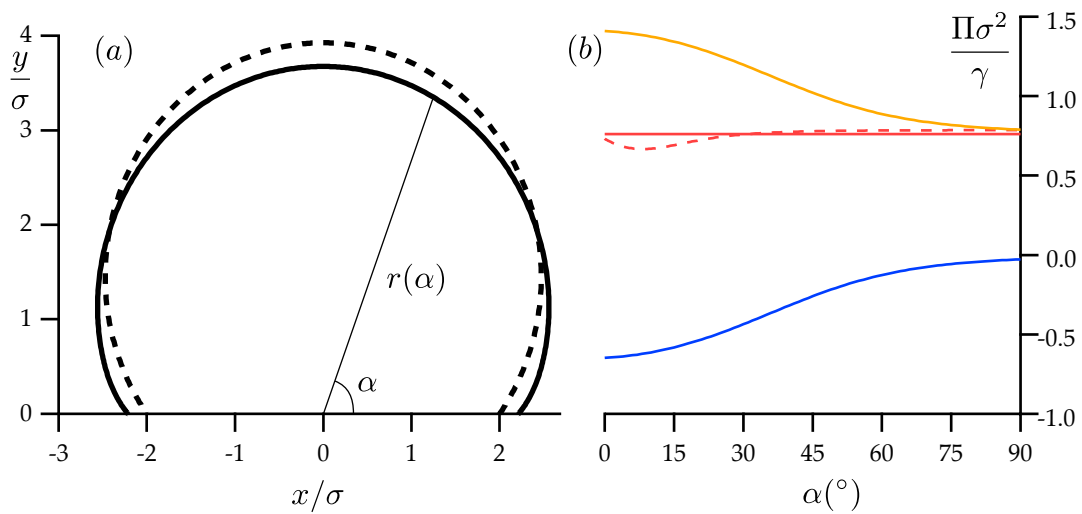
La transformation proposée se trouve être globalement équivalente à se déplacer dans la direction du gradient de l'énergie libre. En effet, on peut montrer que pour une discrétisation en  $\alpha_i$ , la dérivée de l'énergie libre selon  $r_i$  s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial r_i} = \phi_i r_i \Delta \alpha_i , \quad (3.24)$$

où  $\Delta \alpha_i$  représente le découpage en polaire :  $\Delta \alpha_i = \alpha_{i+1} - \alpha_i$  par exemple pour un découpage rectangulaire, mais on peut prendre aussi à l'ordre supérieur un découpage trapézoïdal par exemple. Pour retrouver le mouvement (3.20), nous faisons donc d'une part l'approximation que l'évaluation de  $\phi_i$  est identique que l'on discrétise en polaire ou en tranches horizontales, et d'autre part, nous mettons volontairement de côté le facteur  $r_i$  car celui-ci peut être amené à diverger à la ligne de contact, ce qui donnerait numériquement trop de poids à ces points et ferait diverger l'algorithme. Cela justifie aussi le signe utilisé, puisque l'on se déplace bien vers le minimum selon un gradient négatif. Enfin, la constante  $\mu$  joue bien le rôle d'un multiplicateur de Lagrange.

On peut ensuite faire quelques raffinements sur l'algorithme en déterminant à chaque tour le paramètre  $\lambda$  de sorte que la variance soit minimisée selon une « direction » de gradient donnée. On peut aussi adapter des algorithmes de recherche de minimum plus sophistiqués de type « méthode des gradients conjugués » [80] qui combine les deux dernières directions de minimisation pour trouver une direction plus probable et donc plus rapide vers laquelle se trouve le minimum local de l'énergie. Enfin, il s'est trouvé que le critère de minimisation de l'énergie n'était pas le plus fiable pour des raisons d'approximations numériques, nous avons donc retenu le critère de minimisation de la variance de  $\phi_i$  pour faire converger la forme vers une forme de potentiel constant et donc de variance nulle.



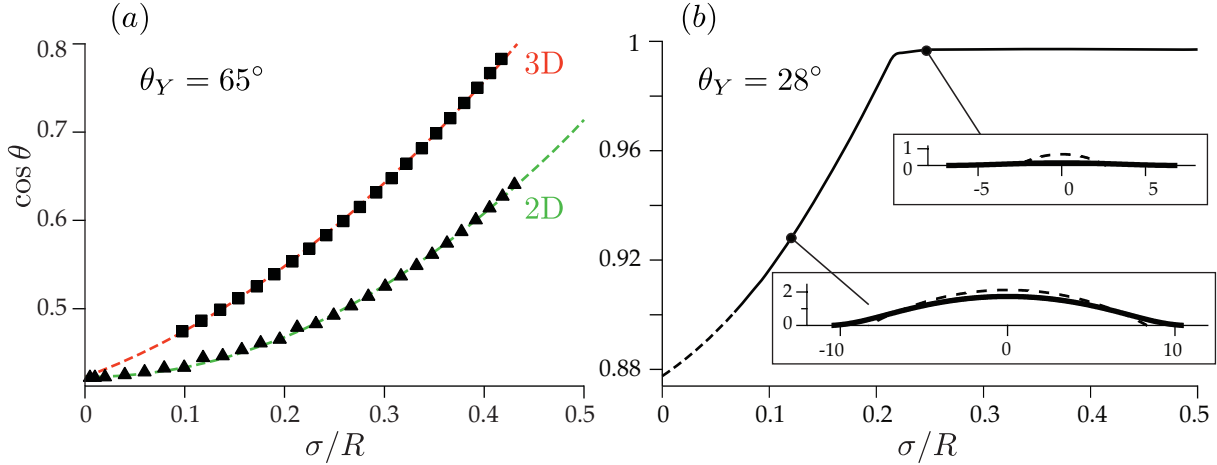


**FIGURE 3.5** (a) Forme d'une nanogoutte calculée par la DFT simplifiée. La goutte est axisymétrique, et possède un angle de contact  $\theta = 116^\circ$  ainsi qu'un rayon  $R = 2,2\sigma$ . L'angle d'Young est imposé à  $127^\circ$ , et on peut comparer cette forme avec la goutte en pointillés qui est une calotte sphérique de même volume et d'angle de contact égal à l'angle d'Young. Cette goutte est aplatie sous l'effet de la tension de ligne. (b) Potentiels à la surface de la goutte en fonction de l'angle polaire  $\alpha$ . En orange le potentiel liquide-liquide, en bleu le potentiel solide-liquide, et en rouge le potentiel total donné par (3.19). En pointillé figure le potentiel total pour la calotte sphérique de même volume représentée en (a). On constate que la goutte en (a) possède un potentiel constant, c'est bien la forme d'équilibre. La constante est déterminée par la pression de Laplace et vaut  $2\sigma/R_\kappa$  lorsque le potentiel solide-liquide est nul au sommet. On voit ici que le potentiel au sommet de la goutte a légèrement baissé par rapport à la calotte sphérique car à volume constant l'angle de contact apparent a baissé, ce qui a fait augmenter le rayon de courbure.

### 3.3.2 Forme d'une goutte

Après typiquement un millier de pas, on obtient alors la forme d'équilibre de la goutte pour laquelle  $\Pi(\alpha)$  est constant à la précision numérique. La forme d'une nanogoutte axisymétrique est représentée sur la Figure 3.5(a) pour laquelle les potentiels liquide-liquide et liquide-solide le long de l'interface sont représentés en (b). On peut comparer cette forme avec la goutte de même taille et d'angle de contact égal à l'angle d'Young, ce qui est rappelé en pointillés sur cette figure. On observe alors que la goutte s'est aplatie : le rayon au sol s'est agrandi et l'angle de contact est devenu plus petit. L'effet ici est particulièrement marquant car la goutte est petite, et qu'elle est axisymétrique. En effet, pour des gouttes plus grandes, la déviation à l'angle d'Young est plus petite, et pour des gouttes cylindriques, l'effet est plus petit. Le potentiel final est une constante non nulle, en effet, il reste l'effet de la pression de Laplace dans le liquide, ainsi qu'une éventuelle influence du potentiel liquide-solide au sommet de la goutte, et on trouve en effet que la constante due au potentiel liquide-liquide est égale à  $2\sigma/R_\kappa$ , où  $R_\kappa$  est le rayon de courbure de la goutte (le facteur 2 est présent dans le cas axisymétrique uniquement). Proche de la ligne de contact ( $\alpha \approx 0$ ), on voit que le potentiel liquide-liquide augmente car il y a moins de matière avec laquelle interagir (il est donc moins négatif, on rappelle que le potentiel est attractif), et est compensé par le potentiel liquide-solide, qui lui devient plus négatif car on se rapproche du solide.

On mesure ensuite l'angle de contact en réalisant un ajustement de l'interface par une calotte sphérique suffisamment loin de la ligne de contact, et on obtient alors les deux paramètres importants : l'angle de contact ainsi que le rayon apparent de la goutte. Pour un angle d'Young donné par le rapport entre  $c_{LS}$  et  $c_{LL}$  [par les équations (1.119) et (1.120)], on peut alors étudier l'influence de la taille sur l'angle de contact comme précédemment, ce qui est rappelé sur la Figure 3.6. On observe alors que pour les gouttes axisymétriques et pour les gouttes cylindriques, on observe toujours une tension de ligne négative, c'est-à-dire



**FIGURE 3.6** Cosinus de l'angle de contact apparent  $\cos \theta$  des nanogouttes à l'équilibre en fonction de l'inverse du rayon apparent  $1/R$ , pour des nanogouttes axisymétriques (rectangles) ou cylindriques (triangles). (a) Pour un angle d'Young de  $\theta_Y = 65^\circ$ . La pente à l'origine correspond à la longueur de tension de ligne  $\ell$  définie à l'équation (3.9). Les deux courbes présentent la même correction en  $1/R^2$ , qui devient importante pour les très petites gouttes  $R < 5\sigma$ . (b) Saturation des nanogouttes. Ici est représenté le comportement  $\cos \theta$  vs  $\sigma/R$  d'une nanogoutte axisymétrique pour un angle d'Young  $\theta_Y = 28^\circ$ . On observe une transition de mouillage à  $\cos \theta = 1$  pour de très petites gouttes, et dont les profils sont représentés en insert, en comparaison avec des calottes sphériques de même volume en pointillés.

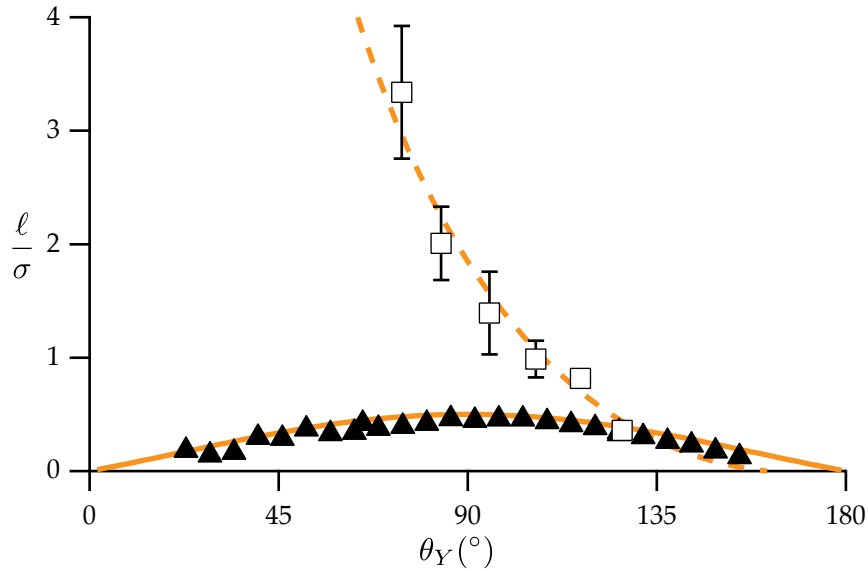
une longueur de tension de ligne positive car  $\cos \theta$  est une fonction croissante de  $1/R$  (3.9). De plus, les deux courbes coïncident pour  $1/R = 0$  c'est-à-dire lorsque le rayon est infini. Le point de convergence correspond à  $\cos \theta = \cos \theta_Y$ . On retrouve donc bien la loi d'Young dans la limite des gouttes macroscopiques. Ensuite, les deux courbes peuvent être très bien ajustées par des paraboles. On observe alors que l'ajustement pour les gouttes cylindriques produit une pente à l'origine nulle. De plus, les deux courbes possèdent la même courbure. Le modèle de DFT semble donc introduire une courbure, un effet du second ordre en  $1/R^2$  qui n'était pas prévu dans la théorie thermodynamique. Nous considérons donc cet effet comme une correction du second ordre, probablement dépendante du modèle de l'interaction choisie, mais indépendante de la géométrie comme on l'observe. Toutefois, cette correction n'apparaît significativement que pour de très petites gouttes  $R < 5\sigma$ , et n'a pas été remarquée dans les simulations de dynamique moléculaire, qui ne permettent pas d'observer des gouttes aussi petites (au minimum  $R = 7\sigma$ , en dessous l'ajustement de la densité par les calottes sphériques devient hasardeux). Finalement, l'effet principal est mesuré par la pente de la courbe des nanogouttes axisymétriques lorsque  $1/R \rightarrow 0$  et correspond à la longueur de tension de ligne  $\ell$ .

Enfin, l'effet est limité par la saturation de l'angle de contact. Lorsque  $\cos \theta_Y \approx 1$ , la tension de ligne fait saturer l'angle de contact apparent, et mène à des situation de mouillage total où  $\theta \approx 0$ . Ceci est illustré sur la 3.6(b). Pour de telles gouttes, l'effet de tension de ligne est très petit, et l'on observe principalement une transition de mouillage.

### 3.3.3 Résultats

Nous pouvons maintenant faire une comparaison entre le modèle de DFT et les résultats obtenus par la dynamique moléculaire à la section 3.2. Pour la DFT, la mesure de la longueur  $\ell$  de tension de ligne a été réalisée pour différents angles d'Young, et sa variation en fonction de l'angle d'Young est représentée sur la Figure 3.7. Nous rappelons sur cette même figure les données de la Figure 3.4(b). Les résultats de DFT sont légèrement bruités, notamment à l'approche de  $\theta_Y \rightarrow 0$  car ce paramètre résulte de l'extraction en chaîne de données : on mesure l'écart à l'angle d'Young pour chaque point sur des nanogouttes suffisamment petites

pour voir un effet, mais suffisamment grandes pour que l'effet correctif en  $1/R^2$  ne soit pas gênant. De plus, on a vu que c'est pour les petits angles qu'il y a une transition de mouillage.



**FIGURE 3.7** Comparaison du comportement de la longueur de tension de ligne  $\ell$  en fonction de l'angle d'Young  $\theta_Y$  entre les résultats de dynamique moléculaire (rectangles blancs), et les calculs de DFT simplifiée (triangles noirs) pour des nanogouttes axisymétriques (les gouttes cylindriques possèdent une tension de ligne nulle). Les courbes orange sont les fonctions présentées dans la sous-section 3.4.3 à l'équation (3.41). Pour la DFT, les paramètres de ces fonctions sont fixés, la courbe orange pleine n'est donc pas un ajustement mais une courbe théorique donnée par les paramètres  $\zeta_{LL} = \zeta_{LS} = \pi\sigma/4$ . Pour la dynamique moléculaire la courbe orange en pointillés est obtenue par un ajustement de ces paramètres sur les points expérimentaux :  $\zeta_{LL} = (2,9 \pm 0,3) \sigma$ ,  $\zeta_{LS} = (0,4 \pm 0,3) \sigma$ .

Les deux modèles donnent des résultats légèrement différents. Notons toutefois plusieurs choses. Dans chacun des cas, la longueur de tension de ligne est positive, ce qui indique une tension de ligne négative, quel que soit l'angle d'Young. De plus, l'ordre de grandeur de la tension de ligne est le même :  $\ell \approx \sigma$ . D'autre part, la tension de ligne semble s'annuler pour  $\theta_Y = 180^\circ$ . Enfin, les modèles ne s'accordent pas sur le comportement de la tension de ligne lorsque l'angle d'Young s'annule. En effet, la dynamique moléculaire nous prédit apparemment une tension de ligne qui diverge, alors que le modèle de DFT simplifiée nous prédit une tension de ligne qui s'annule aussi en  $\theta_Y = 0$ . C'est aux petits angles que les deux modèles semblent donc diverger. Pour comprendre cette différence, nous allons maintenant interpréter de façon géométrique le calcul de la tension de ligne dans la section suivante.

### 3.4 Interprétation géométrique

Dans le modèle de la DFT simplifiée, la dépendance de la longueur de tension de ligne  $\ell$  peut être précisément déterminée à partir d'arguments géométriques, tels que nous les avons élaborés lors des deux premiers chapitres. En effet, pour définir la tension de ligne thermodynamiquement à l'équation (3.1), nous avons pris en compte les contributions volumique, surfacique et linéique de la géométrie des domaines du liquide et du solide. Nous devons donc pouvoir écrire l'énergie totale comme étant la somme d'énergies propor-

tionnelles au volume, aux surfaces des interfaces, ainsi qu'à la longueur de la ligne de contact :

$$F = PV + \sum_i \gamma_i S_i + \tau L . \quad (3.25)$$

Il s'agit alors d'expliciter la pression, les tensions de surface et la tension de ligne dans le cadre de la DFT simplifiée. Nous avons déjà écrit à l'équation (1.58) l'expression de cette énergie :

$$F = f_r(\rho_L) \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LL}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \\ + \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}} d\mathbf{r}_1 \int_S d\mathbf{r}_2 \varphi_{LS}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) . \quad (3.26)$$

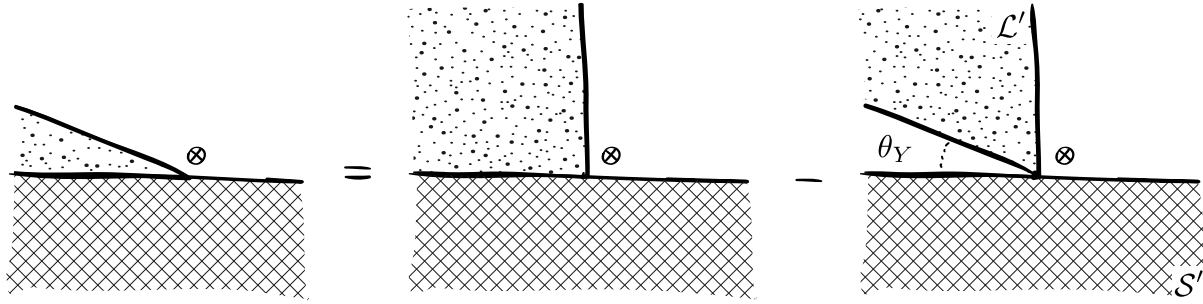
On voit donc que la contribution volumique, la pression, est déterminé en partie par la partie répulsive des interactions allouée à l'énergie libre ( $f_r$ ), c'est la partie attractive qui est responsable de la tension de surface et de la tension de ligne (en plus de contribuer elle aussi à la pression thermodynamique  $P$ ). La contribution surfacique est, nous l'avons vu, liée à la tension de surface, et nous savons déjà à quelles interactions attractives elle correspond. Nous avons vu à l'équation (1.74) que la tension de surface est l'intégrale de l'interaction entre un point et un demi-espace, c'est donc l'interaction entre une colonne et un demi-espace. Maintenant, pour déterminer le terme de tension de ligne, nous supposons que le liquide est un coin de liquide infini à l'équilibre d'angle  $\theta_Y$ , qui repose sur un solide semi-infini. Or, l'ensemble des interactions qui ont lieu dans ce coin de liquide ne peut pas se résumer à des interactions de type colonne/demi-espace. Si l'on ne comptait que ces interactions de type tension de surface, il y en aurait trop, et nous ferions une erreur dans l'évaluation de l'énergie libre. Le terme de tension de ligne correspond donc à cette surévaluation. L'énergie due à la tension de ligne doit donc s'écrire de la manière suivante :

$$\tau L = \frac{1}{2} \rho_L^2 \int_{\mathcal{L}_1} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{L}_2} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LL}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) + \rho_L \rho_S \int_{\mathcal{L}'} d\mathbf{r}_1 \int_{S'} d\mathbf{r}_2 \varphi_{LS}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) . \quad (3.27)$$

Nous allons voir dans les deux prochaines sous-sections comment décomposer les interactions pour obtenir analytiquement le terme de tension de ligne, c'est-à-dire à quoi correspondent les domaines d'interactions  $\mathcal{L}_1$ ,  $\mathcal{L}_2$ ,  $\mathcal{L}'$ , et  $S'$  introduits ici, et pourquoi ils correspondent à des contributions linéiques à l'énergie libre. D'autre part, nous constatons que la tension de ligne a deux origines, les interactions liquide-liquide, et les interactions solide-liquide, que nous appellerons donc respectivement  $\tau_{LL}$  et  $\tau_{SL}$ .

### 3.4.1 Contribution solide-liquide

Commençons par la contribution solide-liquide, la plus simple à se représenter et à calculer. L'énergie due à la présence du solide n'a d'une part aucune contribution volumique, car le solide ne participe pas à la modification de la répulsion dans un volume infini de liquide, autrement dit la fonction de corrélation de paire dans le liquide ne dépend pas des interactions avec le solide *loin* de l'interface liquide-solide. L'interaction d'un coin de liquide avec un solide semi-infini se décompose en deux contributions représentées sur la [Figure 3.8](#). D'une part, nous avons une contribution surfacique, qui correspond à l'interaction de colonnes de fluide avec l'espace semi-infini de solide, multipliées par la surface liquide-solide. Une telle contribution, proportionnelle à la surface de l'interface liquide-solide, correspond donc à l'interaction d'un demi-espace de liquide dont l'interface avec la vapeur serait normale à l'interface liquide-solide. Cette contribution est trop grande, et ne correspond donc plus à l'interaction recherchée. On lui retranche donc l'interaction du coin complémentaire du liquide avec la normale. Cette contribution est bien proportionnelle à la longueur de la ligne car l'interaction est d'une portée de l'ordre de la taille des molécules, elle est donc bien proportionnelle au nombre de molécules dans le voisinage du coin, ce qui est proportionnel à la longueur de la ligne de contact. C'est cette interaction par unité de longueur de ligne de contact qui correspond donc à la tension de ligne solide-liquide. Le domaine de liquide  $\mathcal{L}'$  dans l'équation (3.27) correspond donc à ce coin complémentaire de liquide avec la normale, et  $S'$  correspond à un espace semi-infini.



$$F_{LS} = -(\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL})S_{LS} + \tau_{SL}L$$

**FIGURE 3.8** Domaines d'intégration de l'énergie libre pour l'interaction solide-liquide. Ce domaine peut être décomposé en une contribution proportionnelle à la surface de l'interface liquide-solide, ainsi qu'une contribution proportionnelle à la longueur de la ligne de contact. La région tachetée représente le domaine  $\mathcal{L}'$  dans l'équation (3.27) et la région hachurée correspond à  $\mathcal{S}'$ . Le terme surfacique correspond à  $-(\gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL})S_{LS}$  et le terme linéique à  $\tau_{SL}L$ .

On peut aisément calculer cette interaction car le solide est semi-infini. Un élément de volume dans le liquide à la distance  $z$  de l'interface possède donc le potentiel  $\Pi_{SL}(z)$  [voir l'équation (1.72)] Pour intégrer, on découpe donc le liquide en tranches horizontales, comprises entre la normale et l'arête du coin à la distance  $z/\tan \theta_Y$  de la normale. La tension de ligne solide-liquide s'écrit donc, par unité de longueur de ligne de contact :

$$\tau_{SL} = - \int_0^\infty \frac{z}{\tan \theta_Y} \Pi_{SL}(z) dz, \quad (3.28)$$

c'est-à-dire :

$$\tau_{SL} = \zeta_{SL} \gamma_{LV} \frac{1 + \cos \theta_Y}{\tan \theta_Y}, \quad (3.29)$$

où on a défini la constante  $\zeta_{SL}$  comme :

$$\zeta_{SL} = \frac{\int z \Pi_{SL}(z) dz}{\int \Pi_{SL}(z) dz}, \quad (3.30)$$

et où on a toujours l'équation (1.76) :

$$\int_0^\infty \Pi_{SL}(z) dz = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta_Y). \quad (3.31)$$

$\zeta_{SL}$  représente ainsi le bras de levier de la pression d'interaction liquide-solide, c'est une taille caractéristique de l'interaction, qui est donc de l'ordre de  $\sigma$ . C'est un moment de l'interaction  $\varphi_{SL}(r)$  d'ordre supérieur à la tension de surface. Un résultat similaire a été précédemment obtenu par Marmur [136], mais il avait omis de traiter les interactions liquide-liquide qui sont cruciales pour interpréter nos résultats. On constate donc que la tension de ligne solide-liquide change de signe lorsque  $\theta_Y = 90^\circ$ . Il s'annule pour l'angle droit en effet car l'énergie libre évaluée avec seulement la tension de surface est exacte dans cette situation, elle ne nécessite pas de correction de tension de ligne au voisinage de la ligne de contact. Enfin on peut noter que le terme en  $1 + \cos \theta_Y$  n'est pas d'origine géométrique, car il provient de l'amplitude de l'interaction solide-liquide. Nous avons délibérément fait apparaître ce terme car la longueur de tension de ligne adimensionne la tension de ligne avec la tension de surface liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$ .

### 3.4.2 Contribution liquide-liquide

Passons à la contribution liquide-liquide à la tension de ligne. Nous devons effectuer la même décomposition qu'à la Figure 3.8, mais cette fois-ci pour l'interaction d'un coin de liquide avec lui-même. La décomposition est représentée sur la Figure 3.10 à la page 158, et son résultat est présenté sur la Figure 3.9. La contribution volumique correspond à l'interaction entre un point et un volume infini de liquide, elle est donc reliée à  $\Pi_{LL}(0)$  pour la partie attractive de l'interaction, et cette pression attractive est contrebalancée par la pression de répulsion, ce qui mène au final à la pression thermodynamique  $P$ . Cette contribution, lorsqu'elle est multipliée par le volume du coin, compte trop d'interactions, on doit donc en soustraire. La contribution surfacique est due à la tension de surface, on force donc la soustraction de cette contribution. La tension de surface est l'interaction de colonnes/demi-espaces, qui doivent être multipliées par les surfaces considérées, c'est-à-dire par chacune des deux surfaces du coin qui correspondent initialement aux surfaces liquide-vapeur et liquide-solide. Ce sont donc des interactions de quarts d'espace de liquide qui reposent sur des demi-espace de liquide, et ce qui compte bien pour une interaction proportionnelle à la surface de contact. Enfin, après un comptage méticuleux des volumes d'interactions, on s'aperçoit que l'on a enlevé trop d'interactions par la correction surfacique, il reste des interactions entre des coins, qui au final se réduisent à l'interaction entre deux coins opposés de même angle, complémentaire avec l'angle d'Young par rapport à  $\pi$ , c'est-à-dire d'angle  $\pi - \theta_Y$  (voir Figure 3.9). Cette interaction entre des coins qui se touchent à leur pointe correspond bien à une énergie proportionnelle à la longueur de la ligne de contact. Il ne faut enfin pas oublier d'appliquer le facteur  $1/2$  à cette interaction pour obtenir l'énergie libre, qui est bien la moitié de l'auto-interaction, et le résultat final est donné sur la Figure 3.9.

$$\tau_{LL} = \frac{1}{2} \left( \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Diagram 3}$$

**FIGURE 3.9** Domaines d'intégration de la tension de ligne liquide-liquide. La première ligne représente ce qu'il reste de la décomposition réalisée sur la Figure 3.10 d'après l'équation (3.27). La deuxième égalité n'est valable que si les deux domaines sont de la même phase. La région tachetée représente au final le domaine  $\mathcal{L}_1$  dans l'équation (3.27) et la région hachurée correspond à  $\mathcal{L}_2$ . La tension de ligne  $\tau_{LL}$  représente ainsi cette interaction par unité de longueur de ligne de contact.

Pour calculer l'interaction entre deux dièdres, nous partons de l'interaction entre un point et un dièdre d'angle  $\alpha$  à la distance  $r$  du coin  $\Pi^{PD}(r, \alpha)$  introduite à la sous-section 2.5.1. Nous détaillons ici le cas où l'angle de contact  $\theta_Y$  est supérieur à  $\pi/2$  de sorte que l'interaction cherchée soit bien une interaction entre deux coins d'angles  $\alpha = \pi - \theta_Y$  inférieurs à  $\pi/2$  ce qui simplifie les calculs. Le cas complémentaire se calcule selon le même principe. L'interaction entre deux dièdres opposés d'angles  $\alpha < \pi/2$  s'écrit ainsi de

la manière suivante par unité de profondeur des dièdres :

$$\Pi^{DD}(\alpha) = \int_0^\alpha d\beta \int_0^\infty r dr [\Pi^{PD}(r, \beta) + \Pi^{PD}(r, \alpha - \beta)] , \quad (3.32)$$

$$= \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{\alpha}{\tan \alpha}\right) \int_0^\infty z \Pi(z) dz . \quad (3.33)$$

Le détail de ce calcul est donné en [annexe](#), à l'équation (D.25). On peut effectuer le même calcul dans le cas où  $\alpha > \pi/2$ , mais ce n'est pas nécessaire, car on doit trouver au final la même expression. En effet, cette expression possède une symétrie : d'après la décomposition sur la [Figure 3.9](#), on remarque qu'on a l'expression suivante :

$$\Pi^{DD}(\pi - \alpha) = \Pi^{DD}(\alpha) + \frac{2}{\tan \alpha} \int_0^\infty z \Pi(z) dz , \quad (3.34)$$

ce qui nous relie l'expression entre  $\alpha < \pi/2$  et  $\alpha > \pi/2$ , et nous confirme que l'expression est la même. Finalement, d'après la [Figure 3.9](#), la tension de ligne liquide-liquide représente la moitié de l'interaction par unité de longueur entre deux dièdres opposés de liquide de mêmes angles  $\pi - \theta_Y$  :

$$\tau_{LL} = \frac{1}{2} \Pi_{LL}^{DD}(\pi - \theta_Y) , \quad (3.35)$$

c'est-à-dire :

$$\tau_{LL} = -\zeta_{LL} \gamma_{LV} \frac{2}{\pi} \left(1 + \frac{\pi - \theta_Y}{\tan \theta_Y}\right) , \quad (3.36)$$

où on a défini comme pour le cas des interactions solide-liquide :

$$\zeta_{LL} = \frac{\int z \Pi_{LL}(z) dz}{\int \Pi_{LL}(z) dz} = -\frac{1}{2\gamma_{LV}} \int_0^\infty z \Pi_{LL}(z) dz , \quad (3.37)$$

qui représente donc un bras de levier de l'interaction liquide-liquide. Comme précédemment, cette longueur est moléculaire.

On en conclut ainsi que la tension de ligne est toujours négative. En effet, elle correspond toujours à une correction négative à l'énergie libre car l'énergie libre calculée avec seulement les tensions de surface ne compte pas assez d'interactions, ou plutôt que cette correction surfacique est trop grande, il faut donc rajouter les bonnes interactions à proximité du coin grâce au terme de tension de ligne liquide-liquide, et faire ainsi baisser l'énergie libre. Ensuite, aux petits angles, la tension de ligne liquide-liquide diverge donc comme  $1/\tan \theta_Y$ . En effet, dans la décomposition sur la [Figure 3.9](#), on voit que la contribution des deux dièdres d'angle  $\theta_Y$  devient négligeable par rapport à l'interaction avec le demi-espace, qui nous donne le terme en  $1/\tan \theta_Y$ , comme pour l'équation (3.34) :

$$\tau_{LL} \equiv -\zeta_{LL} \gamma \frac{2}{\tan \theta_Y} . \quad (3.38)$$

Cela signifie que lorsque l'angle d'Young est petit, l'énergie libre est très mal décrite seulement par des termes surfaciques, et doit être corrigée par une importante tension de ligne. À la limite où  $\theta_Y = 0$  notamment, on voit que ce terme de tension de ligne diverge car il ne décrit plus une interaction proportionnelle à la longueur de la ligne, mais bien à la surface du dièdre, lorsque les arêtes des dièdres viennent à se toucher dans l'interaction décrite sur la [Figure 3.9](#). Enfin, aux grands angles, la tension de ligne devient nulle car la correction n'est plus nécessaire, et que précisément la ligne de contact n'existe plus pour  $\theta_Y = 180^\circ$ . Le comportement à la transition de non-mouillage est le suivant :

$$\tau_{LL} = -\frac{2}{3\pi} \zeta_{LL} \gamma (\pi - \theta_Y)^2 . \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}
F_{LL}^{att} &= \frac{1}{2} \left( \text{Diagram 1} \otimes \text{Diagram 2} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left( \text{Diagram 3} \otimes \text{Diagram 4} - \text{Diagram 5} \otimes \text{Diagram 6} \right) \\
&= \left( \text{Diagram 7} \right) + \left( \text{Diagram 8} \right) - \left( \text{Diagram 9} \right) - \left( \text{Diagram 10} \right)
\end{aligned}$$

The diagrams illustrate the decomposition of the attractive free energy  $F_{LL}^{att}$  for a liquid droplet. The first row shows the initial state with two separate liquid regions. The second row shows the decomposition into a volume term  $2\Pi_{LL}(0)V$  and a surface term. The third row shows the decomposition into four terms:  $-2\gamma_{LV}S_{LV}$  (liquid-vapor interface),  $-2\gamma_{LV}S_{SL}$  (liquid-solid interface), and two terms representing the line energy  $\tau_{LL}L$  at the contact line.

$$F_{LL}^{att} = \Pi_{LL}(0)V + \gamma_{LV}(S_{LV} + S_{SL}) + \tau_{LL}L$$

**FIGURE 3.10** Domaines d'intégration de l'énergie libre attractive pour l'interaction liquide-liquide (l'énergie libre liquide-liquide totale possède une contribution répulsive supplémentaire qui est volumique). L'énergie peut être décomposée en une contribution proportionnelle au volume, à la surface de l'interface liquide-solide et de l'interface liquide-vapeur, ainsi qu'une contribution proportionnelle à la longueur de la ligne de contact. Le terme volumique correspond à  $2\Pi_{LL}(0)V$ , le terme surfacique correspond à  $\gamma_{LV}(S_{LV} + S_{SL})$ , et le terme linéique à  $\tau_{LL}L$ . Le bilan pour le terme linéique est donné sur la Figure 3.9.



## 3.4.3 Bilan

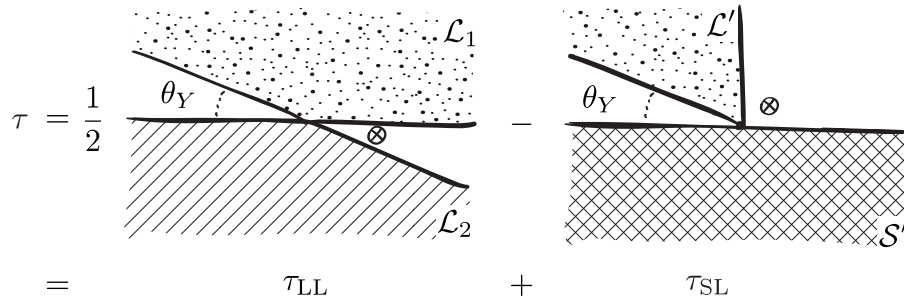


FIGURE 3.11 Domaines d'intégration liquide-liquide (à gauche) et solide-liquide (à droite) qui contribuent à la tension de ligne.

Si l'on regroupe les équations (3.29) et (3.36), on trouve la longueur de tension de ligne totale :

$$\ell = - \frac{\tau_{LL} + \tau_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (3.40)$$

$$= \zeta_{LL} \frac{2}{\pi} \left( 1 + \frac{\pi - \theta_Y}{\tan \theta_Y} \right) - \zeta_{SL} \frac{1 + \cos \theta_Y}{\tan \theta_Y}. \quad (3.41)$$

Cette expression est donc déterminée par les deux longueurs caractéristiques  $\zeta_{LL}$  et  $\zeta_{SL}$  des potentiels liquide-liquide et liquide-solide. En effet, les domaines d'intégration  $\mathcal{L}_1$ ,  $\mathcal{L}_2$ ,  $\mathcal{L}'$ , et  $\mathcal{S}'$  sont bordés par des arêtes droites passant par la ligne de contact, ces domaines ne possèdent donc aucune taille caractéristique. Les longueurs de tensions de ligne liquide-liquide et solide-liquide s'écrivent donc bien comme des produits d'une taille caractéristique et d'une fonction de  $\theta_Y$ , ne dépendant pas des potentiels  $\varphi_{LL}$  et  $\varphi_{SL}$ , et qui est uniquement déterminée par la géométrie.

Dans le modèle numérique de DFT simplifié que nous avons utilisé pour déterminer la tension de ligne à la section 3.3, nous pouvons aisément calculer ces longueurs caractéristiques, et nous trouvons que ces deux longueurs sont égales car les potentiels liquide-liquide et solide-liquide ont la même forme :

$$\zeta_{LS}^{DFT} = \zeta_{LL}^{DFT} = \frac{\pi\sigma}{4}. \quad (3.42)$$

La longueur de tension de ligne en DFT est donc donnée par :

$$\frac{\ell^{DFT}}{\sigma} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\pi - \theta_Y}{\tan \theta_Y} \right) - \frac{\pi}{4} \frac{1 + \cos \theta_Y}{\tan \theta_Y}. \quad (3.43)$$

Cette courbe est tracée sur la Figure 3.7 en orange en trait plein, et on peut constater qu'elle suit parfaitement les points obtenus par les calculs numériques de la méthode de la déviation à la loi d'Young. La contribution solide-liquide possède un effet opposé à la contribution liquide-liquide lorsque  $\theta_Y < 90^\circ$ . Dans le cadre de la DFT, puisque les bras de leviers sont égaux, ils s'annulent complètement lorsque l'angle d'Young s'annule. Et, lorsque  $\theta_Y > 90^\circ$ , les deux effets s'additionnent, mais s'annulent l'un comme l'autre lorsque  $\theta_Y = 180^\circ$ . On comprend ainsi quantitativement l'effet de tension de ligne dans le cadre de la DFT.

## 3.5 Effets de stratification

Pourquoi le comportement est-il différent en dynamique moléculaire ? Le fait que les deux longueurs caractéristiques  $\zeta_{LL}$  et  $\zeta_{SL}$  sont égales en DFT n'est pas une chose générale. En effet, on a déjà remarqué

que le modèle de DFT ne prend pas en compte les effets de stratification à la traversée de la surface liquide-solide. Or, ceci doit avoir une influence sur l'interaction entre le domaine de liquide et le domaine de solide, particulièrement à l'approche de la ligne de contact. De plus, ces longueurs caractéristiques sont très dépendantes de la forme du potentiel pour  $r \approx \sigma$ . Nous avons donc tenté d'ajuster les données de dynamique moléculaire avec la courbe théorique (3.41). Le meilleur ajustement est tracé sur la Figure 3.7 en orange en pointillés. Il est obtenu pour les paramètres suivants :

$$\zeta_{LL}^{MD} = (2,9 \pm 0,3) \sigma , \quad (3.44)$$

$$\zeta_{LS}^{MD} = (0,4 \pm 0,3) \sigma . \quad (3.45)$$

Cela indique d'une part que les interactions liquide-liquide ne sont pas suffisamment bien représentées par notre modèle de DFT. En effet, le paramètre  $\sigma$  utilisé dans les simulations de DFT n'a pas de raison de correspondre exactement au paramètre  $\sigma$  de la dynamique moléculaire. Nous avons vu au premier chapitre à la section 1.6 qu'en effet si on cherche à avoir la même interaction à longue distance et la même tension de surface, il faut prendre  $\sigma^{DFT} \approx 1,53 \sigma^{MD}$ , mais ce coefficient ne permet pas de ramener suffisamment la valeur du bras de levier liquide-liquide :  $\zeta_{LL}^{MD} = (1,9 \pm 0,2) \sigma^{DFT}$ , alors que  $\zeta_{LL}^{DFT} = 0,79 \sigma^{DFT}$ . Il y a donc d'autres effets à prendre en compte. Cela indique d'autre part que le bras de levier des interactions liquide-solide à la traversée de l'interface semble presque s'annuler à cause des effets de stratification. D'une façon générale, on ne s'attend donc pas à ce que la tension de ligne s'annule en  $\theta_Y = 0$  car une des interactions solide-liquide ou liquide-liquide doit dominer. Dans le cas d'interactions de Lennard-Jones, l'interaction solide-liquide à la ligne de contact n'a pas d'influence et le comportement de la tension de ligne est complètement expliqué par la tension de ligne liquide-liquide : elle est négative quelque soit l'angle d'Young, elle diverge en  $\theta_Y = 0$  et s'annule pour  $\theta_Y = 180^\circ$ .

Pourquoi le modèle de DFT simplifiée permet-il de retrouver aisément la loi d'Young alors qu'il ne permet pas d'exprimer suffisamment précisément la tension de ligne ? Nous avons vu que les inhomogénéités de densité dans le liquide créées par la présence du solide modifient substantiellement l'interaction liquide-solide. Or, dans la loi d'Young, tout ceci est fixé de façon cohérente par le fait que l'angle d'Young est défini par le rapport des tensions de surface. En d'autre mots, la tension de surface solide-liquide  $\gamma_{SL}$  prend déjà en compte ces effets. Le modèle de DFT inclue donc de façon auto-cohérente ces effets dans la tension de surface solide-liquide, en fixant la contrainte intégrale sur l'interaction liquide-solide. Or, une fois cette contrainte fixée, la tension de ligne est déterminée. Il faudrait sinon fixer une contrainte intégrale supplémentaire à un ordre supérieur (par la détermination de  $\zeta_{SL}$ ) pour que cela fonctionne encore, ce qui n'est pas possible sauf à connaître exactement la fonction de corrélation de paire à la traversée de l'interface liquide-solide.

### 3.6 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre étudié d'un point de vue théorique les effets de tension de ligne. Pour cela, nous avons été amené à réaliser des simulations de dynamique moléculaire qui nous ont permis d'étudier l'angle de contact de nanogouttes de Lennard-Jones en fonction de leur taille. En effet, la thermodynamique prédit un écart à la loi d'Young créé par la prise en compte de la tension de ligne dans l'énergie libre. Cet écart est uniquement présent lorsque la ligne de contact possède une courbure. Les simulations nous ont permis d'observer qu'en effet les gouttes cylindriques ne présentent pas de dépendance avec la taille de la goutte, alors que les gouttes axisymétriques s'aplatissent lorsque leur taille se réduit. La dynamique moléculaire prédit donc une tension de ligne négative, et d'un ordre de grandeur très faible. L'effet ne s'observe que sur des gouttes suffisamment petites, d'une taille inférieure à 100 nm. Il tend à aplatir les gouttes en les rendant plus mouillantes, car la longueur de la ligne de contact a alors tendance à se maximiser. En prenant  $\sigma = 0,34 \text{ nm}$  et  $\gamma_{LV} = 17 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ , on trouve une tension de ligne  $\tau \approx -10^{-11} \text{ J m}^{-1}$ . Enfin, la

tension de ligne semble diverger aux petits angles d'Young, et s'annuler aux grands angles. Cette mesure est cohérente avec des mesures expérimentales récentes.

Nous avons effectué la même étude numérique dans le cadre du modèle de DFT simplifiée, ce qui nous a permis de confirmer cet effet : la tension de ligne est négative, est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  J m<sup>-1</sup>, et s'annule aux grands angles d'Young. Toutefois, le modèle de DFT simplifiée ne possède pas tout à fait le même comportement, en particulier aux petits angles. Or, on sait que le détail des interactions devient important pour le comportement de la ligne de tension dans cette limite [114, 28, 116].

D'autre part, ce modèle permet d'interpréter simplement l'effet de tension de ligne, et d'explicitier les différences de comportement avec les simulations de dynamique moléculaire. La tension de ligne est en effet une correction à l'énergie libre. Si l'énergie libre d'un coin est seulement calculée avec des énergies volumiques et des corrections surfaciques de tension de surface, on commet une erreur proportionnelle à la longueur de la ligne de contact. On peut alors expliciter l'erreur commise, et obtenir analytiquement l'expression de l'énergie correspondante dans le cadre de la DFT simplifiée. La tension de ligne résulte ainsi de deux effets : les interactions liquide-liquide et les interactions solide-liquide. Pour les interactions liquide-liquide, on manque toujours d'interactions à l'approche de la ligne de contact, elles sont donc à l'origine d'une tension de ligne négative : la goutte s'aplatit pour augmenter le nombre de molécules dans le voisinage de la ligne de contact et minimiser l'énergie. Pour les interactions liquide-solide, le comportement est différent car pour  $\theta_Y = 90^\circ$ , l'énergie est parfaitement décrite par la tension de surface, la tension de ligne est nulle. Elle change donc de signe pour  $\theta_Y = 90^\circ$ , et elle est négative, dans le même sens que les interactions liquide-liquide pour les grands angles  $\theta_Y > 90^\circ$ , et positive pour les petits angles. Les effets sont donc contradictoires en situation de mouillage partiel. C'est ce qui est à l'origine de la sensibilité de l'effet aux petits angles par rapport à l'interaction. En effet, les deux effets peuvent être décrits par une longueur caractéristique que nous avons appelé le bras de levier de l'interaction  $\zeta_{LL}$  pour l'interaction liquide-liquide et  $\zeta_{SL}$  pour l'interaction solide-liquide. Cette longueur décrit sur quelle distance la tension de ligne agit. Or, dans le modèle de DFT simplifiée, ces deux longueurs sont identiques car les deux interactions ont exactement le même modèle, et cela mène alors à une tension de ligne totale qui s'annule car les deux effets ont le même poids. Ce n'est en général jamais le cas, et on s'attend à ce que l'un ou l'autre des effets domine aux petits angles. Pour la dynamique moléculaire et des interaction de Lennard-Jones, on observe donc que la tension de ligne d'origine solide-liquide est quasi-nulle, et que la tension de ligne d'origine liquide-liquide domine, ce qui donne une tension de ligne toujours négative.

Notons que dans le cas des gouttes cylindriques, l'énergie de tension de ligne est bien présente, mais n'a aucune influence sur la loi d'Young, car la loi d'Young résulte de la minimisation de la surface de la goutte en faisant varier l'angle de contact, or pour cette minimisation, la longueur des lignes de contact reste constante. Dans la loi d'Young modifiée, la tension de ligne est donc en facteur de la courbure de la ligne de contact, et non pas de la longueur totale de la ligne.

Enfin, nous pensons que les effets de stratification, d'inhomogénéités du profil de densité près de l'interface liquide-solide, ont une grande importance, et viennent occulter les interactions liquide-solide au voisinage de la ligne de contact, ce qui résulte en un effet de tension de ligne d'origine purement liquide-liquide.

### En résumé

- La tension de ligne  $\tau$  est négative.
- $\ell = -\frac{\tau}{\gamma} \approx \sigma$  c'est-à-dire  $\tau \approx -10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$ .
- Pas de comparaison quantitative entre la dynamique moléculaire et la DFT simplifiée car les effets de stratifications sont importants.
- La tension de ligne est un effet d'interactions géométriques à la ligne de contact, car les énergies ne peuvent pas être décrites par de purs effets de tension de surface dans un coin.
- La tension de ligne résulte des interactions avec le liquide *et* avec le solide, et peut être décrite par deux paramètres  $\zeta_{LL}$ , le bras de levier des forces intermoléculaires liquide-liquide et  $\zeta_{SL}$  pour les forces liquide-solide.

$$\ell = \zeta_{LL} \frac{2}{\pi} \left( 1 + \frac{\pi - \theta_Y}{\tan \theta_Y} \right) - \zeta_{SL} \frac{1 + \cos \theta_Y}{\tan \theta_Y}$$

# Chapitre 4

## Substrats élastiques

*We are... led to a somewhat vague distinction between what we may call “hard” data and “soft” data. This distinction is a matter of degree, and must not be pressed; but if not taken too seriously it may help to make the situation clear. I mean by “hard” data those which resist the solvent influence of critical reflection, and by “soft” data those which, under the operation of this process, become to our minds more or less doubtful.*

BERTRAND RUSSELL, 1925

Our Knowledge of the External World, chap. 3



## Chapitre 4 : Substrats élastiques

[↑ retour à la table des matières](#)

<b>4.1</b>	<b>Les solides élastiques</b>	<b>164</b>
4.1.1	Déformations élasto-capillaires . . . . .	164
4.1.2	Problématiques . . . . .	166
4.1.3	Les polymères élastiques . . . . .	169
4.1.4	Lois fondamentales de l'élasticité . . . . .	170
4.1.5	Propriétés intégrales de la pression de Laplace . . . . .	175
<b>4.2</b>	<b>Compression élasto-capillaire</b>	<b>176</b>
4.2.1	Déformations dues à la pression de Laplace à l'interface solide-liquide . . . . .	177
4.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	183
4.2.3	Mesure de la déformation . . . . .	189
4.2.4	Résultats . . . . .	195
<b>4.3</b>	<b>Flambage élasto-capillaire</b>	<b>199</b>
4.3.1	Équation de la plaque hors du bain . . . . .	200
4.3.2	La région du ménisque . . . . .	203
4.3.3	Bifurcations . . . . .	208
4.3.4	Point de vue expérimental . . . . .	211
4.3.5	Conclusion . . . . .	216
<b>4.4</b>	<b>Déformations près de la ligne de contact</b>	<b>219</b>
4.4.1	Régularisation des forces capillaires . . . . .	219
4.4.2	Distribution des forces sur un substrat plan . . . . .	219
4.4.3	Déplacements élastiques au premier ordre . . . . .	220
4.4.4	Perspectives . . . . .	221
<b>4.5</b>	<b>Dissipation dans le solide</b>	<b>223</b>
4.5.1	Modélisation de la dissipation . . . . .	224
4.5.2	Dispositif expérimental . . . . .	226
4.5.3	Étude qualitative des paramètres expérimentaux . . . . .	228
<b>4.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>231</b>

## 4.1 Les solides élastiques

### 4.1.1 Déformations élasto-capillaires

La première partie de cette thèse s'est attelée à expliciter la distribution des forces capillaires. Elle a permis de mettre en évidence une structure non triviale de la distribution, ce que des raisonnements thermodynamiques n'avaient pas permis de relever. En effet, à proximité d'une ligne de contact, le modèle de DFT simplifié nous permet d'affirmer qu'un liquide exerce une force linéique tangentielle supplémentaire sur le solide, laquelle est compensée par des forces surfaciques de type pression de Laplace qui s'appliquent de façon normale à l'interface lorsque celle-ci est courbée, et permettant ainsi de garder une cohérence avec

les bilans thermodynamiques. Lorsque le solide est indéformable, il n'y a aucune façon de vérifier cette distribution puisque les forces sont transmises dans l'ensemble du solide. C'est au contraire lorsque le solide est déformable que des effets doivent se manifester, à la fois localement, là où les forces s'appliquent, et de façon plus globale puisque la distribution non triviale des forces pourrait éventuellement mener à des déformations du solide.

Les premières études théoriques de l'influence de l'élasticité du substrat sur l'angle de contact remontent à Lester en 1961 [137] puis Rusanov quinze ans plus tard [81, 138], Fortes [139] et Shanahan en 1987 [140] et Olives [141]. Ces modèles tentent de relier l'angle de contact  $\theta$  à l'angle d'Young  $\theta_Y$  et au module d'Young  $E$  du substrat en étudiant la déformation locale du substrat. D'un point de vue dimensionnel, la différence entre le cosinus de l'angle de contact et l'angle d'Young est une force qui s'applique au solide, et doit mener à une déformation de l'ordre de la taille imposée  $R$  pour des gouttes axisymétriques. On doit donc avoir :

$$\cos \theta - \cos \theta_Y \approx \frac{\gamma_{LV}}{ER} . \quad (4.1)$$

Le modèle de Rusanov prédit un coefficient qui dépend de l'angle d'Young, des tensions de surface, et d'un logarithme entre une taille macroscopique (par exemple  $R$ ) et une taille microscopique (l'épaisseur  $w$  de l'interface) [142]. Si le substrat ne possède pas une taille infinie, alors sa hauteur, si elle est inférieure à  $R$ , peut alors tenir lieu de longueur de coupure macroscopique. D'autres effets de cette déformation locale sous la ligne de contact sont l'augmentation de l'hystérésis [143], de la dissipation visco-élastique pendant la propagation de la ligne de contact [82, 144, 145], ou de la nucléation de gouttelettes par condensation [146].

La première mise en évidence expérimentale de la force exercée par le liquide sur le solide remonte à Bailey en 1957 [147] qui a pu faire flamber de fines lamelles de mica de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur par des gouttes de mercure. Par la suite, Yuk en 1986 [142] a étudié l'influence de la souplesse du substrat sur l'angle de contact et a tenté de vérifier les expressions de Rusanov. Olives a présenté récemment une dérivation thermodynamique de ces déformations [148]. Les premières expériences de mise en évidence de la déformation en elle-même du substrat au *voisinage* de la ligne de contact sont celles de Chappuis en 1982 [149] qui dépose une goutte d'eau sur de la parafine qui commence à se solidifier. Il s'agit toutefois dans ce cas plus de la construction de Neuman qui est mise en évidence. Les expériences plus systématiques sont récentes [82, 150, 84, 87] car les déformations locales sont petites et donc difficiles à mesurer. Pericet et Camara [150] montrent que les déformations produites sont mesurables si le substrat est suffisamment mou :  $E \approx 10^4 \text{ Pa}$ . En effet, pour un tel substrat, la taille caractéristique de la déformation induite est :

$$\frac{\gamma_{LV}}{E} \approx 10^{-6} \text{ à } 10^{-5} \text{ m} . \quad (4.2)$$

Elle est donc mesurable par microscopie interférentielle [82] ou directe avec éventuellement l'aide de la fluorescence [150] ou d'autres marqueurs [87]. Enfin, récemment, la pression de Laplace a permis d'expliquer une instabilité de surface sur des gels [151] de module d'Young encore plus faible de l'ordre de 20 Pa.

En outre, de nombreux résultats expérimentaux mettent aussi en évidence l'effet *global* des forces capillaires sur des solides élastiques. L'intérêt pour ce domaine, l'élasto-capillarité, est grandissant. Elles permettent d'expliquer un grand nombre de phénomènes, comme par exemple la façon dont les cheveux forment des grappes lorsqu'ils sont mouillés [152], ou comment les feuilles plastiques peuvent se replier en contact avec des liquides [153, 154, 155, 156, 157], ou encore comment deux films plastiques peuvent adhérer en présence d'un liquide [158, 159]. L'étude des déformations globales de solides élastiques est un sujet assez récent puisque c'est Shanahan en 1988 qui a publié une première étude théorique des déformations de fines membranes élastiques provoquées par des gouttes posées dessus [160, 161] (il ne semble pas avoir eu connaissance des expériences de Bailey en 1957). Dans les dix dernières années, l'étude des déformations élasto-capillaires a pris un formidable essor, avec l'utilisation des forces capillaires pour manier des substrats élastiques (les origamis capillaires [155]), éventuellement à l'échelle micrométrique [162], ou encore l'étude des instabilités de rides des films élastiques à la surface des liquides (voir la revue récente de Bico et Roman [156]). Dans ce cas c'est généralement l'étude du flambage des structures qui est impliqué, et

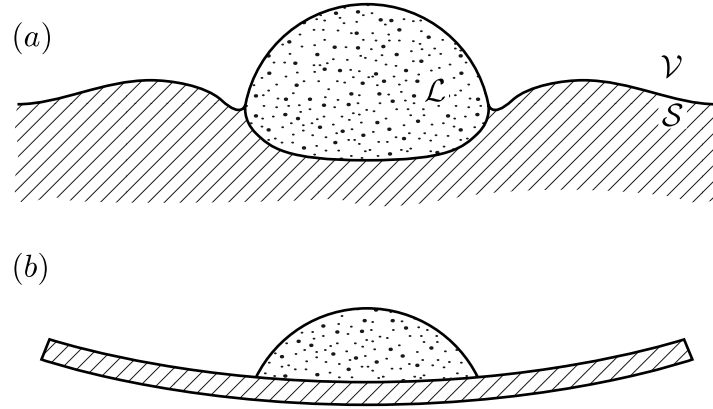


FIGURE 4.1 (a) Déformation exagérée du substrat par une goutte, d'après [149]. (b) Une goutte fait fléchir une plaque élastique fine, d'après [147]. Le module d'Young du solide dans ce cas peut être beaucoup plus grand que dans (a).

qui représente généralement une déformation bien plus visible que les compressions éventuelles du substrat élastique. Cela ne nécessite donc pas d'avoir des substrats aussi mous que  $E = 10$  kPa.

#### 4.1.2 Problématiques

##### Distribution des forces capillaires dans le modèle de DFT simplifiée

Nous proposons dans ce chapitre d'étudier les conséquences de la distribution non triviale de forces capillaires mise en évidence dans la [première partie](#), à la fois au niveau de la déformation locale à la ligne de contact, ainsi qu'à la déformation macroscopique des substrats. Rappelons tout d'abord les caractéristiques de cette distribution. Lorsque le solide est indéformable et plan, nous avons montré ([Figure 2.18](#)) que la force exercée sur le solide par un liquide en équilibre sur ce solide au voisinage de la ligne de contact (donc un coin de liquide d'angle  $\theta_Y$ ) n'est pas *tangentielle* à la surface du liquide, mais est dirigée selon l'angle médian du coin de liquide. Dans la direction normale au solide, la force par unité de longueur de la ligne de contact est  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$ , et dans la direction tangentielle  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ . D'autre part, nous avons montré ([Figure 2.19](#)) que lorsque ce solide indéformable possède une interface avec le liquide de courbure  $\kappa$ , alors il subit une force par unité de surface (une pression)  $\gamma_{LV}\kappa$ , dirigée vers la région convexe. Ces deux forces sont compatibles avec les bilans thermodynamiques usuels, et ne remettent pas en cause ni la loi d'Young ni la loi de Neuman.

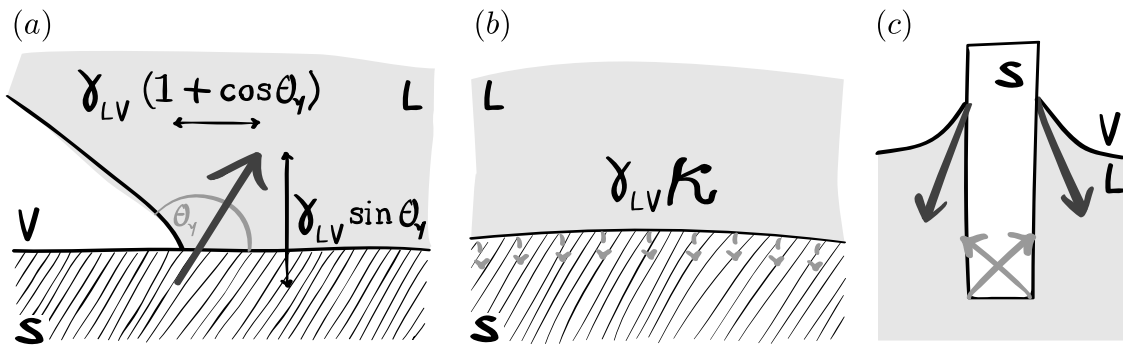


FIGURE 4.2 Distribution des forces capillaires agissant sur des solides indéformables. (a) Au voisinage de la ligne de contact. (b) Aux interfaces liquide-solide courbées. (c) Cas d'une plaque immergée. La force résultante est  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  dirigée vers le bas, par unité de longueur de ligne de contact.



Comme nous pouvons le voir sur la [Figure 4.2\(c\)](#), cette distribution pose des problèmes lorsque les solides sont déformables. Si l'on suppose qu'une plaque verticale est immergée partiellement dans un liquide, alors les forces localisées au bas de la plaque dans le liquide, la pression de Laplace due à la courbure du solide, pourraient mener à un flambage. De la même façon, une compression, probablement plus faible, doit intervenir. Or, ces deux phénomènes n'ont jamais été observés.

De plus, si le solide est extrêmement déformable, on pourrait considérer qu'il se comporte à l'échelle microscopique comme un liquide. Cette vision est très répandue pour calculer les déformations du solide sous la ligne de contact [[150](#), [87](#)]. La forme locale de l'interface serait donc régie par la construction de Neuman, qui traduit l'équilibre local dans chacune des deux phases. Or si localement le solide est à l'équilibre, il ne peut pas transmettre la force tangentielle due au liquide. Il n'y aurait donc pas de force tangentielle, seulement une force normale à la ligne de contact ! Nous constatons donc qu'il est absolument nécessaire d'avoir un modèle pour le solide, qui permette de comprendre comment les forces sont transmises dans le solide, et comment l'interface s'adapte à ces forces. Notamment, un solide n'est jamais complètement indéformable, à l'échelle atomique il pourrait subir des déformations très localisées, comment réagit-il alors aux forces capillaires et quelle est l'influence sur l'équilibre global du solide et du liquide ?

### Contrainte ou énergie de surface ?

Dans le cas de liquides, nous avons pu expliciter la définition double de la tension de surface : c'est à la fois une énergie de surface *et* une force linéique de surface. Nous avons pu montrer au [chapitre 1](#) que l'excès d'énergie due à la présence d'une interface liquide entre deux phases liquide/vapeur ou liquide/liquide est équivalente à la force qui s'exerce à *travers* l'interface, tangentielle à celle-ci. Dans le cas des solides, ces deux définitions sont différentes. En effet, nous avons montré à la [sous-section 1.1.4](#) qu'il y a une différence entre la contrainte surfacique, définie lorsque l'on déforme une surface à nombre d'atomes constants, et l'énergie surfacique, définie lorsque l'on déforme une surface à déformation constante. Or les déformations dans un solide sont directement reliées aux contraintes et non aux énergies. La notion de « tension » de surface d'un solide doit donc être utilisée avec prudence.

### Point de vue du solide

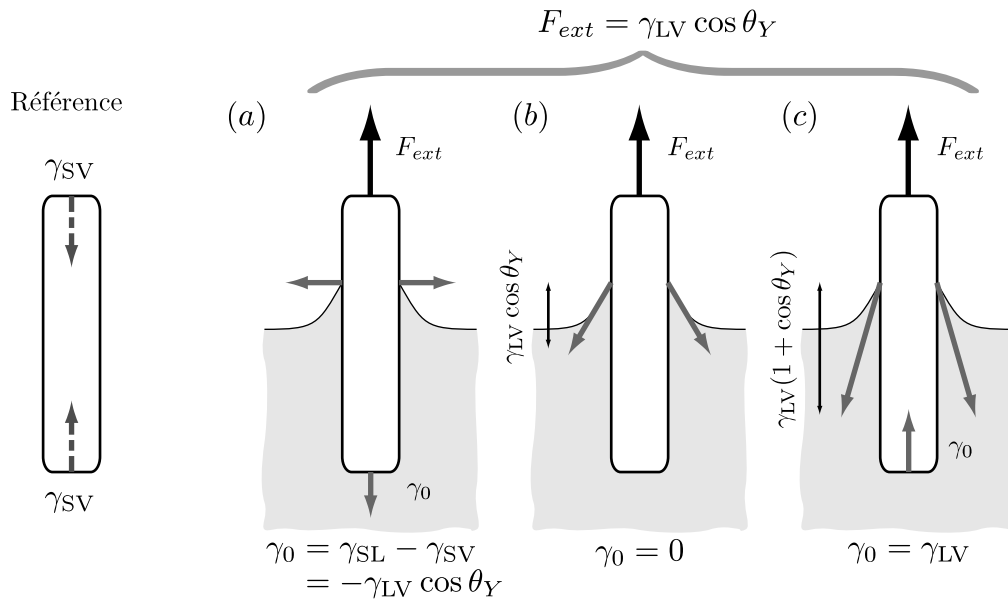
Considérons dans un premier temps pour le raisonnement que le solide est un liquide. Il possède donc une pression de répulsion qui s'adapte à l'équilibre local, et des attractions de longue portée de type Van der Waals comme précédemment et le modèle de DFT simplifié s'applique, ainsi que les résultats des deux premiers chapitres. Notamment, lorsque l'on considère à la fois les forces attractives dans le solide et les forces attractives dans le liquide, alors nous avons montré à la [sous-section 1.5.2](#) que la force totale qui s'exerce à travers l'interface est  $\gamma_{SL}$ , ce qui est cohérent avec l'existence d'une pression de Laplace en  $\gamma_{SL}\kappa$ . Du point de vue local dans le solide, toutes les forces sont à prendre en compte et la pression de Laplace est donc proportionnelle à  $\gamma_{SL}$ . En revanche, si l'on se situe du point de vue du solide en considérant le liquide comme étant extérieur au système, comme nous l'avons fait plus haut, alors cette pression est proportionnelle à  $\gamma_{LV}$ . Selon le bilan qui est exécuté, que l'on se situe du point de vue du solide global en considérant le liquide comme étant extérieur au système, ou que l'on se situe du point de vue local dans le solide, deux alternatives totalement différentes s'offrent à nous. Le *choix* de la pression de Laplace pour modéliser les contraintes surfaciques dans le solide est donc loin d'être évident.

Ensuite, du point de vue du solide, il faut expliciter un état de base, car il peut être déjà précontraint. Dans la phase vapeur, un solide doit subir une pression de Laplace  $\gamma_{SV}$ . Le comportement dans le liquide évolue par rapport à cet état : les mêmes interactions avec le liquide peuvent soit faire relaxer les contraintes dans le solide soit le mettre sous contrainte. Si le solide a un comportement localement liquide, nous venons d'expliquer qu'il n'existe pas de force tangentielle au niveau de la ligne de contact, alors la seule force verticale qui peut agir sur une plaque est due aux pressions de Laplace, dont la résultante est nous l'avons vu, tangentielle au solide aux lignes de contact. Dans le liquide, la force qui pousse sur le solide est donc  $\gamma_{SL}$  par unité de longueur de ligne de contact et dans la phase vapeur, en haut de la plaque, la force est  $\gamma_{SV}$ , ce

qui est aussi compatible avec une force verticale que l'opérateur doit exercer en  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta_Y$ , résultat qui provient du bilan énergétique.

Enfin, il reste l'interprétation communément admise d'une contrainte localisée à la ligne de contact. Le liquide tire sur le solide selon la tangente à l'interface liquide-vapeur, ce qui mène bien à une résultante  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ . Cette interprétation néglige les interactions du solide avec le liquide à la surface du solide.

Pour résumer, nous pouvons expliciter trois modèles pour interpréter la force exercée par le liquide sur une plaque verticale partiellement immergée, qui mènent tous à une même résultante verticale, compatible avec le bilan énergétique, et dont les descriptions sont résumées sur la Figure 4.3. Ces raisonnements nous ramènent aux questions de la définition des contraintes dans le solide, et à la modélisation du comportement du solide. En effet selon l'une ou l'autre interprétation et donc distribution des forces, le solide dans le liquide, par rapport à son état dans la phase vapeur est : soit en étirement (a), soit indifférent (b), soit en compression (c).



**FIGURE 4.3** Trois modèles de distribution des forces capillaires lorsqu'un solide est immergé, tous compatibles avec une force résultante  $F_{ext} = \gamma_{LV} \cos \theta_Y$ . Pour simplifier le raisonnement, le solide est une plaque fine, invariante dans la profondeur. L'état de base est celui d'un solide dans l'air. La pression de Laplace à ses coins résulte en deux forces résultantes  $\gamma_{SL}$  par unité de longueur du contour de la plaque qui s'exerce à chaque bout de la plaque. Lorsque la plaque est immergée, le solide peut avoir plusieurs comportements. (a) Distribution « liquide ». Le solide possède le comportement d'un liquide. Aux lignes de contact, les forces tangentielles ne sont pas transmises, et il reste deux forces normales de chaque côté de la plaque. Il existe alors aussi une pression de Laplace en  $\gamma_{SL}\kappa$  aux coins, donc la pression de Laplace *supplémentaire* par rapport à l'état de référence possède une amplitude  $\gamma_0 = \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ , et tire le solide vers le bas. (b) Distribution classique. Il existe deux forces localisées aux lignes de contact, qui tirent selon la tangente au liquide. Le solide n'est ni en compression ni en étirement car il n'y a pas de pression de Laplace supplémentaire. (c) Distribution « DFT ». Les forces tangentielles à la ligne de contact sont en  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ , et il existe une pression de Laplace supplémentaire d'amplitude  $\gamma_0 = \gamma_{LV}$ , qui comprime le solide.

### Quels comportements pour les solides ?

La façon dont un solide réagit à une contrainte est linéaire au premier ordre en déformation, ce que l'on appelle l'élasticité linéaire, que nous pouvons définir grâce à une relation entre le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes. Pour des solides cristallins, cette élasticité est d'origine enthalpique, elle est donnée par le potentiel effectif dans lequel se situe chaque molécule du solide. Ce potentiel peut être décrit

localement par un potentiel harmonique  $\phi$ , de profondeur  $\epsilon$ , et de largeur  $\sigma$  représentant la distance entre deux proches voisins. L'élasticité provient donc de la force de rappel exercée lorsque l'on force un atome à se déplacer hors de ce minimum de potentiel, elle est donc reliée à la dérivée seconde de ce potentiel autour du minimum :  $\phi'' \approx \epsilon/\sigma^2$ . Or l'énergie associée à un allongement  $\delta x$  de la distance  $\sigma$  entre les deux atomes est de l'ordre de :

$$\delta U \sim (\delta x)^2 \phi'' = \frac{1}{2} E \left( \frac{\delta x}{\sigma} \right)^2 \sigma^3, \quad (4.3)$$

ce qui correspond donc à un module d'Young de l'ordre de :

$$E \approx \frac{\epsilon}{\sigma^3}. \quad (4.4)$$

Pour les solides, la liaison covalente est de l'ordre de plusieurs électron-volts :  $\epsilon \approx 10 \text{ eV} \approx 10^{-18} \text{ J}$  et  $\sigma$  de l'ordre de l'angström  $\sigma \approx 1 - 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ , ce qui donne  $E \approx 100 - 1000 \text{ GPa}$ .

La cohésion des matériaux solides peut être due à d'autres liaisons telles les liaisons ioniques, ou métalliques, du même ordre de grandeur, mais décrites différemment. Ainsi dans la plupart des métaux, alliages, céramiques, cristaux, ou cristaux ioniques, on trouve des modules d'Young allant de 10 à 1000 GPa. Ces solides sont donc difficilement déformables. Pour aller vers des solides suffisamment mous pour que les forces capillaires aient un effet macroscopique sur leur forme, nous devons aller vers des matériaux polymères qui possèdent un comportement radicalement différent.

Dans la suite nous allons alors étudier le comportement de matériaux élastiques sous les différentes actions des forces capillaires. Nous allons dans un premier temps (section 4.2) étudier expérimentalement l'éventuelle compression des élastomères, sous l'action de la distribution des forces capillaires que nous avons mise en évidence, pour l'infirmier ou la confirmer. Nous allons ensuite (section 4.3) étudier les critères de flambage de fines plaques élastiques d'un point de vue théorique. Enfin, nous présenterons succinctement les problématiques de la déformation locale sous la ligne de contact (section 4.4). Avant de rentrer dans le vif du sujet, nous présentons tout d'abord quelques généralités sur les matériaux que nous allons étudier.

#### 4.1.3 Les polymères élastiques

Les matériaux polymères sont des enchevêtrements de très longues molécules, qui peuvent être amorphes, c'est-à-dire sans organisation locale, cristallisés, c'est-à-dire au contraire possédant une structure locale, une organisation symétrique, ou encore réticulés c'est-à-dire possédant des ponts covalents entre les différentes chaînes de molécules. Cette structure à grande échelle confère des propriétés particulières. En effet, ces molécules interagissent entre elles avec des liaisons de Van der Waals, ces matériaux devraient donc avoir des modules d'Young typiquement de quelques GPa si l'on effectue le calcul précédent (4.4) en prenant  $\epsilon \approx kT$  pour les liaisons de Van der Waals. Or ce n'est pas ce que l'on observe, le module d'Young des ces matériaux peut aller du Pa au GPa ! Les propriétés de ces matériaux sont au contraire conditionnées par leur organisation microscopique : la façon dont les chaînes s'entrecroisent, leur degré de cristallinité, le degré de pontage (plus un polymère est réticulé, plus il est dur) et aussi par la densité de liaisons de Van der Waals entre les chaînes. Les liaisons covalentes le long des chaînes ne participent que très peu à cette élasticité, sauf à très forte déformation, lorsque toutes les chaînes sont étirées. Pour les polymères aux faibles déformations, l'élasticité est donc d'origine entropique. La relation entre la déformation et la contrainte possède alors un comportement en fréquence très particulier. Sur la Figure 4.4 est représentée le comportement fréquentiel du module de cisaillement  $G'$  et de pertes  $G''$ , c'est-à-dire de la réponse en déformation, d'un polymère simple réticulé, un élastomère, soumis à des contraintes sinusoïdales.  $G'$  est la réponse en phase, il correspond donc à la dureté du matériau, alors que  $G''$  est la réponse en quadrature de phase, qui peut être reliée aux pertes dans le matériau. Nous pouvons observer trois régimes. À faible fréquence, le matériau est rigide, le module de cisaillement est presque constant, et le module de perte est très inférieur au module de cisaillement. Dans ce régime, ce sont les ponts entre les chaînes des polymères

qui assurent la rigidité du matériau : lorsque l'on tire sur ce matériau, ce sont ces liaisons qui réagissent. La structure du matériau reste sensiblement la même sur toute cette gamme de fréquences. Le même polymère non réticulé, ne possédant pas ces liaisons, présenterait au contraire un  $G'$  beaucoup plus faible, dépendant plus fortement de la fréquence, et du même ordre de grandeur que  $G''$ . Ensuite, on observe sur la gamme de fréquences suivante une forte remontée du module de cisaillement ainsi que des pertes. Dans ce régime, on commence à étirer les chaînes. Le matériau possède une plus grande rigidité car on commence à tirer sur les enchevêtrements, et les pertes augmentent car les chaînes se frottent entre elles. Plus la fréquence augmente, plus les chaînes se désenchevêtrent. Ce comportement est en général bien décrit par celui d'un fluide Maxwellien à faible fréquence ( $G'$  possède une pente 2 en log-log, alors que  $G''$  possède une pente 1), c'est-à-dire d'un fluide décrit par une élasticité linéaire en série avec des pertes visqueuses. Enfin, les chaînes commencent à être complètement étirées et on commence à tirer sur les liaisons covalentes, donc le module de cisaillement sature, et les pertes par frottement diminuent.

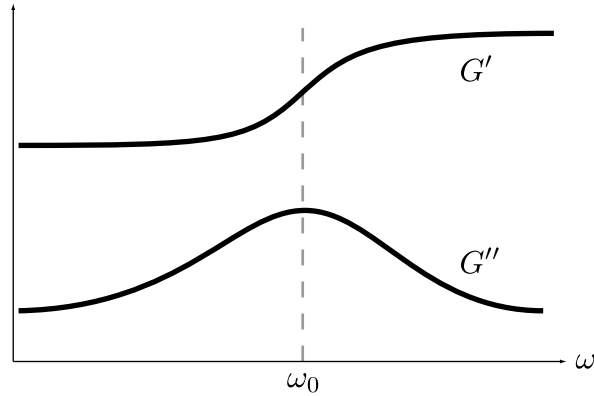


FIGURE 4.4 Comportement typique du module de cisaillement  $G'$  et du module de pertes  $G''$  en fonction de la fréquence  $\omega$  (en échelle log-log) pour un polymère réticulé de faible dispersion, d'après [163].

Dans la suite (section 4.2), nous étudierons expérimentalement le comportement d'un polymère réticulé de très faible module d'Young. L'étude expérimentale sera une étude statique, donc nous aurons besoin de mesurer le paramètre  $G^0$  qui correspond au module de cisaillement à fréquence nulle. Le comportement d'un élastomère est considéré comme élastique lorsque l'excitation est inférieure à la pulsation de coupure  $\omega_0$  de la Figure 4.4, comme c'est le cas en statique. Avant de faire cette étude expérimentale, rappelons tout d'abord quelques résultats utiles du formalisme de l'élasticité dans les milieux continus.

#### 4.1.4 Lois fondamentales de l'élasticité

Nous avons définis les tenseurs des contraintes  $\sigma_{ij}$  et des déformations  $\epsilon_{ij}$  au premier chapitre (sous-section 1.1.3 et sous-section 1.1.4). Nous avons de plus écrit l'énergie élastique à l'équation (1.19), dont la densité volumique  $\mathcal{F}$  est rappelée ici, selon la notation d'Einstein de sommation implicite sur les indices muets :

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij} . \quad (4.5)$$

Dans le cadre de l'élasticité linéaire homogène isotrope,  $\mathcal{F}$  est une forme quadratique définie positive en  $\epsilon_{ij}$ . Le tenseur des contraintes se déduit donc de la densité volumique d'énergie libre élastique de la façon suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \epsilon_{ij}} . \quad (4.6)$$

Il n'existe que deux invariants quadratiques d'un tenseur, de sorte que  $\mathcal{F}$  s'écrit :

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \lambda \varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj} + G \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} , \quad (4.7)$$

où  $G$  et  $\lambda$  sont des caractéristiques du matériau, appelés coefficients de Lamé, qui sont homogènes à des contraintes donc à des pressions. On en déduit immédiatement la loi de Hooke, qui relie alors les contraintes aux déformations :

$$\bar{\sigma}_{ij} = 2G\bar{\varepsilon}_{ij} + \lambda \bar{\varepsilon}_{ll} \delta_{ij} , \quad (4.8)$$

ou, en écriture tensorielle :

$$\bar{\sigma} = 2G\bar{\varepsilon} + \lambda \operatorname{tr}(\bar{\varepsilon})I , \quad (4.9)$$

où  $I$  le tenseur unité et  $\operatorname{tr}(\cdot)$  la trace d'un tenseur. On constate alors qu'un cisaillement simple, c'est-à-dire une déformation de trace nulle, conduit à la contrainte de cisaillement  $2G\bar{\varepsilon}$ .  $G$  est donc le module de cisaillement. C'est ce module que nous pouvons expérimentalement mesurer par exemple lors des mesures au rhéomètre des modules de cisaillement  $G'$  en fonction de la fréquence :  $G = G'(\omega = 0)$ . D'autre part, nous pouvons réécrire cette loi de Hooke pour faire apparaître les compressions isotropes de la façon suivante :

$$\bar{\sigma}_{ij} = 2G \left( \bar{\varepsilon}_{ij} - \frac{1}{3} \bar{\varepsilon}_{ll} \delta_{ij} \right) + \left( \lambda + \frac{2}{3} G \right) \bar{\varepsilon}_{ll} \delta_{ij} . \quad (4.10)$$

Le premier terme s'appelle le déviateur, et s'annule pour des compressions isotropes du type  $\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{3} \frac{\delta V}{V} \delta_{ij}$ . Le deuxième terme représente la composante isotrope des contraintes, et on appelle  $K = \lambda + \frac{2}{3} G$  le module de compression isotrope.

### Compression uniaxiale, modules d'Young et de Poisson

Considérons maintenant une traction-compression uniaxiale selon l'axe  $z$ . Les déformations transverses sont reliées à la déformation longitudinale par le coefficient de Poisson :

$$\bar{\varepsilon}_{xx} = \bar{\varepsilon}_{yy} = -\nu \bar{\varepsilon}_{zz} . \quad (4.11)$$

Les contraintes qui en résultent s'écrivent par définition du module d'Young :

$$\bar{\sigma}_{ii} = E \bar{\varepsilon}_{ii} . \quad (4.12)$$

Or les contraintes selon la direction transverse à l'essai sont nulles. On exprime alors  $\bar{\sigma}_{xx}$  d'après les équations (4.8) et (4.11) :

$$\bar{\sigma}_{xx} = 0 , \quad (4.13)$$

$$= 2G\bar{\varepsilon}_{xx} + \lambda(\bar{\varepsilon}_{xx} + \bar{\varepsilon}_{yy} + \bar{\varepsilon}_{zz}) , \quad (4.14)$$

$$= (-2G\nu + (1 - 2\nu)\lambda)\bar{\varepsilon}_{zz} . \quad (4.15)$$

On en déduit donc d'après (4.8) et (4.12) les modules de Poisson et d'Young en fonction des coefficients de Lamé :

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + G)} , \quad (4.16)$$

$$E = \frac{G(3\lambda + 2G)}{\lambda + G} , \quad (4.17)$$

de sorte que la loi d'Hooke (4.8) se réécrit :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left[ \bar{\varepsilon}_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \bar{\varepsilon}_{ll} \delta_{ij} \right] . \quad (4.18)$$

Nous pouvons alors exprimer les coefficients de Lamé en fonction du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$ , ou encore par exemple relier le module de compression isotrope au module d'Young et au coefficient de Poisson :  $K = \frac{1}{3} \frac{E}{(1-2\nu)}$ . Donc lorsque  $\nu = 1/3$  on a  $K = E$  et lorsque  $\nu \rightarrow 1/2$ , ce qui correspond à une transformation de volume constant nous allons le voir ci-dessous, on a  $K \rightarrow \infty$ , ce qui traduit bien l'incompressibilité. Les matériaux métalliques que nous avons vus plus hauts sont proches du premier cas ( $K \simeq E$  dans leur domaine élastique) alors que les élastomères s'approchent d'un comportement incompressible ( $K \gg E$ ).

Enfin, il est souvent utile d'utiliser la relation inversée entre contraintes et déformations :

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \bar{\sigma}_{ij} - \frac{\nu}{E} \bar{\sigma}_{kk} \delta_{ij} . \quad (4.19)$$

### Limite incompressible

Dans la limite incompressible, on a :

$$\varepsilon_{ll} = 0 . \quad (4.20)$$

Donc en effet  $\nu = 1/2$  d'après sa définition (4.11) et la loi d'Hooke (4.18) se réécrit :

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{2E}{3} \bar{\varepsilon}_{ij} - P \delta_{ij} , \quad (4.21)$$

où nous avons introduit la pression interne  $P$  qui explicite la contrainte isotrope dans le matériau. Ce paramètre résulte du fait que lorsque  $\nu \rightarrow 1/2$ , le deuxième terme de l'équation (4.18) doit rester fini car la contrainte reste finie. Donc en particulier, lorsque  $\nu \rightarrow 1/2$ , on a bien la trace du tenseur des déformations qui est nulle.

Il y a plusieurs façons de mesurer un module d'Young. Une première est d'effectuer une expérience d'étirement du matériau. Le module d'Young  $E$  relie alors directement d'après l'équation (4.12) la contrainte  $\sigma = F/S$  que l'on applique entre les deux bouts du matériau et son allongement relatif  $\epsilon = \delta L/L$ . Une deuxième méthode consiste à étudier la réponse du matériau à un cisaillement. En général cette méthode est dynamique, et est très facile à réaliser avec un rhéomètre. Cette méthode peut être préférable car l'étude en fréquence indique plus largement quel est le comportement du matériau, qui ne peut pas en dynamique être considéré comme purement élastique. On mesure alors les modules de cisaillement  $G'$  et de pertes  $G''$  que nous avons introduit plus haut en fonction de la fréquence  $\omega$ . Le module d'Young s'exprime en fonction du module de cisaillement statique par  $E = 2(1+\nu)G$ , c'est-à-dire dans la limite incompressible pour la plupart des élastomères :

$$E = 3G = 3G'(\omega = 0) . \quad (4.22)$$

### Équilibre local

Considérons un corps déformé par une distribution de forces extérieures. Cette force doit s'équilibrer avec les forces internes qui résultent de la déformation du solide, elle-même induite par les forces extérieures. L'équilibre mécanique correspond à la compensation des ces deux forces dans l'état déformé. De plus, en général, les forces qui s'appliquent à un corps sont des forces de surfaces, alors que les forces internes sont

volumiques. Elle peuvent toutefois se résumer à des forces surfaciques car les forces internes volumiques  $f$  dérivent du tenseur des contraintes :

$$\mathbf{f} = \text{div} (\bar{\bar{\sigma}}) = \nabla \cdot \bar{\bar{\sigma}} , \quad (4.23)$$

c'est-à-dire en notation tensorielle :

$$f_i = \partial_k \sigma_{ik} . \quad (4.24)$$

$\partial_k \sigma_{ik}$  représente donc une force interne volumique, et grâce au théorème de Gauss nous pouvons écrire :

$$\int_V f_i d\tau = - \oint_S \sigma_{ik} n_k dS . \quad (4.25)$$

$-\sigma_{ik} n_k$  représente bien une force interne qui s'applique sur la surface  $S$ , sur le milieu environnant, et qui doit donc être à l'équilibre *opposée* aux forces extérieures surfaciques qui s'appliquent sur le système.

De la même façon, on peut calculer le moment des forces *internes* en un point  $x_i$ , tenseur antisymétrique d'ordre 2 :

$$M_{ik} = \int_V \partial_l (\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_i) d\tau - \int_V (\sigma_{ik} - \sigma_{ki}) d\tau . \quad (4.26)$$

Le premier terme est écrit sous la forme d'une divergence, il doit donc se transformer en une intégrale de surface. Le deuxième terme traduit l'équilibre local dans le matériau, qui en l'absence de *moment* volumique ne subit pas de couple, et doit donc s'annuler. On trouve donc que le tenseur des contraintes est symétrique :  $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$ . Ainsi, le moment s'écrit :

$$M_{ik} = \oint_S (\sigma_{il} x_k - \sigma_{kl} x_i) n_l d\tau . \quad (4.27)$$

Finalement, les équations d'équilibre s'écrivent localement :

$$\partial_k \sigma_{ik} + f_i^{ext} = 0 , \quad (4.28)$$

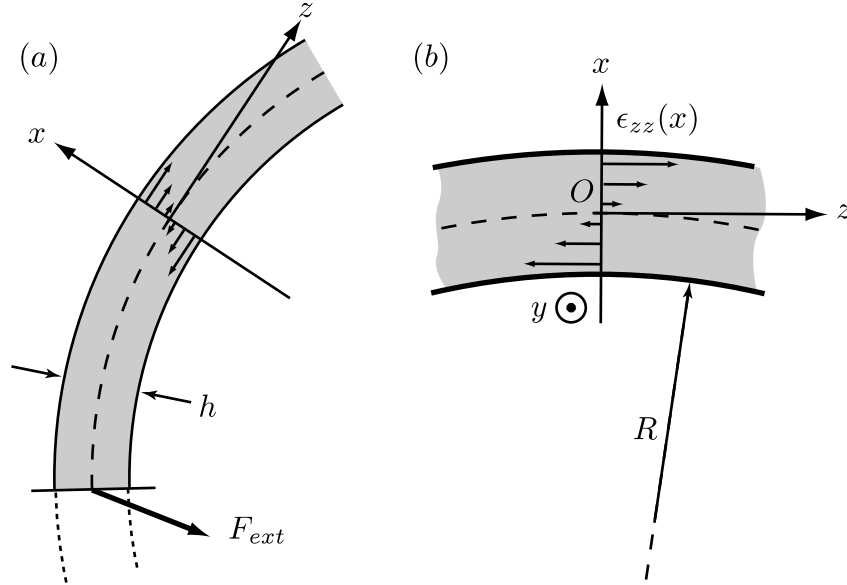
pour une densité volumique de forces extérieures  $f^{ext}$ . Avec cela, il faut ensuite exprimer la loi d'Hooke, ainsi que les conditions aux limites, à la fois en terme de force, que nous avons énoncées ci dessus, et de déplacement. Ceci permet alors en principe de résoudre complètement un problème d'élasticité. Les solutions analytiques ne sont évidemment pas courantes, il faut pour cela en général de nombreuses symétries, et il faut que les déformations restent géométriquement linéaires. On est donc bien souvent amené à avoir recours à des solutions numériques.

### Élasticité des plaques fines

Une des situations symétriques où de nombreuses symétries permettent de faire des calculs simples est celle des plaques. Considérons une longue plaque fine d'épaisseur  $h$  et de longueur  $L$  ( $h \ll L$ ) et de profondeur  $W$ , décrite sur la Figure 4.5, et que l'on fait fléchir sous l'effet de forces extérieures. On fait l'approximation que la flexion est faible, c'est-à-dire que le rayon de courbure  $R$  est très grand devant  $L$ .

On définit alors la fibre neutre de la plaque comme étant la position transverse pour laquelle il n'y a pas de compression. En effet, on voit sur la Figure 4.5(b) que les positions  $x > 0$  sont étirées à l'intérieur de la plaque, alors que les positions  $x < 0$  sont compressées. Dans la limite de faible courbure, on peut alors exprimer la déformation longitudinale dans le matériau au premier ordre et elle vaut :

$$\epsilon_{zz}(x) = \frac{x}{R} = -\kappa x , \quad (4.29)$$



**FIGURE 4.5** (a) Une plaque fine d'épaisseur  $h$  en situation de fléchissement sous l'effet d'une force extérieure. Les conditions aux limites ne sont pas représentées, mais on peut décrire les forces extérieures par  $F_{ext}$ . En pointillés la fibre neutre décrit complètement la forme de la plaque lorsque la plaque est fine. (b) Localement sur une section de la plaque, on calcule la déformation  $\epsilon_{zz}(x)$  au premier ordre de la courbure  $1/R$ .

où  $\kappa$  est la courbure locale, donc définie positive ici lorsque  $x''(z) < 0$ . D'après la loi de Hooke (4.21) (les autres contraintes sont négligeables), la contrainte s'exprime alors localement :

$$\sigma_{zz}(x) = E\kappa x. \quad (4.30)$$

On peut alors calculer le moment en  $O$  de ces contraintes, appelé moment fléchissant :

$$\mathbf{M}_O = \int_{-l/2}^{l/2} x \mathbf{e}_x \wedge \sigma_{zz}(x) \mathbf{e}_z W dx, \quad (4.31)$$

$$= -E\kappa IW \mathbf{e}_y, \quad (4.32)$$

où on a défini le moment d'inertie par unité de profondeur de la plaque :

$$I = \int_{-l/2}^{l/2} x^2 dx = \frac{l^3}{12}. \quad (4.33)$$

On peut aussi définir :

$$B = EI = \frac{El^3}{12}, \quad (4.34)$$

qui est l'analogue du module d'Young pour les moments, appelé rigidité de fléchissement (défini ici par unité de longueur). Ainsi, le moment fléchissant par unité de profondeur s'écrit :

$$\mathbf{M}_O = -B\kappa \mathbf{e}_y. \quad (4.35)$$

À l'équilibre, ce moment est créé par les forces extérieures, il doit donc être égal à la composante  $M_{ext}$  selon  $\mathbf{e}_y$  des forces appliquées localement à la plaque. L'équation d'équilibre s'écrit donc :

$$M_{ext} = -B\kappa. \quad (4.36)$$



Les forces qui s'appliquent à la plaque sont définies par les forces exercées par un bout de la plaque sur l'autre. Une force  $F$  exercée par la portion de la plaque d'abscisse  $z$  supérieure sur la partie inférieure exerce un moment élémentaire en  $x > 0$  associé à la déformation subie. Seule la force tranchante selon  $\mathbf{e}_x$  est donc utile pour le couple exercé, on appelle  $F_x$  l'effort tranchant. Pour exercer le déplacement de la Figure 4.5, la force tranchante est négative, et le moment résultant selon la direction  $\mathbf{e}_y$  est positif, il vaut donc  $dM_y = -F_x dz$ . L'équation d'équilibre se réécrit :

$$F_x = B \frac{d\kappa}{dz} . \quad (4.37)$$

#### 4.1.5 Propriétés intégrales de la pression de Laplace

Étudions maintenant plus en détail l'effet de la pression de Laplace à la surface des solides. Cette pression s'exprime, quelque soit la tension de surface  $\gamma$  dont elle dérive, par la force suivante sur un élément de surface  $dS$  :

$$d\mathbf{f} = -\gamma\kappa\mathbf{n} dS , \quad (4.38)$$

où  $\mathbf{n}$  est un vecteur unitaire normal à la surface, dirigé vers l'extérieur du solide (d'où le signe négatif), et nous appelons  $\mathbf{t}$  le vecteur unitaire tangent. Supposons pour simplifier le raisonnement qui suit que le solide possède une invariance par translation, nous pouvons alors raisonner en terme de force par unité de longueur  $W$  dans la direction invariante, et un élément de surface s'écrit  $dS = W ds$ , où  $ds$  est l'élément différentiel de la coordonnée curviligne  $s$ . Dans ce cas, la courbure  $\kappa$  est définie de la manière suivante :

$$\kappa\mathbf{n} = \frac{d\mathbf{t}}{ds} . \quad (4.39)$$

Nous l'avons déjà vu, la résultante d'une telle pression sur une surface quelconque  $S$  possède alors une propriété intégrale intéressante :

$$\frac{\mathbf{F}}{W} = - \int_S \gamma\kappa\mathbf{n} ds , \quad (4.40)$$

$$= \gamma (\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2) , \quad (4.41)$$

où  $\mathbf{t}_1$  et  $\mathbf{t}_2$  sont les vecteurs tangents aux deux bords de l'interface  $S$ , dirigés vers l'extérieur de la surface que nous venons d'intégrer (voir Figure 4.6). De manière plus générale à trois dimensions, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{F} = \gamma \int_C \mathbf{t} d\ell , \quad (4.42)$$

où  $C$  représente le bord de la surface  $S$ ,  $d\ell$  est un élément différentiel de cette courbe, et  $\mathbf{t}$  un élément tangent à la surface, perpendiculaire à  $C$ , et orienté dans le prolongement de la surface. Cela représente une force qui tire sur la courbe  $C$  tangentiellement à celle-ci vers le solide. C'est cette propriété qui nous a permis d'affirmer que la distribution qui résulte du modèle de DFT simplifiée est cohérente avec les bilans thermodynamiques. Sur une surface fermée notamment, la pression de Laplace possède donc une résultante nulle. Enfin, cette résultante est bien indépendante de la forme immergée du solide.

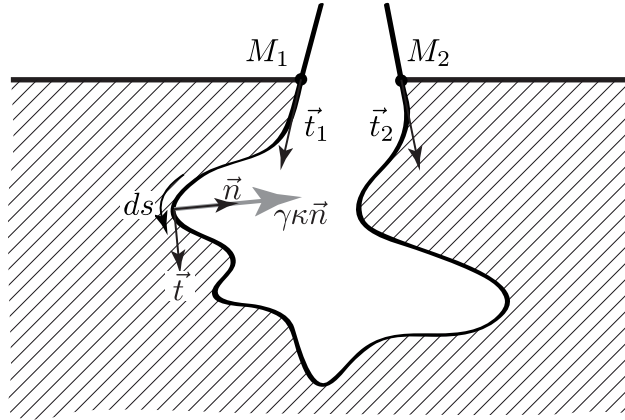
Nous pouvons de la même façon étudier le moment résultant de cette distribution. Le moment en un point  $O$  s'écrit par définition :

$$\frac{\mathbf{M}_O}{W} = - \int_S \gamma\kappa\mathbf{n} \wedge \mathbf{OM} ds , \quad (4.43)$$

$$= - \gamma \int_S d\mathbf{t} \wedge \mathbf{OM} , \quad (4.44)$$

$$= - \gamma \int_S d(\mathbf{t} \wedge \mathbf{OM}) , \quad (4.45)$$

puisque  $\mathbf{t} \wedge d\mathbf{OM} = 0$ . On en déduit donc :



**FIGURE 4.6** Distribution de la pression de Laplace sur un solide immergé. Les résultantes des forces et des moments sont équivalentes à l'action de deux forces qui agissent aux tangentes au solide aux lignes de contact en  $M_1$  et en  $M_2$ . Les éventuelles forces capillaires dues à la présence d'une ligne de contact ne sont pas représentées.

$$\frac{M_O}{W} = \gamma (\mathbf{t}_1 \wedge \mathbf{OM}_1 + \mathbf{t}_2 \wedge \mathbf{OM}_2) . \quad (4.46)$$

Cela signifie que cette pression n'exerce un couple sur le solide qu'au niveau des *lignes de contact* en  $M_1$  et en  $M_2$ . La distribution de la pression de Laplace est donc bien du point de vue des résultantes équivalente à deux forces localisées aux lignes de contact. Si le solide est indéformable, cela signifie qu'il n'y a aucune façon de déterminer la distribution microscopique du point de vue global. Du point de vue du flambage ensuite, cela signifie qu'aucun des modèles (a), (b) ou (c) de la [Figure 4.3](#) ne peut être discriminé. Nous pouvons interpréter cette propriété de la façon suivante. Si l'interface se courbe à un endroit, alors la pression de Laplace pousse sur cette surface de sorte que la courbure s'annule, telle une force de rappel. La pression de Laplace sur un solide ne peut donc mener à aucun flambage, seules les éventuelles forces localisées aux interfaces peuvent le faire. La seule façon de discriminer les trois modèles est donc d'étudier la compression ou l'étirement d'une plaque immergée.

#### En résumé

- Du point de vue du flambage, la distribution des forces capillaires est équivalente à des forces ponctuelles aux lignes de contact, tangentielles à la ligne de contact, et d'amplitude de  $\gamma_{LV}$ .
- La pression de Laplace mène à un flambage équivalent à ces forces résultantes aux lignes de contact.
- La pression de Laplace peut mener à de la compression.

## 4.2 Compression élasto-capillaire

Nous souhaitons maintenant dans cette section tenter de discriminer les différents modèles de distribution des forces capillaires dans un solide. Nous avons vu à la [Figure 4.3](#) qu'il est possible d'expliquer la résultante qu'exerce un liquide sur un solide immergé grâce à trois modèles différents. Nous avons vu de plus que ces

modèles ne mènent à aucun flambage dans le liquide. Le flambage initié par les forces résultantes aux lignes de contact sera étudié à la [section 4.3](#). Pour étudier l'effet d'une pression de Laplace éventuelle, nous devons donc étudier la compression ou l'étirement d'un matériau élastique partiellement immergé dans un liquide.

#### 4.2.1 Déformations dues à la pression de Laplace à l'interface solide-liquide

##### Ordre de grandeur

Si un matériau de module d'Young  $E$  et de taille  $R$  est comprimé par les forces capillaires, alors la compression  $\epsilon$  attendue est de l'ordre de :

$$\epsilon \sim \frac{\sigma}{E}, \quad (4.47)$$

$$\sim \frac{1}{E} \frac{\gamma R}{R^2}, \quad (4.48)$$

$$\sim \frac{\gamma}{ER}. \quad (4.49)$$

Nous constatons donc que pour pouvoir mesurer une déformation suffisamment grande, il faut un petit matériau très souple, et que nous devons choisir des liquides polaires, possédant de fortes tensions de surface. La tension de surface de l'eau est de l'ordre de  $\gamma \approx 70 \text{ mN m}^{-1}$ , les modules d'Young d'élastomères très souples de  $E \approx 10 \text{ kPa}$ . Si on prend alors un élastomère d'une taille de l'ordre du millimètre, on trouve alors  $\epsilon \approx 7 \times 10^{-3}$ , soit une déformation de 0,7%, ce qui est très petit, et dont la mesure constitue un défi expérimental.

##### Choix de la géométrie

De plus, pour des matériaux aussi souples, l'hystérésis est très grande, et peut atteindre  $150^\circ$ . C'est ce phénomène que nous verrons plus tard à la [section 4.3](#) et qui peut mener à un flambage du capillaire, et nous voulons l'éviter. Une solution est donc de travailler avec des cylindres : l'hystérésis est réduite sur le pourtour du filament contrairement à une plaque car le liquide est directement connecté sur une taille de l'ordre de rayon qui sera inférieur à la longueur capillaire. On ne peut donc pas avoir un angle très différent tout autour du cylindre. D'autre part, il est relativement aisé de fabriquer des filaments d'élastomères de diamètre contrôlé. Enfin, le calcul théorique de la compression dans un cylindre est certes un peu plus compliqué que dans une plaque, mais faisable.

##### Compression d'un cylindre par une pression

Le tenseur des déformations (symétrique on le rappelle) s'exprime de façon générale  $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\partial_j u_i + \partial_i u_j)$ . En coordonnées cylindriques, il s'écrit en fonction du déplacement local  $\mathbf{u}(r, \theta, z)$  :

$$\epsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad (4.50)$$

$$\epsilon_{r\theta} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right), \quad (4.51)$$

$$\epsilon_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta}, \quad (4.52)$$

$$\epsilon_{\theta z} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} \right), \quad (4.53)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad (4.54)$$

$$\epsilon_{zr} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right). \quad (4.55)$$

D'autre part, l'équilibre local en l'absence de forces extérieures volumiques s'exprime pour le tenseur des contraintes (symétrique on le rappelle)  $\partial_j \sigma_{ij} = 0$ . En coordonnées cylindriques on l'exprime de la façon suivante selon les vecteurs unitaires ( $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_z$ ), sous l'influence du poids du solide de densité  $\rho_S$ ,  $z$  étant aligné avec la verticale, orienté vers le haut :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} = 0 , \quad (4.56)$$

$$\frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{2}{r} \sigma_{r\theta} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial z} = 0 , \quad (4.57)$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial \theta} + \sigma_{rz} \right) = \rho g . \quad (4.58)$$

Si le solide est incompressible, alors on a de plus l'équation :

$$\epsilon_{rr} + \epsilon_{\theta\theta} + \epsilon_{zz} = 0 . \quad (4.59)$$

Enfin, nous avons la loi d'Hooke (4.18) qui relie les deux tenseurs.

Lorsque l'on a une symétrie cylindrique, la situation se simplifie beaucoup. En effet, le déplacement orthoradial est nul :  $u_\theta = 0$  et  $\mathbf{u}$  ne dépend pas de  $\theta$ , donc les tenseurs des déformations et des contraintes sont indépendants de  $\theta$  (mais  $\epsilon_{\theta\theta}$  ou  $\sigma_{\theta\theta}$  ne sont pas nuls). Enfin, on n'exerce pas de contrainte tangentielle à l'extérieur du cylindre, uniquement des contraintes normales à la surface dues à la pression, qui peuvent être sur les côtés du cylindres ou sur ses deux bases, donc  $\sigma_{rz} = 0$ . Ainsi, toutes les composantes non diagonales des deux tenseurs sont nulles.

Ces équations sont linéaires, et les conditions aux limites sont homogènes. La déformation radiale  $\epsilon_{rr}$  est alors indépendante de  $r$ . On peut donc exprimer d'après les équations (4.50, 4.52, 4.59) toutes les composantes de la déformation selon une seule variable, par exemple  $\epsilon_{zz}$  :

$$\epsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{u_r}{r} = \epsilon_{\theta\theta} = -\frac{1}{2} \epsilon_{zz} . \quad (4.60)$$

Cela signifie aussi d'après l'équation (4.56) que  $\sigma_{rr}$  est une constante de  $r$ , et peut donc être évaluée en  $r = R$  à la limite du cylindre, où la contrainte vaut  $P_{ext}(z)$ , ce qui détermine la pression interne  $P$  en fonction de  $\epsilon_{zz}$  d'après la loi d'Hooke (4.18) :

$$\sigma_{rr} = \frac{2E}{3} \epsilon_{rr} - P , \quad (4.61)$$

$$= -\frac{E}{3} \epsilon_{zz} - P , \quad (4.62)$$

$$= -P_{ext}(z) . \quad (4.63)$$

Finalement, la loi d'Hooke sur la contrainte longitudinale nous permet de nous débarrasser de la pression interne  $P$ , et d'exprimer ainsi la déformation longitudinale en fonction de toutes les contraintes :

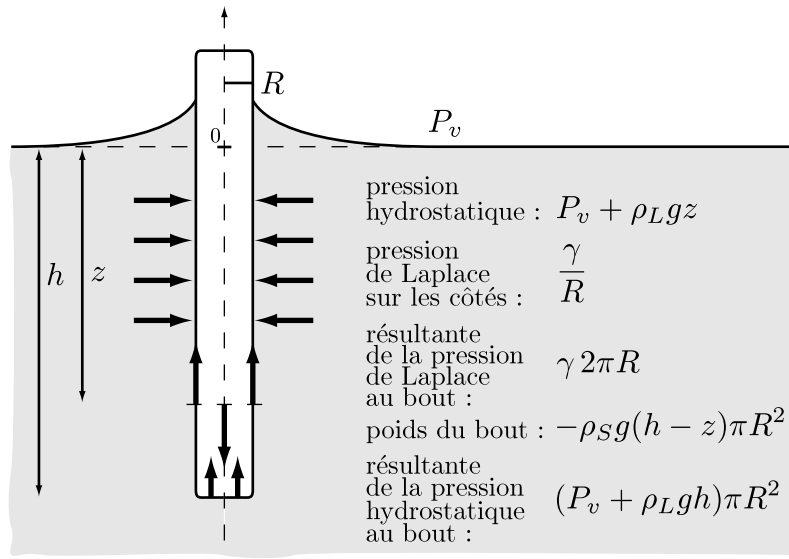
$$\sigma_{zz} = \frac{2E}{3} \epsilon_{zz} - P , \quad (4.64)$$

$$= \frac{2E}{3} \epsilon_{zz} - \left( P_{ext}(z) - \frac{E}{3} \epsilon_{zz} \right) , \quad (4.65)$$

c'est-à-dire :

$$E \epsilon_{zz} = \sigma_{zz} + P_{ext}(z) . \quad (4.66)$$

Cette déformation prend en compte à la fois le poids et les forces de pression verticales qui s'exercent au bas du cylindre, et que nous allons déterminer ci-dessous, ainsi que les forces de pression sur les côtés du cylindre.



**FIGURE 4.7** Forces agissant sur un cylindre de densité  $\rho_S$  et de rayon  $R$  immergé d'une distance  $h$  dans un liquide de densité  $\rho_L$ . Sur les côtés du cylindre s'exercent la pression hydrostatique et la pression de Laplace associée à la courbure  $1/R$  et la tension de surface  $\gamma$ . Pour déterminer la contrainte verticale à une distance  $z$ , on exprime la résultante verticale des forces qui s'appliquent au bout du cylindre, qui sont le poids, la pression hydrostatique au bas du cylindre, et la résultante de la pression de Laplace qui agit aux coins, et qui se résument à des forces selon la tangente au solide en  $z$ .

### Bilan des forces

Il nous reste donc à faire un bilan des forces externes pour déterminer  $\sigma_{zz}$  et  $P_{ext}$ . Les forces sont représentées sur la Figure 4.7. On décompte les forces de pression hydrostatique dans le liquide, auxquelles viennent s'ajouter la pression de Laplace d'origine capillaire, sans oublier le poids. On note  $P_v$  la pression dans la phase vapeur, que l'on peut considérer nulle car elle s'applique partout, autrement dit, on la soustrait dans l'état de référence. On note  $\rho_L$  et  $\rho_S$  les densités du liquide et du solide, et  $g$  l'accélération de la pesanteur.  $h$  est la profondeur de cylindre immergé, et  $z$  la distance sous la surface libre du liquide, orientée vers le haut ( $z = 0$  définit la surface libre). Enfin,  $R$  est le rayon du cylindre. Sur les côtés du cylindre, la pression  $P_{ext}$  est ainsi donnée par :

$$P_{ext} = \rho_L g z + \frac{\gamma}{R}, \quad (4.67)$$

car  $1/R$  est la courbure du cylindre sur cette interface. Ensuite, on coupe arbitrairement le cylindre à une distance  $z$  du bas (en pointillés sur la figure) pour déterminer  $\sigma_{zz}(z)$ . Les forces verticales extérieures et non dues au solide, qui agissent sur la partie sous cette limite sont le poids, la poussée hydrostatique et toujours la pression de Laplace qui s'exerce aux coins. Cette pression de Laplace s'intègre, nous l'avons vu, en une résultante totalement verticale qui vaut  $\gamma 2\pi R$ . Le poids vaut  $-\rho_S g(h - z)\pi R^2$ . Et la pression qui s'applique au bout du cylindre vaut  $\rho_L g h \pi R^2$ . On en déduit donc la force interne qui est appliquée par la partie haute du cylindre sur le bas  $\pi R^2 \sigma_{zz}$  dans le solide à la distance  $z$  de la surface libre, qui à l'équilibre doit s'opposer à la somme des forces externes qui s'appliquent au bout :

$$-\pi R^2 \sigma_{zz}(z) = \gamma 2\pi R - \rho_S g(h - z)\pi R^2 + \rho_L g h \pi R^2, \quad (4.68)$$

soit :

$$\sigma_{zz}(z) = \rho_S g(h - z) - \rho_L g h - \frac{2\gamma}{R}. \quad (4.69)$$

Finalement, l'équation (4.66) permet d'exprimer la déformation locale qui en résulte, pour  $0 < z < h$  :

$$\epsilon_{zz}(z) = \frac{(\rho_S - \rho_L)g}{E}(h - z) - \frac{\gamma}{ER} . \quad (4.70)$$

On constate donc plusieurs choses. D'une part, la pression de Laplace sur les côtés du cylindre réduit de moitié l'effet de la pression de Laplace sur le bout. Cet effet est homogène sur la déformation car ce n'est pas un effet volumique contrairement au poids. D'autre part, l'effet de la pression hydrostatique et du poids se réduisent comme on s'y attend à un effet de poussée d'Archimède. Enfin, la déformation due au poids est positive ce qui signifie que le déplacement local  $u_z$  est de plus en plus grand lorsque l'on s'éloigne du bout. Cela correspond à un étirement du cylindre. Au contraire, la déformation due à la pression de Laplace est négative, ce qui signifie que le déplacement  $u_z$  dû à la pression de Laplace est plus grand en bas du cylindre, ce qui correspond à une compression du cylindre. Cela ne permet en revanche pas de déterminer le signe de ce déplacement, il faut pour cela connaître l'état de référence et les conditions aux limites.

### Déformation visible

Cette déformation n'a de sens qu'en comparaison avec un état de référence. L'état de référence le plus simple est celui du cylindre dans l'air. Dans cet état, on prend  $\rho_L = 0$ , et  $\gamma = 0$ .  $\gamma$  a donc le sens d'une tension de surface *supplémentaire* dans la pression de Laplace, tout effet d'une pression de Laplace déjà présente, par exemple  $\gamma_{SV}$ , est donc déjaugé,  $\gamma$  mesure la *surpression* de Laplace. On obtient donc la déformation relative :

$$\epsilon_{zz}^{rel}(z) = -\frac{\rho_L g}{E}(h - z) - \frac{\gamma}{ER} . \quad (4.71)$$

La déformation relative est donc toujours négative dans le bain : les effets de la pression hydrostatique de l'eau et de la pression de Laplace sont dans le même sens, en compression. L'ordre de grandeur de la compression relative due au poids est donc  $\rho_L g h / E$ , et la compression relative due à la pression de Laplace  $\gamma / ER$ . On rappelle que pour un cylindre de rayon  $R \approx 1$  mm, une tension de surface  $\gamma_{LV} \approx 50$  mN m<sup>-1</sup> et un module d'Young d'un élastomère souple de  $E \approx 10$  kPa, nous avons trouvé une compression relative de l'ordre de  $\epsilon \approx 7 \times 10^{-3}$ . En prenant  $\rho_L \approx 10^3$  kg m<sup>-3</sup>,  $h = 1$  cm (il est de toute façon difficile d'avoir des rapports d'aspects plus grands pour un capillaire avec des élastomères aussi mous), alors la compression relative est de l'ordre de  $\epsilon \approx 10^{-2}$ . Elle est donc du même ordre de grandeur. Pour pouvoir séparer les deux effets, il faut donc augmenter  $E$ , diminuer  $R$ , et diminuer  $h$ . En pratique, nous allons prendre dans la suite  $E = 40$  kPa et  $R = 150$  µm et  $h = 6$  mm. Malheureusement nous ne pouvons pas travailler avec l'eau, mais avec l'éthanol donc la tension de surface est de l'ordre de 20 mN m<sup>-1</sup> et la densité de  $\rho_L = 0,78$  kg m<sup>-3</sup>. Cela nous donne une compression théorique due à la pression de Laplace de 4‰ et une compression théorique due à la pression hydrostatique de 1,1‰ (dans le pire des cas en  $z = 0$ , c'est-à-dire en haut du cylindre immergé), donc nous devrions être capable de différencier les deux effets si l'expérience est suffisamment précise.

Enfin, cette déformation correspond au déplacement relatif local suivant :

$$u_z^{rel}(z) = - \int_0^z \epsilon_{zz}^{rel}(z) dz , \quad (4.72)$$

en fixant  $u_z^{rel}(0) = 0$  au niveau du bain, dirigé vers le haut (d'où le signe négatif, car  $z$  mesure en positif la distance vers le bas dans nos notations). C'est cette grandeur que nous allons mesurer localement, elle se réduit donc à :

$$u_z^{rel}(z) = \frac{1}{E} \left[ z \left( \frac{\gamma}{R} + \rho_L g h \right) - \frac{\rho_L g}{2} z^2 \right] . \quad (4.73)$$

Ce calcul complet permet donc d'explicitier les actions de la pression hydrostatique et de la pression de Laplace. Notamment, en bas du cylindre, en  $z = h$ , on s'attend à voir un déplacement total de  $h \times 4\%$  dû à

la pression de Laplace, alors que le déplacement total dû la pression hydrostatique est de  $\frac{h}{2} \times 1,1\%$ . L'effet de la pression hydrostatique est donc légèrement plus petit sur le déplacement que sur la compression pure, grâce à l'intégration.

Dans les trois cas discutés à la Figure 4.3, les résultats attendus sont les suivants. Dans le premier cas (a), on s'attend à ce que la tension de surface qui agit dans la pression de Laplace supplémentaire soit  $\gamma = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ , nous verrons donc un étirement à la place de la compression précédente, et dont l'amplitude est corrigée du facteur  $\cos \theta_Y$ . Le deuxième cas (b) correspond au calcul classique avec  $\gamma = 0$ , donc la compression est uniquement due à la pression hydrostatique. Enfin, dans le dernier cas (c),  $\gamma = \gamma_{LV}$ , le capillaire est compressé dans le solide par la pression de Laplace supplémentaire.

#### Cas d'un cylindre dont seul le bout est immergé

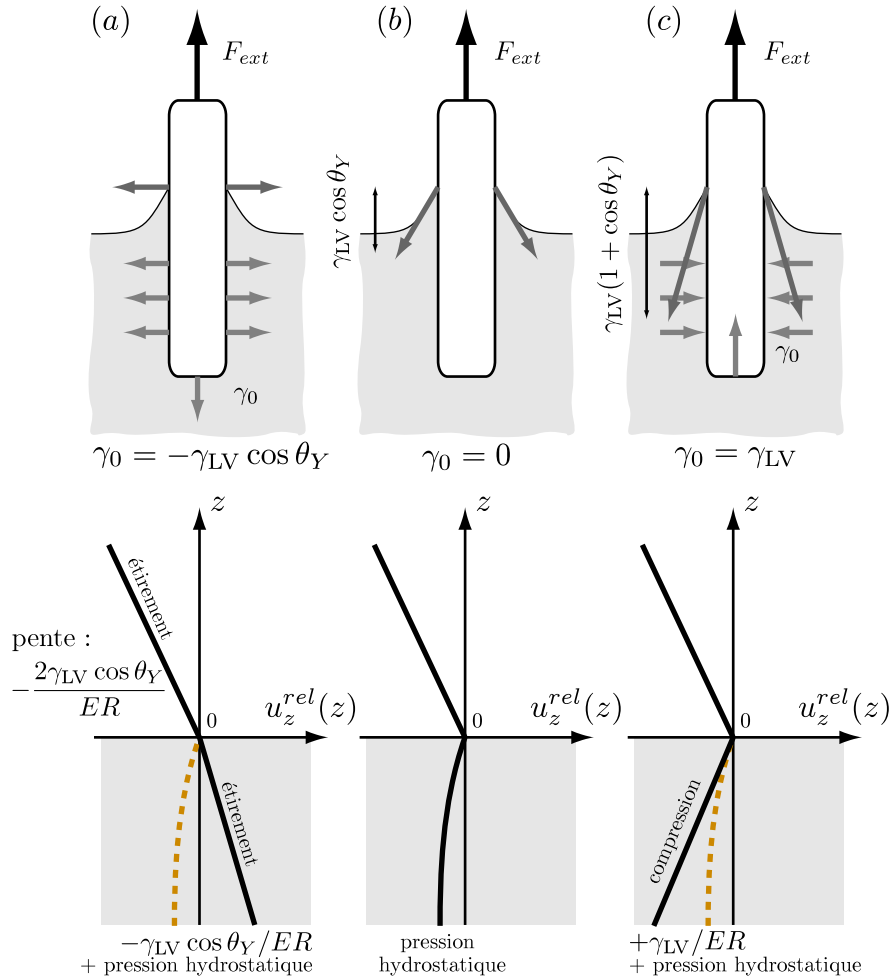
Pour finir, il est intéressant de comparer aussi le cas d'un cylindre dans l'air avec le cas d'un cylindre dont seul le bout est immergé, en regardant la compression *au dessus* de la ligne de contact. Dans ce cas, quel que soit le modèle, la force verticale totale due au liquide est  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$ , d'après le bilan énergétique. En effet, la localisation des forces n'a dans ce cas aucune influence, car  $\sigma_{zz}$  est calculé en réalisant un bilan *global* des forces qui s'exercent dans la partie basse du cylindre, cette partie comprenant maintenant toutes les forces capillaires, pas seulement les forces de pression de Laplace mais aussi les forces éventuelles aux lignes de contact, dont on sait que la force verticale résultante est  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  par unité de longueur de la ligne de contact. Ainsi, en l'absence de pression hydrostatique et de pression de Laplace autour du cylindre [ $P_{ext} = 0$  dans l'équation (4.67)], et si l'on fait en sorte que le bas du cylindre correspond au niveau du bain en  $z = 0$ , alors on refait le calcul et la déformation relative vaut :

$$\epsilon_{zz}^{rel}(z) = + \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_Y}{ER} . \quad (4.74)$$

Notons le facteur 2 car il n'y a plus de pression de Laplace sur les côtés. Le déplacement relatif s'exprime alors :

$$u_z^{rel}(z) = -z \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_Y}{ER} . \quad (4.75)$$

Cela nous permet alors de vérifier la méthode de mesure. De plus les trois cas sont facilement distinguables lorsque l'on compare la déformation dans le liquide et cette déformation : dans le cas (a), les deux courbes se prolongent presque, la pente subit une rupture de pente d'un facteur 2 à la ligne de contact mais la courbe est quasiment indifférente que l'on regarde dans l'air ou dans le liquide, dans le cas (b), le capillaire ne subit qu'une très faible compression due à la pression hydrostatique dans le liquide, alors que dans le cas (c) les deux courbes sont opposées et de pente du même ordre de grandeur, au facteur  $2 \cos \theta_Y$  entre les deux (et à l'effet du second ordre de la pression hydrostatique près). Ces trois cas sont illustrés sur la Figure 4.8.



**FIGURE 4.8** Distinction des déplacements relatifs entre les trois cas de figure de distribution des forces capillaires explicitées sur la Figure 4.3 et rappelées ici. On compare sur ces courbes le déplacement relatif d'un capillaire immergé ( $z = 0$  à la ligne de contact) par rapport à l'état de repos dans l'air. Dans le cas (a) est explicité le modèle « liquide » : le capillaire est étiré dans les deux cas et d'un facteur identique à la pression hydrostatique près (en jaune en pointillés) qui s'ajoute à la courbe dans le liquide. Dans le cas (b) est explicité le modèle classique : le capillaire est étiré dans l'air, et dans le liquide il subit une compression uniquement due à la pression hydrostatique. Dans le cas (c) est explicité le modèle « DFT » : lorsque le capillaire est immergé il est plus comprimé que l'effet de la pression hydrostatique, et la pente est approximativement l'opposé de la pente de l'étirement lorsque seul le bout est immergé dans le liquide, au facteur  $\cos \theta_Y$  près et à la pression hydrostatique près.



### 4.2.2 Dispositif expérimental

Ainsi, pour pouvoir distinguer les différentes distributions décrites, nous devons comparer les déplacements relatifs de cylindres d'élastomères, des capillaires élastiques, lorsque ils sont immergés dans un liquide. Le niveau de précision doit atteindre un pour mille, ce qui nécessite beaucoup de précautions expérimentales. Le principe de l'expérience est simple : nous voulons pouvoir observer le déplacement relatif de marqueurs dans des capillaires élastiques, entre les situations où le capillaire est dans l'air, ou dans un liquide pour pouvoir mesurer la compression éventuelle de ce capillaire dans le liquide.

#### Choix de l'élastomère

Les élastomères sont couramment utilisés dans de nombreux domaines industriels impliquant des moulages : bâtiment, automobile, mais aussi dans le médical (fabrication de prothèses). L'élastomère le plus mou à notre disposition est un élastomère silicone EVF (pour élastomères vulcanisable à froid) du type poly-addition bicomposant (base et catalyseur) qui durcit à température ambiante en environ une heure. Les élastomères bicomposants se présentent en deux parties. La première partie, appelée la base, est un fluide silicone (ou polysiloxane), en général du PDMS (polydiméthylsiloxane), une chaîne silicium-oxygène linéaire sur laquelle des groupements alkyles se fixent sur les silicium.

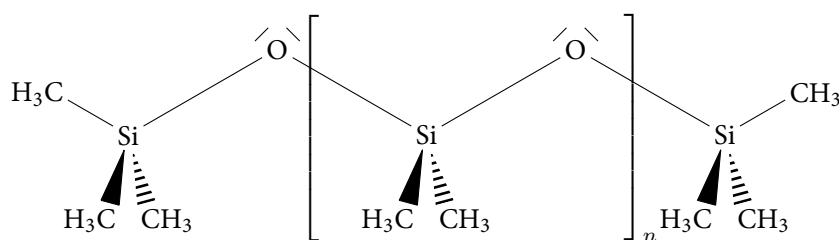


FIGURE 4.9 Représentation de Cram du PDMS (polydiméthylsiloxane).

Le PDMS contient des groupe Si—CH<sub>3</sub> (voir Figure 4.9) qui peuvent réticuler, c'est-à-dire former des ponts entre différentes chaînes, lors de l'ajout de silanols comprenant des liaisons Si—OH en présence d'un catalyseur. Les ponts formés sont d'autres ponts Si—O—Si, ce qui permet de relier les différentes chaînes de PDMS entre elles et donc de durcir le fluide. On parle de vulcanisation par abus de langage pour les procédés de réticulation, car le soufre n'intervient pas dans cette réaction. La deuxième partie, appelée réticulant, ou catalyseur par abus, contient donc ces silanols ainsi que des catalyseurs et d'autres additifs. Lorsque l'on mélange, en général en quantités égales, ces deux composants, la réaction de réticulation s'opère à température ambiante, et le fluide durcit par réticulation. La vulcanisation dite à froid ne nécessite en effet pas de chauffage pour catalyser la réaction.

Nous avons utilisé du *RTV EC00 Translucide* fourni par ESPRIT COMPOSITE. RTV signifie *Room Temperature Vulcanization*, c'est-à-dire EVF en français. Le numéro (00) indique la dureté du matériau ainsi formé par un mélange de quantités égales de la base et du catalyseur, dans l'échelle de dureté Shore A, définie par les normes ISO 868 et 7619, et qui a été développée dans le but de réaliser des mesures hors laboratoire avec des *duromètres* portables. Cet élastomère est donc le plus mou (Shore 00) de la gamme des EVF bicomposants. La dureté peut légèrement varier si l'on n'ajoute que 25% de réticulant, mais dans une gamme très faible. D'autres duretés peuvent être obtenues mais il faut changer la formulation base/réticulant. Enfin, le fait qu'il soit translucide est très utile car nous voulons pouvoir observer des marqueurs à l'intérieur de celui-ci.

### Marqueurs

Pour suivre le déplacement relatif local du capillaire sous compression ou étirement, nous souhaitons visualiser des marqueurs. Les marqueurs utilisés sont des billes de polystyrène de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre (*Dynoseeds TS 20*), fournies par MICROBEADS. Ils se présentent sous la forme d'une poudre blanche et se mélangent très facilement à l'élastomère non encore réticulé.

### Conception des capillaires

Pour créer l'élastomère, nous prélevons 10 mL de base de l'élastomère. À ces 10 mL sont ajoutés une pincée de poudre de billes, et le tout est homogénéisé. Une « pincée » est suffisante pour que la densité de billes dans le champ des images que nous réalisons par la suite soit suffisante et que la détection soit efficace, mais pas excessive pour que la rhéologie de l'élastomère ne soit pas modifiée sensiblement. On rajoute ensuite 10 mL de réticulant, et on mélange le tout fortement. On attend 2 minutes le temps que les bulles créées lors de l'homogénéisation s'échappent, ce qui est en général suffisant pour que le mélange soit homogène. On peut aussi passer l'échantillon à la centrifugeuse, sans aller trop vite pour éviter la démixion des billes du mélange. Une partie de ce mélange est prélevée pour être insérée dans un rhéomètre (voir ci-dessous). Pour former les capillaires, nous aspirons le liquide non encore réticulé dans un capillaire de diamètre contrôlé et le laissons catalyser dans le capillaire.

Les capillaires sont des capillaires de verre de 150  $\mu\text{m}$  de rayon. Nous avons utilisé des *Ringcaps* 5  $\mu\text{L}$  de HIRSCHMANN LABORGERATE, fournis par FISHER SCIENTIFIC. La pâte est alors aspirée dans ces tubes avec une seringue. L'élastomère réticule suffisamment en 10 minutes de sorte que typiquement on ne peut pas mouler plus de cinq capillaires à la fois. Au bout de quelques heures, on peut ensuite retirer l'élastomère réticulé du capillaire en verre. Pour cela, on coupe avec un diamant une longueur de quelques centimètres de capillaire. On fendille légèrement ce capillaire au milieu avec le même diamant, sans couper l'élastomère. Les deux parties du capillaire en verre sont alors séparées doucement l'une de l'autre dans de l'éthanol, l'élastomère s'étire assez fortement et glisse d'une des deux parties du capillaire en verre. L'élastomère reste inévitablement accroché à l'un des deux bouts, et on obtient ainsi des capillaires élastiques d'une longueur comprise 5 mm et 3 cm accrochés à une partie en verre, ce qui sera utile pour fixer les capillaires. Les capillaires ainsi obtenus sont très mous, et hors de l'éthanol qui mouille fortement l'élastomère, ils ont tendance à se coller et s'enrouler sur eux-même à la moindre vibration. Leur manipulation est donc délicate.

### Rhéologie

Lors de la conception des capillaires, un prélèvement de quelques millilitres de pâte est introduit dans un rhéomètre pour effectuer des mesures du coefficient d'Young de l'élastomère. Le rhéomètre utilisé est un RS100 de HAAKE. Nous souhaitons effectuer des mesures en cisaillement pour mesurer les coefficients  $G'$  et  $G''$  de l'élastomère. Nous pouvons alors utiliser une géométrie plan-plan avec un plateau tournant de  $R_p = 10$  mm de rayon et un interstice de  $e = 500$   $\mu\text{m}$ . On réalise ainsi des oscillations à contrainte imposée, c'est-à-dire que le rhéomètre fait osciller le plateau tournant avec un couple sinusoïdal d'amplitude fixe, et de fréquence variable. Le choix de l'amplitude de la contrainte résulte de deux effets contradictoires. D'une part, elle doit être suffisamment petite pour que l'élasticité du matériau reste linéaire. Notamment, si l'on souhaite mesurer des modules d'Young de l'ordre de  $10^4$  Pa, alors une faible déformation de l'ordre de 1 à 10 % est obtenue avec des contraintes de l'ordre de 100 à 1000 Pa. D'autre part, elle doit être suffisamment grande pour que l'amplitude de la déformation obtenue soit mesurable. La déformation est directement reliée à l'angle  $\alpha$  de déplacement du plateau tournant dans cette géométrie par  $\epsilon = R_p \alpha / e$ . Donc dans le régime linéaire, pour  $\epsilon = 10^{-2} - 10^{-1}$ , on s'attend à mesurer des angles  $\alpha$  de  $5 \times 10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-3}$  rad, or la résolution de l'appareil est de  $6 \times 10^{-6}$  rad, ce qui est amplement suffisant. Nous choisissons de nous placer à  $\sigma = 500$  Pa. D'autres tests ont été effectués à 1000 Pa et 2000 Pa et les résultats sont identiques. Enfin, le rhéomètre impose la contrainte en imposant en réalité un couple  $M$ . La contrainte est donnée par un facteur géométrique :  $\sigma = 2M / \pi R_p^3$ .

Le rhéomètre mesure en fonction de la fréquence  $f$  l'amplitude de la déformation angulaire  $\alpha$  et le déphasage  $\delta$  entre contrainte et déformation, et en déduit les modules de cisaillement et de pertes de la façon suivante :

$$G' = \frac{2e}{\pi R_p^4} \frac{M}{\alpha(f)} \cos \delta(f) , \quad (4.76)$$

$$G'' = \frac{2e}{\pi R_p^4} \frac{M}{\alpha(f)} \sin \delta(f) . \quad (4.77)$$

Les erreurs qui peuvent venir entacher ces mesures sont les suivantes. Tout d'abord, la géométrie n'est pas contrôlée au micron près, il y a 0,1 % d'erreur indiquée par le constructeur sur le paramètre  $R_p/e$ . De la même façon, la contrainte est imposée à 0,4 % près, que ce soit à cause de la géométrie ou de la précision du couple  $M$  imposé. De plus nous l'avons vu, la mesure de  $\alpha$  est précise à  $\Delta\alpha = 6 \times 10^{-6}$  rad, soit en pratique à 0,5 % de précision. Ensuite, la mesure du déphasage résulte, selon la notice, de la détection du maximum (ce serait beaucoup plus précis par détection synchrone). L'erreur sur le déphasage est donnée par  $\Delta\delta = 2\pi f \Delta t$ , où  $\Delta t$  est l'incertitude temporelle sur cette détection, qui dépend donc principalement de l'amplitude du signal et de l'incertitude de sa détection, si la fréquence d'échantillonnage est suffisante. Elle est alors donnée au voisinage d'un maximum par  $\Delta t = \sqrt{2\Delta\alpha/\alpha}/2\pi f$ , ce qui nous donne  $\Delta\delta = \sqrt{2\Delta\alpha/\alpha} \approx 0,1$  rad  $\approx 5^\circ$ . Pour  $G' \approx 10^4$  Pa,  $G''$  est donc dans le bruit jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $10^3$  Pa. Enfin, chaque point de mesure résulte de la moyenne sur trois cycles pour une fréquence donnée, ce qui réduit l'imprécision des mesures de  $\alpha$  et  $\delta$  d'un facteur  $1,32/\sqrt{3} \approx 0,8$ , où 1,32 correspond au coefficient de Student pour 3 mesures [68], mais ce facteur n'a finalement que peu d'influence.

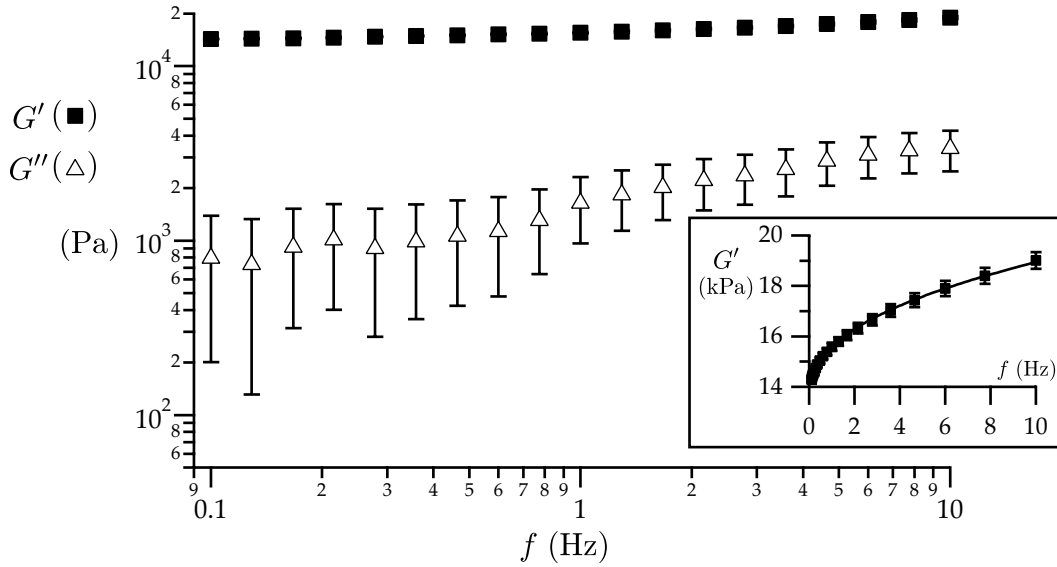
En outre, il reste les erreurs systématiques, et la plus grosse incertitude provient comme d'habitude de l'expérimentateur. En effet, pour préparer l'échantillon, on introduit la pâte en train de réticuler dans le rhéomètre, puis on baisse immédiatement le plateau tournant jusqu'à atteindre la hauteur de travail  $e$ . Ensuite, on attend la réticulation complète, et on découpe le surplus d'élastomère autour du plateau tournant, de sorte que la géométrie de l'élastomère soit bien celle d'un cylindre de rayon  $R_p$  en cisaillement. Or cette découpe n'est pas très précise : si un peu d'élastomère dépasse du plateau, la déformation sera moins grande à contrainte imposée. Cela équivaut au premier ordre à définir un rayon effectif du plateau tournant. Par exemple si l'on rate  $\Delta R = 1$  mm d'élastomère sur 10 % du périmètre (ce qui est assez vite venu), le rayon effectif du plateau est augmenté relativement de  $\Delta R/10R_p \approx 10^{-2}$ , soit une erreur de 1 %. L'erreur se propage à la mesure de  $G'$  et  $G''$  qui sont donc surestimés de 4 % (en effet à moment fixe,  $G' \sim R_p^{-4}$ ). Le facteur d'erreur par excès est finalement assez difficile à estimer malgré le raisonnement que nous venons de faire, nous retiendrons une erreur systématique par excès de l'ordre du pour-cent en soignant la découpe.

Les données de la rhéologie du matériau sont représentées sur la Figure 4.10. Nous pouvons observer que le comportement de l'élastomère est celui attendu :  $G'$  est relativement constant sur la gamme 0,1–10 Hz, et on n'atteint pas encore le régime de déroulement des chaînes. De plus  $G''$  est très petit devant  $G'$  ce qui indique aussi que le comportement de l'élastomère est réversible aux faibles déformations. Nous avons aussi vérifié la dépendance avec le vieillissement de l'élastomère, et elle est quasi inexistante sur 36 heures.

Nous avons ajusté les données du module de cisaillement par la loi suivante :

$$G'(f) = G^0 \left[ 1 + \left( \frac{f}{f_0} \right)^x \right] , \quad (4.78)$$

Cette loi décrit très bien les données expérimentales avec un coefficient  $x \approx 0,41 \pm 0,05$  (voir l'insert de la Figure 4.10), et une fréquence  $f_0 \approx 90$  Hz. Finalement, c'est le coefficient  $G^0$  qui nous intéresse puisqu'il décrit l'élasticité statique du matériau. L'ajustement nous donne  $G^0 = 13\,490 \pm 250$  Pa où ici l'incertitude provient de toutes les incertitudes aléatoires résumées plus haut, qui représentent donc au final 1,8 % de la mesure. L'erreur systématique de 1 % est donc à rajouter quadratiquement à cette erreur aléatoire, et on mesure au final le module d'Young à environ 2 % près avec cette méthode. Si l'élastomère est incompressible, le module d'Young mesuré en cisaillement est alors donné par  $E = 3G^0$  (4.22), et vaut donc :



**FIGURE 4.10** Modules de cisaillement  $G'$  et de pertes  $G''$  de l'élastomère utilisé en fonction de la fréquence, mesuré trois heures après le moulage. Les échelles sont logarithmiques. En insert est représenté le détail de l'évolution de  $G'$  en échelle linéaire. Un ajustement par une loi de puissance et une constante est réalisée pour extrapoler la valeur à fréquence nulle. On observe que l'élastomère possède un bon comportement élastique car  $G'$  est constant pour ces basses fréquences et que  $G'' \ll G'$ .

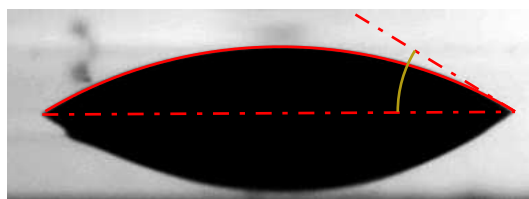
$$E = 40,5 \pm 0,8 \text{ kPa} . \quad (4.79)$$

### Choix du liquide

Le choix du liquide est délicat pour plusieurs raisons. D'une part, il faut que le capillaire élastique soit stable lorsqu'il est immergé dans le liquide. Il y a donc deux critères à respecter. La densité du liquide doit être inférieure à la densité du solide, mesurée à  $d = 1,022 \pm 0,005$ . De plus, le liquide doit être en mouillage partiel sur le solide, sinon il reste en surface du liquide. Enfin, de nombreux liquides font gonfler les élastomères [164]. Une étude sur le PDMS réticulé [165] a montré que l'éthanol, l'acétone ou le méthanol font gonfler le PDMS dans un rapport en volume de 2 à 6 %. Seuls l'eau, le glycérol et le DMSO (diméthylsulfoxyde) ne le font pas gonfler à une précision de l'ordre du pour-cent. Nous avons essayé d'utiliser un mélange eau-DMSO à 10 % de sorte que la densité soit inférieure à 1,022 (la densité du DMSO est de 1,1), mais l'angle de contact de ce solvant sur l'élastomère est autour de  $90^\circ$  avec beaucoup d'hystérésis (en reculée  $\theta_R = 75^\circ$  et en avancée  $\theta_A = 109^\circ$ ) donc la manipulation du capillaire dans le liquide est difficile : il a tendance à se courber très facilement et à rester à la surface. De la même façon avec l'eau pure, les angles de contact sont de  $\theta_R = 77^\circ$  et  $\theta_A = 113^\circ$ . Nous étudierons dans la suite à la section 4.3 cet effet. Nous nous sommes rabattus sur l'éthanol dont l'angle de contact est en avancée  $\theta_R = 31^\circ$  et en reculée  $\theta_A = 60^\circ$ , comme on peut le voir sur la Figure 4.11. L'éthanol utilisé est de l'éthanol à 96 % en volume fourni par SIGMA-ALDRICH.

La façon d'éviter le gonflement est de manipuler rapidement : les capillaires restent moins de 2 minutes dans le solvant avant de prendre une image. Quoiqu'il en soit le gonflement a un effet équivalent à un étirement sur le capillaire élastique, ce que nous pouvons discriminer dans la suite.

La densité de l'éthanol a été mesurée à la température  $T = 23,4^\circ\text{C}$  à  $d_L = 0,806 \pm 0,001$  (indiquée entre 0,805 et 0,812 par le fournisseur) grâce à un pycnomètre à capillaire qui permet de comparer des volumes de liquides identiques, et donc de mesurer  $d_L = \rho_L / \rho_{\text{eau}}$  par rapport à de l'eau (MilliQ à  $18,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). La masse volumique de l'eau est tabulée à cette température à  $\rho_L = 996,4 \text{ kg m}^{-3}$  [166], ce qui nous donne une masse volumique pour l'éthanol de :



$$\theta_R = 31,1^\circ \pm 1^\circ$$

**FIGURE 4.11** Petite goutte d'éthanol posées sur l'élastomère. Dans ce cas, la goutte vient d'être aspirée par une seringue, et permet de mesurer l'angle de reculée  $\theta_R$ , une minute après l'aspiration. La mesure est réalisée en effectuant une détection du contour (selon les méthodes décrites à l'annexe C) puis un ajustement du contour par une calotte sphérique. Les positions des lignes de contact sont détectées en utilisant la réflexion du substrat. Ici on ne peut pas utiliser l'ajustement du profil de la réflexion par une calotte sphérique car le substrat n'est pas très plan donc la réflexion est déformée. Seule une région proche de la ligne de contact est utilisée. L'indétermination des angles est estimée sur quelques mesures et rend compte de la difficulté d'obtenir un angle d'avancée ou de reculée proprement, car la détection est en comparaison assez précise.

$$\rho_L = 803 \pm 1 \text{ kg m}^{-3} . \quad (4.80)$$

Par la suite, nous allons prendre une incertitude sur cette valeur un peu plus grande de  $5 \text{ kg m}^{-3}$  car la température lors des expériences peut varier de un degré, ce qui mène à des variations de l'ordre du pour-mille, ainsi que pour prendre en compte la non-pureté de l'eau et de l'alcool.

Enfin, la tension de surface de l'éthanol a été mesurée grâce au tensiomètre *Krüss MK100* que nous avons déjà mentionné à la [section 2.2](#), toujours pour  $T = 23,4^\circ\text{C}$  à la valeur suivante :

$$\gamma_{LV} = 22,8 \pm 0,1 \text{ mN m}^{-1} . \quad (4.81)$$

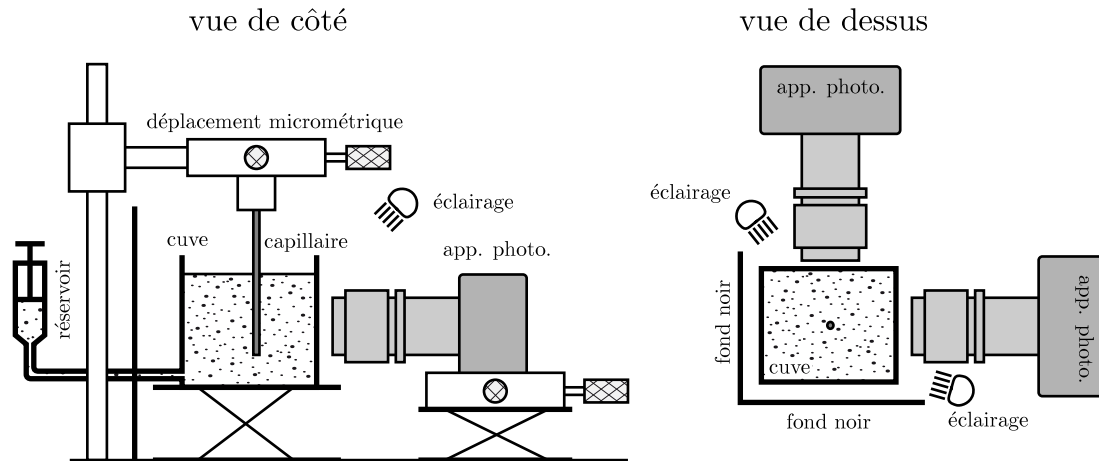
### Dispositif

Pour observer un capillaire élastique de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre, nous devons monter un système d'imagerie qui permette un fort grossissement. Il s'agit de mesurer un déplacement relatif de l'ordre du pour-mille sur un capillaire de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre et possédant des marqueurs d'une taille de  $20 \mu\text{m}$ . Pour observer cet effet, nous utilisons un appareil photographique avec une longue focale pour atteindre le grossissement nécessaire. Toutefois, il est nécessaire d'avoir aussi un grand champ pour pouvoir observer l'effet de compression sur la plus grande taille possible. Sur un capteur de 4000 pixels de haut, une compression de 4‰ correspond en effet à un déplacement relatif de 16 pixels entre les deux bouts de l'image.

De plus, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes de courbures : le capillaire n'est jamais complètement droit. Or la moindre courbure ou angle du capillaire peut en projection sur l'image s'apparenter à une compression : un angle de  $2^\circ$  correspond à une compression apparente de 1‰. Pour intégrer ces effets, nous utilisons donc deux appareils photographiques croisés, pour pouvoir reconstruire la forme du fil en trois dimensions.

Ensuite, nous devons faire une image à travers une interface liquide dans un cas, et à travers l'air dans l'autre. Ce changement de configuration modifie la longueur optique et donc la distance de mise au point. Nous devons donc bouger les appareils photographiques pour refaire la mise au point, ce qui peut changer le coefficient de grandissement, et s'apparenter aussi à un étirement ou une compression. Nous devons donc absolument réaliser une calibration complète du dispositif de grandissement. Or cette calibration précise n'est possible que si la position des appareils photographiques est connue avec la plus grande précision. Ils sont donc tous les deux montés sur des platines micrométriques dans les trois directions.

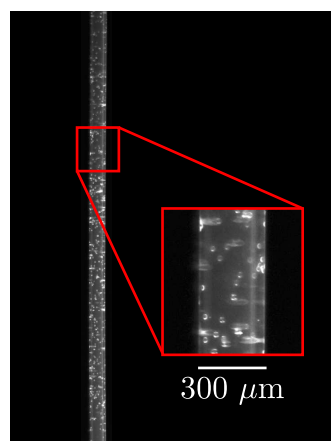
Enfin, le capillaire est lui aussi monté sur platine micrométrique, car la calibration des appareils photographiques une fois réalisée ne permet plus de les bouger, c'est donc le capillaire que l'on amène dans le champ des appareils photographiques. D'autre part, les deux appareils photographiques sont réglés de sorte que leurs axes optiques se croisent. De plus, à cause de l'encombrement des objectifs, ils ne peuvent pas être à équidistance du capillaire, ils possèdent donc deux facteurs de grandissement différents, ce qui n'a au final pas d'influence car la détection des marqueurs se fait sur un appareil photographique, et l'autre sert à déterminer la position dans l'espace du capillaire.



**FIGURE 4.12** Dispositif expérimental pour la mesure de la compression d'un capillaire. Le dispositif comprend deux appareils photographiques croisés, montés sur des platines de déplacement micrométriques. Le capillaire est dans une cuve, et son déplacement est lui aussi réalisé par des platines micrométriques. Le liquide dans la cuve est monté et descendu grâce à un pousse-seringue.

Nous avons utilisé deux appareils photographiques de la marque NIKON : un D300 et un D300S qui possèdent des capteurs très sensibles (CMOS) d'une taille de l'ordre de 3000 par 4000 pixels sur une surface de  $23,6 \times 15,8$  mm. Les objectifs choisis sont des objectifs dits « macro » c'est-à-dire ne possédant pas d'aberration géométrique à faible distance de mise au point de la marque NIKKOR et de focale 60 mm. Pour atteindre un fort grossissement, les deux objectifs sont équipés de bagues « allonge », qui permettent d'ajouter 68 mm à la focale, ce qui modifie aussi les distances de mise au point puisque le *ponctum proximum* passe de 185 mm à 25 mm de la lentille externe et que le *ponctum remotum* de l'infini à 65 mm. Nous avons fait en sorte que l'objet soit toujours au *ponctum proximum* donc les réglages de mise au point de l'objectif sont toujours fixes. Enfin, pour limiter les problèmes de mise au point et d'aberrations géométriques, nous fermons au maximum les diaphragmes, en général à  $f/57$  pour l'appareil photographique principal, soit une ouverture de 1 mm.

Pour finir, l'éclairage n'est pas évident. D'une part, il doit être assez puissant car nous fermons les diaphragmes, et voulons éviter de pousser trop le gain numérique du capteur pour ne pas avoir trop de bruit ou d'avoir des temps d'exposition trop grands, supérieurs à  $1/10^6$  de seconde pour éviter des flous de bougé. Grâce à la bonne sensibilité des capteurs, nous pouvons tout de même nous mettre à 1600 ISO sans problèmes, et nous enregistrons les données brutes du capteur sur 16 bits (détails à l'annexe C). D'autre part, nous ne pouvons pas faire un éclairage ponctuel car il pourrait se réfléchir ou être réfracté par les marqueurs ou le capillaire. L'éclairage est donc diffus. Un éclairage sur les côtés est de la même façon difficile avec deux appareils photographiques et une réfraction ou réflexion parasite pourrait être visible sur toute la longueur du capillaire cylindrique, ce qui enlèverait 10 à 20 % de surface utile d'image, là où sont les marqueurs. Nous éclairons donc par réflexion sur des surfaces blanches sous la cuve, ainsi qu'au dessus du capillaire et le fond des deux images est noir. Une image typique d'un capillaire est présentée sur la Figure 4.13. Grâce à ce dispositif, nous avons réussi à atteindre une échelle de l'ordre de  $2 \mu\text{m pixel}^{-1}$ , complètement calibrée dans les trois directions de l'espace, comme nous allons l'expliquer ci-dessous.

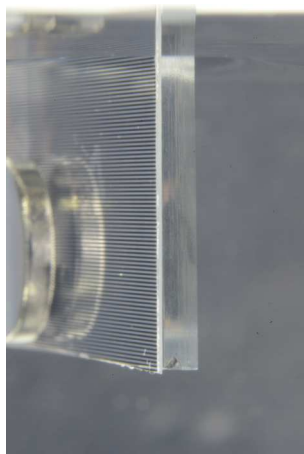


**FIGURE 4.13** Image typique d'un capillaire sous son propre poids. Les marqueurs sont visibles, ce sont les tâches qui parcourent le capillaire. Ils présentent chacun deux tâches blanches dues à l'éclairage par le haut et par le bas comme on peut le voir sur le grossissement. On peut aussi remarquer des effets optiques de déformations des marqueurs à travers le capillaire cylindrique : certains sont aplatis horizontalement.

### 4.2.3 Mesure de la déformation

#### Calibration

La calibration, cruciale pour la mesure que nous souhaitons faire, est réalisée selon la procédure suivante. Tout d'abord, nous devons avoir une mire précise. Pour plus de précisions, nous choisissons de travailler avec une mire possédant une échelle de la même taille que les objets que nous voulons mesurer qui font  $20\ \mu\text{m}$ . Nous avons donc fait imprimer sur un plastique transparent des bandes noires de  $60\ \mu\text{m}$  de large, avec une périodicité de  $120\ \mu\text{m}$ , les bandes noires s'alternent donc avec des bandes transparentes tous les  $60\ \mu\text{m}$ . Ces mires ont été imprimées par LASER TECHNOLOGIES qui effectue du phototraçage laser pour fabriquer des masques de microfabrication à une résolution de 12 000 dpi soit une résolution d'un « point » tous les  $2,1\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond à un pixel de résolution optique pour notre dispositif d'imagerie. Ces mires sont ensuite fixées sur une lame de microscope, elle-même fixée à la place du dispositif qui reçoit les capillaires élastiques. On peut donc déplacer les mires dans le champ grâce aux platines de déplacement micrométriques qui contrôlent le capillaire élastique. Sur la Figure 4.14, nous pouvons apercevoir le dispositif.



**FIGURE 4.14** Le dispositif de calibration est plongé dans un bain d'éthanol. La mire possède des traits noirs de  $60\ \mu\text{m}$  de large et est fixée sur une lame de verre grâce à un aimant (que l'on aperçoit au fond de l'image et qui fait  $5\ \text{mm}$  de diamètre). La profondeur de champ est de plusieurs millimètres, de sorte que l'on aperçoit l'effet de profondeur sur l'échelle de la mire ici lorsqu'elle est positionnée à  $45^\circ$  face à l'appareil photographique.

Dans un premier temps, nous positionnons la mire face à l'un des deux appareils photographiques, l'autre la voit donc par la tranche [voir la Figure 4.15(a)]. On déplace alors la mire selon l'axe optique de l'appareil qui lui fait face avec un pas de l'ordre de  $100\ \mu\text{m}$ , et on enregistre les images sur les deux appareils. Lorsque la mire est proche de l'appareil qui lui fait face, elle possède donc une échelle apparente plus grande que lorsqu'elle s'en éloigne. Nous pouvons ainsi connaître le facteur de grandissement de l'appareil qui lui fait face en fonction de la position en pixels de la mire vue par la tranche sur l'autre appareil.



Nous prenons de plus soin de faire apparaître le côté de la mire sur l'appareil qui lui fait face, en son centre, comme c'est illustré sur la [Figure 4.15\(a\)](#), de sorte que le facteur de grandissement du déplacement de la mire sur le second soit déterminé par la position de ce côté sur le premier appareil. Nous tournons ensuite la mire d'un quart de tour pour qu'elle fasse face au deuxième appareil et nous effectuons la même procédure.

De ces différentes images nous devons extraire l'échelle et sa variation en fonction du déplacement de la mire. Pour effectuer ce traitement, nous notons tout d'abord un couple d'images (face, côté) à une position donnée qui détermine l'échelle de référence à une profondeur de référence. Ensuite, nous comparons le grandissement de la mire par rapport à cette image en travaillant sur une colonne de chaque image d'abscisse fixe. La colonne de référence est donc un signal carré  $f_0(x)$ , et discret puisque  $x$  représentant les pixels dans la direction verticale sur l'image de hauteur  $2L$ . Ce signal oscille entre la valeur du blanc de la mire, et la valeur du noir de la mire, et possède la pulsation  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ . De la même façon, la colonne dont on souhaite mesurer le grandissement  $s$  est un signal  $f_s(x)$  qui possède une pulsation  $k = sk_0$ . Alors, on compresse la colonne de référence d'un facteur arbitraire  $t$  pour construire un signal  $f_t(x) = f_0(tx)$  (le signal étant discret nous effectuons un rééchantillonnage linéaire). Pour  $t > 1$  le signal est compressé et possède une longueur d'onde plus petite. Ainsi, on mesure la covariance des signaux en réalisant l'opération de convolution suivante :

$$r(t) = \frac{\int_{-L}^L dx f_t(x) f_s(x)}{\left( \int_{-L}^L dx f_t(x)^2 \int_{-L}^L dx f_s(x)^2 \right)^{1/2}} . \quad (4.82)$$

Cette opération produit un sinus cardinal lorsque  $L \gg k$  et si les signaux sont parfaitement sinusoïdaux et de mêmes amplitudes :

$$r(t) = \frac{\sin((t-s)k_0L)}{(t-s)k_0L} . \quad (4.83)$$

Il y a donc un maximum lorsque  $t = s$ . Si le signal possède des harmoniques supplémentaires, le maximum baisse légèrement par rapport à un, mais il reste parfaitement détectable, et un sinus cardinal d'une amplitude plus faible reste une très bonne approximation des signaux que nous obtenons [voir [Figure 4.15\(d\)](#)]. Nous obtenons ainsi pour chaque image le coefficient de grandissement par rapport à une image de référence.

Pour chacune de ces images, nous devons aussi déterminer la position de la mire sur le second appareil. Pour cela, nous utilisons un algorithme de détection de ligne détaillé en annexe C qui détermine la position du point d'inflexion d'un signal à une précision subpixelaire. De la même façon, nous devons aussi déterminer à quelle abscisse sur le premier appareil la ligne a-t-elle été détectée puisque le déplacement en pixels sur le second appareil dépend de la profondeur à laquelle elle a été mesurée [voir [Figure 4.15\(a\)](#)].

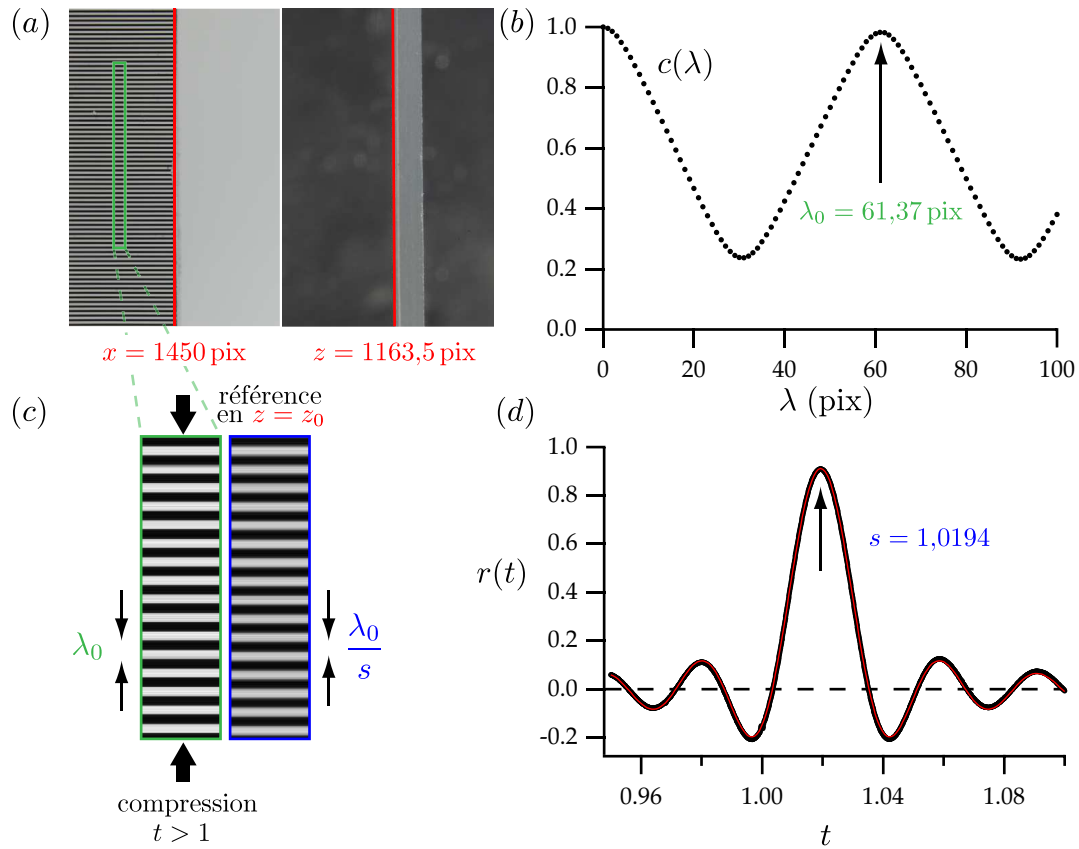
Enfin, l'échelle de l'image de référence est quant-à-elle mesurée en réalisant une auto-corrélation d'un signal de la colonne de référence  $f_0$  :

$$c(\lambda) = \frac{\int_{-L}^L dx f_0(x + \lambda) f_0(x)}{\int_{-L}^L dx f_0(x)^2} . \quad (4.84)$$

L'auto-corrélation est maximale pour  $\lambda = 0$  et vaut un. Il existe ensuite des maxima secondaires lorsque le signal possède une période  $\lambda_0$  pour les valeurs  $\lambda_0, 2\lambda_0, \dots$ . La détection du premier maximum secondaire se fait alors grâce à une approximation parabolique proche de ce maximum, et on obtient ainsi la période moyennée de ce signal sur toute la hauteur de l'image à une précision inférieure au pixel [voir [Figure 4.15\(b\)](#)].

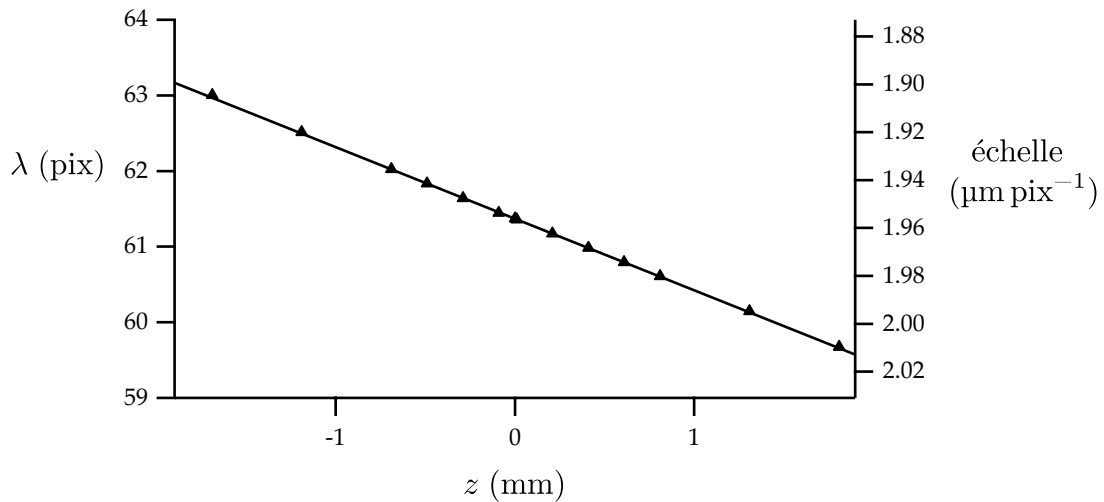
Finalement, les facteurs de grandissements en fonction de la distance de la mire ainsi que l'échelle de référence sont mesurés pour les quatre situations utiles : la mire fait face à chacun des deux appareils, dans l'air et dans l'éthanol. Sur la [Figure 4.16](#) est représentée la courbe de calibration obtenue dans l'air pour





**FIGURE 4.15** (a) Vue de face (à gauche) et de côté (à droite) de la mire. De l'image de côté nous pouvons déterminer la profondeur  $z$  à laquelle elle correspond, mesure qui dépend de la position  $x$  de la tranche sur la vue de face. Les bandes noires sur la mire possèdent une périodicité de  $120 \mu\text{m}$ . (b) Auto-corrélation  $c(\lambda)$  définie à l'équation (4.84) de la colonne verte de l'image de face en (a). Le premier maximum à  $\lambda = 61,37$  pixels (pour  $c = 0,98$ ) permet de déterminer la longueur d'onde en pixels  $\lambda_0$  de l'image de référence, qui correspondent donc à  $120 \mu\text{m}$ . (c) À gauche la colonne extraite de l'image de référence (a) à laquelle on applique un coefficient de compression  $t$ . À sa droite, la colonne d'une autre image à une profondeur  $z$  différente (ici plus proche de l'appareil qui lui fait face), et de longueur d'onde  $\lambda_0/s$ . (d) Corrélation  $r(t)$  définie à l'équation (4.82) entre les deux colonnes de (c) lorsque le coefficient de compression  $t$  varie. Le maximum de la fonction est pour  $t = s$  et le signal est très bien ajusté par un sinus cardinal (en rouge avec une amplitude 0,91) ce qui permet de déterminer la position de ce maximum avec précision.

l'appareil possédant le plus grand grossissement. Nous obtenons donc une échelle de résolution inférieure à  $2 \mu\text{m pix}^{-1}$ . De plus, on observe que l'échelle apparente de la mire varie d'environ 1 pixel par millimètre en profondeur, soit une variation attendue de 0,5 % lorsque le capillaire se déplace d'un *diamètre*, ce qui justifie la calibration précise que nous faisons. Les erreurs que nous effectuons sur cette calibration proviennent à la fois de la détection, mais elle est finalement assez précise, et aussi du fait que les appareils photographiques sont déplacés lors des manipulations. Nous rappelons en effet que les situations dans l'air et l'éthanol diffèrent car les appareils photographiques doivent être translatés en profondeur pour que la mise au point soit possible. Les positions des appareils sont enregistrées à  $20 \mu\text{m}$  près (l'ordre de grandeur de l'hystérésis de l'axe de la platine) pour que les conditions d'imagerie du capillaire soient identiques à celles de la calibration. Cet écart sur la définition de la position centrale de la cible correspond à une erreur de 0,5‰ sur l'échelle, ce qui est du même ordre de grandeur que les erreurs statistiques ( $\approx 0,5 \text{‰}$ ) sur la procédure d'analyse de la calibration, nous retenons donc une erreur de 1‰ sur la calibration. Enfin, nous rappelons aussi que l'un des appareils est plus loin de la cible que l'autre pour des raisons stériques et donc possède un grossissement moins fort, et n'est utilisé que pour observer la forme du capillaire, et non pas pour détecter les marqueurs donc sa résolution est moins importante. Ainsi, nous obtenons huit paramètres que nous allons utiliser pour mesurer les positions dans l'espace d'un capillaire : deux paramètres pour chacun des deux appareils, dans l'air et dans l'éthanol.

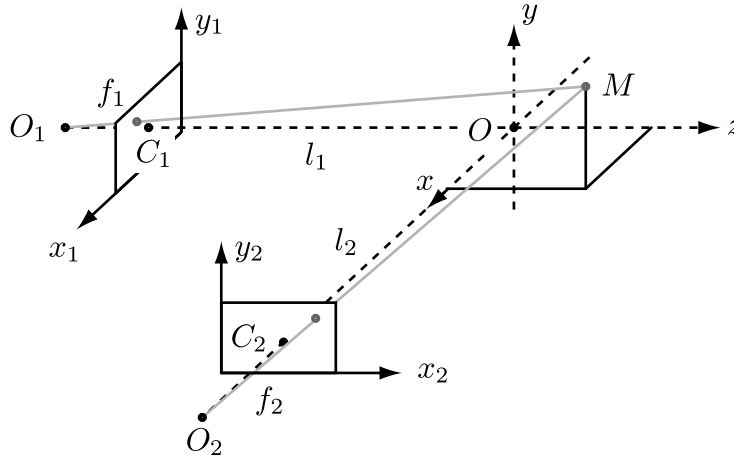


**FIGURE 4.16** Échelle de calibration en fonction de la distance en profondeur en mm d'une cible de longueur d'onde  $120 \mu\text{m}$ . Le zéro de la distance est sur ce graphe arbitrairement positionné, mais proche de l'endroit effectif où sont positionnés les capillaires par la suite. La calibration est linéaire, donc on utilise son ajustement par une droite par la suite, soit deux paramètres utiles.

### Géométrie projective

Pour simplifier la mise en place de la calibration, les appareils sont réglés de sorte que le point de focalisation d'un appareil sur son axe optique coïncide avec ce même point sur l'autre. Nous définissons donc ce point comme étant le centre  $O$  de la cible (voir Figure 4.17). Cette figure représente la projection de l'image d'un objet sur les deux capteurs des appareils photographiques. Ce modèle est celui de la géométrie projective qui suppose que tous les rayons optiques passent par un point, au niveau du diaphragme et sont projetés sur le capteur. Cette approximation est suffisante dans notre cas pour décrire la projection de l'objet sur les deux capteurs. On note alors par  $x_i$  et  $y_i$  les deux coordonnées en pixels sur chacun des capteurs  $i = 1, 2$ . Pour décrire la projection, nous avons besoin de quatre paramètres,  $l_i$  et  $f_i$  qui décrivent la distance du centre de la cible  $O$  au centre optique de chaque appareil  $O_i$  et la distance du centre du capteur  $C_i$  au centre  $O_i$  comme c'est indiqué sur la figure. L'objectif ici est de retrouver la position de la cible  $(x, y, z)$  en fonction

de  $(x_i, y_i)$ .



**FIGURE 4.17** Notations pour la géométrie projective. Le point  $M$  est repéré sur les deux écrans par  $(x_1, y_1)$  et  $(x_2, y_2)$ . Les paramètres sont  $f_1, l_1, f_2$  et  $l_2$ .

D'après la Figure 4.17, nous avons :

$$x_1 = \frac{f_1 x}{l_1 + z} \quad \text{et} \quad y_1 = \frac{f_1 y}{l_1 + z}, \quad (4.85)$$

$$x_2 = \frac{f_2 z}{l_1 - x} \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{f_2 y}{l_1 - x}. \quad (4.86)$$

Or nous avons vu que la relation entre  $x_1$  et  $z$  (et entre  $x_2$  et  $x$ ) est linéaire avec la calibration que nous venons de faire. En effet, les distances  $z$  sur lesquelles la cible bouge sont très petites devant  $l$ . On peut donc linéariser les quatre équations précédentes :

$$x_1 \approx \frac{f_1}{l_1} \left( 1 - \frac{z}{l_1} \right) x \quad \text{et} \quad y_1 \approx \frac{f_1}{l_1} \left( 1 - \frac{z}{l_1} \right) y, \quad (4.87)$$

$$x_2 \approx \frac{f_1}{l_1} \left( 1 + \frac{x}{l_1} \right) z \quad \text{et} \quad y_2 \approx \frac{f_1}{l_1} \left( 1 + \frac{x}{l_1} \right) y. \quad (4.88)$$

Lors de la calibration, nous avons donc mesuré les paramètres  $f_i/l_i$  et  $f_i/l_i^2$  de l'ordre respectivement de  $500 \text{ pix mm}^{-1}$  et de  $1 \text{ pix mm}^{-2}$ . En effet,  $(x, y, z)$  possèdent des dimensions de longueurs, donc  $l$  représente la longueur réelle entre le centre optique et la cible.  $f$  est mesuré en pixels pour pouvoir faire la conversion avec les positions en pixels  $(x_i, y_i)$  sur les capteurs. Nous avons trouvé avec la procédure précédente de calibration des longueurs  $l$  de l'ordre de 100 mm, ce qui correspond en effet à la longueur entre la cible et le capteur, et des focales  $f$  de l'ordre de  $4 \times 10^4$  pixels, soit environ 100 mm aussi.  $f$  correspond également à la focale réelle, et cela justifie l'approximation linéaire que nous avons faite ci-dessus : la projection sur les capteurs est une projection plane. Finalement, pour mesurer les positions sur la cible, on inverse le système d'équations non-linéaires (sans approximation ici) :

$$x = x_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2}{f_1 f_2 + x_1 x_2}, \quad (4.89)$$

$$y = y_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2}{f_1 f_2 + x_1 x_2}, \quad (4.90)$$

$$z = x_2 \frac{f_1 l_2 - l_1 x_1}{f_1 f_2 + x_1 x_2}. \quad (4.91)$$

Enfin, la dernière équation détermine  $y_2(y_1)$ , car la position verticale sur un des capteurs n'est pas identique à la position sur l'autre, et cette équation (implicite) est :

$$y_2 = y_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2(y_2)}{f_1 l_2 - l_1 x_1(y_1)} . \quad (4.92)$$

Ce système d'équations nous permet ainsi de déterminer la forme de la fibre neutre du capillaire.

### Fibre neutre

En effet, nous avons besoin de paramétrer les positions des marqueurs. Nous le faisons en les repérant grâce à la coordonnée curviligne le long de la fibre neutre du capillaire. Celle-ci est détectée sur l'image en réalisant un seuil des niveaux de gris de l'image, ce qui permet de détecter rapidement les deux bords du capillaire, et donc la ligne qui passe à équidistance de ces deux bords, c'est-à-dire la fibre neutre. Le paramètre de seuil n'a pas d'influence car s'il détecte les bords du capillaire trop loin ou trop près de chaque côté, le centre entre les deux bords reste au même endroit. Nous obtenons ainsi deux courbes  $x_1^N(y_1)$  et  $x_2^N(y_2)$  sur chaque capteur. Ces deux courbes permettent de reconstruire la fibre neutre dans l'espace  $x^N(y)$  et  $z^N(y)$  grâce aux quatre équations ci-dessus (4.89-4.92), et ainsi la coordonnée curviligne à une constante près :

$$s^N(y) = s_0^N + \int dy \sqrt{1 + \left(\frac{dx^N}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dz^N}{dy}\right)^2} . \quad (4.93)$$

### Détection des marqueurs

Les marqueurs sont détectés sur l'image par corrélation avec l'image type d'un marqueur. Si on note  $I(i, j)$  l'image globale du capillaire sur laquelle détecter les marqueurs et  $W(i, j)$  l'image type et centrée d'un marqueur, de dimension  $(2L + 1, 2L + 1)$  de l'ordre la taille du marqueur, on construit alors la matrice suivante :

$$C(i, j) = \sum_{-L \leq k \leq L, -L \leq l \leq L} I(i + k, j + l) W(i + k, j + l) . \quad (4.94)$$

Cette image (ou matrice) de corrélation possède des valeurs maximales lorsque l'objet à détecter est identique et à la même position que l'image type. Un algorithme permet ensuite de filtrer les maxima détectés pour trouver des marqueurs dans la région du capillaire, et à des distances raisonnables les uns des autres. Ce premier filtrage permet d'avoir un ensemble de marqueurs sur une image, positionnés au centre au pixel près des billes qui font une dizaine de pixels de diamètre.

Nous voulons suivre le déplacement d'un même marqueur entre deux situations, nous devons donc comparer les marqueurs entre deux images données. Pour cela, un premier couple de marqueurs sur les deux images est identifié manuellement, par exemple en haut de l'image, et les suivants sont détectés de façon semi-automatique : des couples de marqueurs probables sont proposés, et chacun est manuellement validé ou invalidé. Lorsque les images à comparer sont toutes les deux dans l'air, la détection est aisée car l'éclairage est identique sur les deux images. En revanche, lorsque les deux images à comparer sont dans deux milieux différents, l'éthanol et l'air, l'éclairage a changé, les indices ne sont plus les mêmes et les images à comparer sont très différentes. Il s'agit donc d'être très vigilant pour faire en sorte que les marqueurs détectés pointent bien au centre des marqueurs réels, et qu'il n'y ait pas d'effet global d'éclairage qui ferait par exemple que les marqueurs reflètent des tâches lumineuses en haut des billes en haut du capillaire, et en bas des billes en bas du capillaire, car cela mènerait à un étirement ou une compression effective des marqueurs du capillaire si l'effet est radicalement différent dans l'air et dans l'eau, de l'ordre de dix pixels, ce qui n'est pas loin de ce que nous voulons mesurer. Au final, sur les quelques 500 marqueurs présents sur l'image, on retient une cinquantaine de couples de marqueurs bien identifiés et ne présentant pas de doute sur la détection de leur position.

### Projections

Finalement, ces couples de marqueurs sont projetés perpendiculairement sur la fibre neutre, et leur position curviligne sur cette fibre est enregistrée pour les deux images. On peut observer sur la Figure 4.18 une illustration des couples de marqueurs détectés entre l'éthanol et l'eau, ainsi que leurs projections respectives sur la fibre neutre.

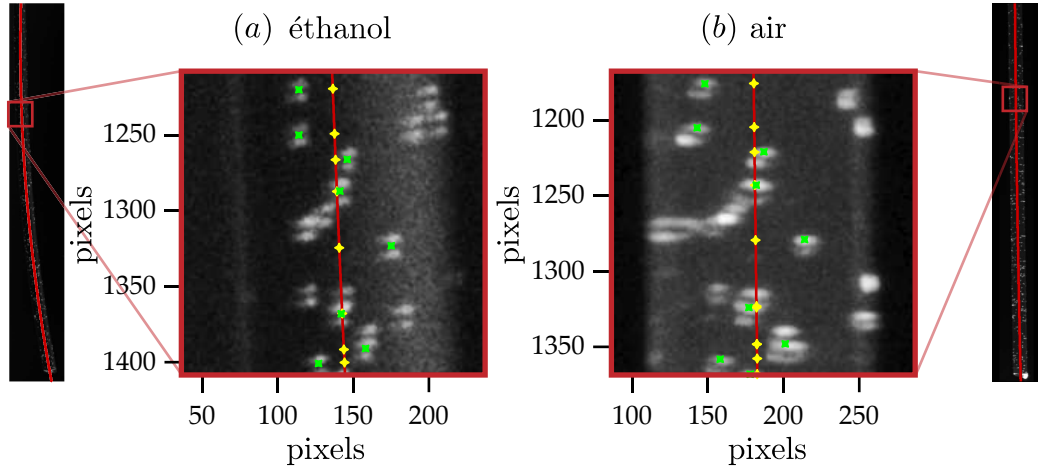


FIGURE 4.18 Détails de deux régions correspondantes d'un même capillaire dans l'éthanol (a) et dans l'air (b). Les marqueurs détectés sont en vert, et leurs projection sur la fibre neutre (en rouge) sont en jaune.

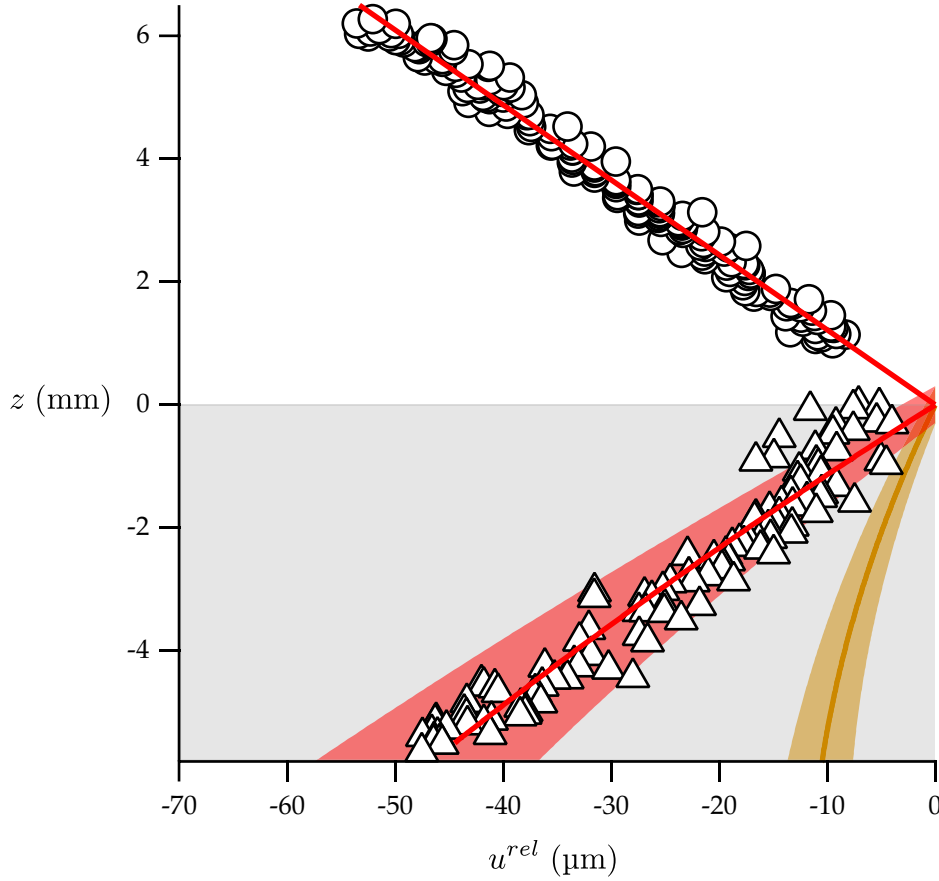
Les effets de projection n'ont une importance que lorsque la fibre neutre n'est pas droite, c'est-à-dire lorsque le capillaire est dans l'éthanol car la densité du liquide est assez proche de la densité du capillaire, et le capillaire est moins stabilisé verticalement par la gravité. Finalement, nous pouvons alors tracer le déplacement relatif longitudinal des marqueurs  $u^{rel}(s)$  entre deux images, mesuré en coordonnées curvilignes, en fonction de cette coordonnée curviligne  $s$ . Au final, les effets de courbure dans l'alcool peuvent représenter jusqu'à 10% des effets relatifs purement verticaux.

### 4.2.4 Résultats

La Figure 4.19 représente le déplacement relatif des marqueurs dans les deux situations qui nous intéressent. Tout d'abord, les cercles noirs représentent le déplacement relatif des marqueurs du capillaire lorsque son bout trempe dans l'éthanol par rapport à leurs positions lorsque le capillaire pend librement dans l'air. L'échelle verticale représente des micromètres, et la taille verticale d'un point expérimental correspond à un pixel sur les images. L'échelle horizontale représente la position sur le capillaire, en millimètres. Le zéro n'est pas représenté car nous ne pouvons pas voir la ligne de contact sur les images, cachée par le ménisque du liquide sur la cuve. La position de la courbe est donc à une constante près, et nous l'avons représentée sur la figure de sorte que son ajustement linéaire passe par zéro. Les derniers points observés sont de l'ordre de 1 mm au dessus du niveau du bain, mais cela n'a pas d'importance pour la suite. Nous observons donc un déplacement relatif des marqueurs négatif, qui indique un étirement lorsque le capillaire est tiré par le bain à cause des forces résultantes tangentielles au capillaire à la ligne de contact. Ce déplacement relatif est modélisé nous l'avons vu à l'équation (4.75) par le comportement suivant :

$$u_z^{rel}(z) = -z \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta_Y}{ER} . \quad (4.95)$$

La pente des points expérimentaux est de  $8,06 \pm 0,1 \%$  (en rouge sur la figure), où l'erreur sur cette mesure correspond à la dispersion des points en prenant un pixel de déviation sur chaque point. Cette pente correspond au facteur  $2\gamma_{LV} \cos \theta_Y / ER = 8,06 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ . Nous avons mesuré sur les images la valeur de



**FIGURE 4.19** Déplacements relatifs  $u^{rel}$  des marqueurs en fonction de leur coordonnée le long du capillaire ( $z$  augmente vers le haut du capillaire) dans les deux situations suivantes : lorsque le bout du capillaire trempe dans l'éthanol (cercles blancs  $\bigcirc$ ,  $z > 0$ ), et lorsque l'ensemble du capillaire est dans l'éthanol (triangles blancs  $\triangle$ ,  $z < 0$ ), par rapport aux capillaire libre dans l'air ( $z = 0$  représente la ligne de contact). La taille des points en largeur correspond à un pixel. Dans l'air ( $z > 0$ ), la courbe théorique est une droite de pente négative  $2\gamma_{LV} \cos \theta_Y / ER$ , qui correspond donc à un étirement du capillaire. Ici est représentée en rouge le meilleur ajustement de ces points pour une pente de  $8,06 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ . Les triangles correspondent à une compression dans l'éthanol par rapport à l'air. La courbe théorique dans le liquide (4.96) prend en compte une pression de Laplace en  $\gamma\kappa$  tout autour du cylindre et au bout du capillaire, ainsi que la pression hydrostatique. La courbe rouge est le meilleur ajustement pour un paramètre  $\gamma/ER = 6,4 \pm 1,7 \times 10^{-3}$ . L'incertitude représentée par la zone rouge est due principalement aux erreurs de calibration, de l'ordre de 15 % de la pente. En jaune est représentée la contribution de la pression hydrostatique. La compression observée dans l'éthanol est donc compatible avec l'existence d'une pression de Laplace supplémentaire à la surface du solide immergé, et donnée par la tension de surface  $\gamma = \gamma_{LV}$ .

l'angle de contact. Cette mesure est délicate, et nous mesurons un angle de  $40 \pm 15^\circ$ , soit  $\cos \theta_Y = 0,7 \pm 0,2$ . Nous avons donc une imprécision. Nous ne pouvons pas nous servir de la mesure indépendante car il existe une forte hystérésis sur ces substrats comme nous allons l'étudier à la [section 4.5](#). Ainsi, nous avons une erreur de 30 % sur la pente attendue, la détermination de l'angle d'équilibre étant le facteur limitant. Avec les valeurs expérimentales de chacun de ces paramètres mesurées indépendamment précédemment, on trouve alors  $6,4 \pm 1,9 \%$ . Enfin, l'erreur sur cette mesure ne dépend pas de la calibration pour deux raisons : d'une part, lorsque le capillaire est dans l'air ou lorsque son bout trempe, les corrections de courbures sont nulles et le capillaire n'a pas bougé de position. D'autre part lorsque l'on compare ces deux situations, les appareils photographiques n'ont pas non plus bougé, donc la correction d'échelle est identique entre ces deux configurations, la pente de la courbe ne dépend donc plus de ces échelles.

Ensuite, sur la [Figure 4.19](#) est représentée en triangles blancs la comparaison entre les positions des marqueurs du capillaire dans l'éthanol et du capillaire dans l'air, donc représentée pour des  $z$  négatifs. Le zéro de l'échelle des abscisses correspond au niveau du bain, assez bien défini car il est visible sur l'image à  $100 \mu\text{m}$  près. Nous remarquons immédiatement que l'effet est inverse : le capillaire dans l'éthanol est en *compression* par rapport à sa situation dans l'air. Nous pouvons observer toutefois sur les données expérimentales un fort effet du second ordre vers le bout du capillaire, qui est très probablement lié au gonflement de l'élastomère. Nous avons vu ce type d'effet s'amplifier lorsque le capillaire reste plus longtemps dans l'éthanol.

Le déplacement relatif est modélisé nous l'avons vu à l'équation (4.73) par le comportement suivant :

$$u_z^{rel}(z) = +z \left( \frac{\gamma}{ER} + \frac{\rho_L g h}{E} \right) - \frac{\rho_L g}{2E} z^2, \quad (4.96)$$

où  $\gamma$  représente l'intensité de la pression éventuelle de Laplace qui agit sur le bout du capillaire lorsqu'il est immergé. Nous avons donc ici deux effets qui se superposent. D'une part l'effet de la pression hydrostatique est représenté par  $\rho_L$ . Il fait intervenir  $h$ , la longueur immergée du capillaire. Cette longueur est connue avec précision car le bout du capillaire est visible sur l'image n'est pas connue avec précision, elle vaut pour l'expérience 7,8 mm. Nous effectuons alors un ajustement des points expérimentaux par la loi suivante :

$$u_z^{rel}(z) = +z \frac{\gamma}{ER} \left[ 1 + \left( h - \frac{z}{2} \right) \frac{R}{\ell_\gamma^2} \right], \quad (4.97)$$

où  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho_L g}$ . La valeur de ce paramètre a finalement assez peu d'influence sur l'ajustement pour  $\gamma$  de l'ordre de  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Et notons de la même façon que  $R$  n'est en fait pas connu avec précision car il est possible que son rayon change lorsqu'on le démoule. Ainsi, sur une image, nous le mesurons à 150 pixels à 10 pixels près, car le bord d'un capillaire n'est pas bien défini, Mais ce paramètre a de la même façon peu d'influence.

Nous trouvons finalement pour les points expérimentaux dans le liquide le paramètre  $\gamma/ER = 6,4 \pm 1,0 \times 10^{-3}$ . L'incertitude sur cette mesure provient principalement de l'erreur de la calibration différente dans l'air et dans l'eau car nous avons vu que le facteur peut introduire 1 % d'erreur, ce qui fait de l'ordre de 15 % pour des compressions de l'ordre de 8 %. Cette erreur de 15 % sur la pente est représentée par la zone rouge autour de l'ajustement. L'effet de la pression hydrostatique seule a été représentée en jaune sur la figure et a été calculée pour les facteurs de l'ajustement. La zone d'incertitude autour de cette courbe prend en compte l'incertitude sur la calibration et le fait que le zéro de l'échelle des  $z$  est défini à  $100 \mu\text{m}$  près. Ainsi un effet de compression hydrostatique représente environ 2 % de compression dans ces conditions expérimentales, et nous constatons donc qu'elle ne peut pas à elle seule expliquer la compression observée.

Finalement, nous avons mesuré  $\gamma_{LV}/ER = 5,7 \pm 1,7 \times 10^{-3}$  grâce à l'étirement dans l'air, et dont l'incertitude de 30 % provient de l'angle de contact. Ainsi, si nous faisons le rapport de ce paramètre avec le paramètre  $\gamma/ER$  pour la compression dans le liquide, nous trouvons le rapport de la tension de surface de la pression de Laplace avec la tension de surface liquide-vapeur :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{LV}} = 1,2 \pm 0,3. \quad (4.98)$$

L'incertitude de la calibration est quadratiquement ajoutée à l'erreur sur  $\cos \theta_Y$ , et nous avons au final toujours de l'ordre de 30 % d'erreur sur cette mesure. Cette tension de surface est donc compatible dans les barres d'erreurs avec le modèle de la DFT simplifiée, et prouve l'existence d'une pression de Laplace supplémentaire dans les liquides aux surfaces des solides en  $\gamma_{LV}\kappa$ . Cette expérience est donc d'autre part une preuve indirecte de l'existence d'une force tangentielle non-classique en  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  pour maintenir une cohérence avec les bilans thermodynamiques.

Dans la suite, nous allons tout d'abord étudier l'effet des forces à la ligne de contact sur le flambage du solide élastique, car nous avons vu que les forces de pression de Laplace ne peuvent pas avoir d'effet de couple dans le liquide, et se résument à des forces résultantes ponctuelles aux lignes de contact de ce point de vue. Les forces tangentielles non classiques doivent en revanche avoir un effet sur la structure du bourrelet de solide créé par le liquide sous la ligne de contact, ce que nous évoquerons à la [section 4.4](#).



### 4.3 Flambage élasto-capillaire

Une situation qui revient très régulièrement en élasticité est l'étude de l'élasticité des poutres ou des fils, et de la formation par exemple de plis. On peut observer cette situation lorsque des insectes se déplacent sur l'eau [11], malgré une densité plus grande que l'eau, grâce aux forces capillaires. Cette situation a été étudiée dans le cas du mouillage total, et notamment au seuil à partir duquel une plaque, un fil élastique ou un ensemble de fils rentre dans l'eau et perce l'interface [167, 168, 169, 170]. Nous avons vu précédemment que la distribution des forces sur un solide, si l'on ne prend pas en compte la compression, peut se ramener à l'étude des résultantes et des moments créés par des forces ponctuelles aux lignes de contact, dirigées selon l'interface liquide-vapeur. Ainsi les mécanismes qui gouvernent les déformations d'une plaque sont d'une part le moment induit par les forces capillaires normales à la plaque à la ligne de contact qui ont tendance à faire fléchir la plaque, et d'autre part les forces verticales à la plaque qui ont tendance à faire flamber la plaque. Nous étudions alors dans cette section, d'un point de vue théorique, la déformation due à l'ensemble des forces capillaires d'une plaque élastique d'épaisseur  $H$  plongée en mouillage partiel dans un liquide de même densité  $\rho$  que la plaque. Ces problèmes de flambage sont gouvernés par la longueur élasto-capillaire [169, 170, 152, 153, 171, 154, 156, 159, 157, 172] :

$$\ell_{EC} = \left( \frac{B}{\gamma} \right)^{1/2}, \quad (4.99)$$

où  $B$  est ici la rigidité de fléchissement de la plaque par unité de longueur de ligne de contact :  $B = EH^3/12$ , que nous avons rencontré à l'équation (4.34). Ici, la plaque considérée est infinie verticalement donc sa *longueur* n'a pas de sens, elle est gouvernée par une taille gravitaire :

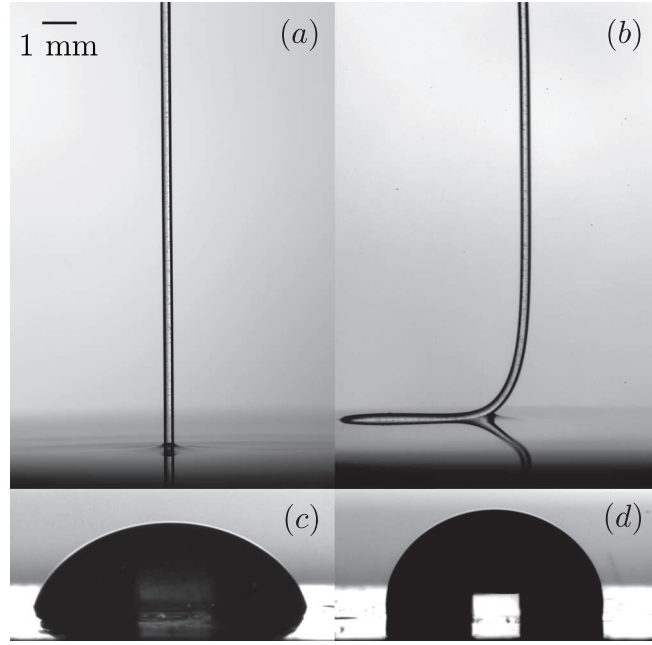
$$\ell_B = \left( \frac{B}{\rho g H} \right)^{1/3}. \quad (4.100)$$

Expérimentalement, l'instabilité de fléchissement est intervenue dans la section précédente lorsque nous avons voulu faire plonger le capillaire élastique dans le bain. Sur la Figure 4.20 est représentée notamment des essais avec des solvants eau-éthanol, et on observe que le capillaire reste à la surface du bain lorsque l'angle de contact dépasse une certaine valeur. Nous souhaitons ici déterminer la nature de cette déformation : est-elle due aux forces de pression de Laplace au bout du fil, ce qui pourrait mener à un flambage, ou aux forces normales à la ligne de contact, qui ont tendance à faire fléchir la plaque ? Ainsi, nous allons en particulier montrer que cette déformation n'est pas seulement gouvernée par le paramètre adimensionné  $\ell_{EC}/\ell_B$ , mais que l'angle de contact  $\cos \theta_e$  intervient de manière cruciale.

#### Formulation

Considérons une longue plaque fine qui pend sous l'influence de la gravité. Nous supposons que l'épaisseur  $H$  est suffisamment petite pour que l'on puisse décrire le système par l'approximation des plaques élastiques fines que nous avons vue à la sous-section 4.1.4. Le bas de la plaque est en contact avec un bain de liquide qui mouille partiellement la plaque avec un angle d'équilibre  $\theta_e$ . Le liquide possède une tension de surface  $\gamma$ . De plus, nous pouvons décrire une éventuelle hystérésis  $\Delta\theta$ , traduisant ainsi des angles d'avancée et de reculée de  $\theta_e \pm \Delta\theta/2$ . Cette hystérésis rompt la symétrie du problème, ce qui a une influence sur la nature de la transition, et ce qui est fondamentalement différent de la situation de perçage [167, 168, 169, 170]. L'objectif est de déterminer la forme de la plaque et d'identifier le seuil à partir duquel la plaque se déforme.

La stratégie du calcul est de traiter séparément la partie de la plaque hors du bain (sous-section 4.3.1) et la partie près du ménisque de liquide à la ligne de contact (sous-section 4.3.2). Par simplicité, nous supposons que la plaque et le bain possèdent la même densité, ou de façon équivalente, que le bas de la plaque



**FIGURE 4.20** (a,b) Images d'un capillaire d'élastomère, décrit à la [section 4.2](#), de diamètre  $300 \mu\text{m}$  et de densité  $1,02 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ , amené en contact avec un mélange eau/éthanol. De (a) à (b), l'angle de contact est augmenté continûment en abaissant la concentration en éthanol. La capillaire subit une déformation au dessus d'un angle critique. (c,d) Détermination indépendante de l'angle de contact en utilisant les mêmes mélanges que dans (a) et (b) et le même élastomère dans une géométrie plane. À gauche, l'angle de contact en avancée est de  $60^\circ$  avec une solution à 50% en volume d'éthanol (de tension de surface  $\gamma = 29 \text{ mN m}^{-1}$ ). À droite, l'angle d'avancée est de  $95^\circ$  pour une solution à 5% d'éthanol dans l'eau (de tension de surface  $\gamma = 55 \text{ mN m}^{-1}$ ).

est au niveau du bain loin de la ligne de contact. En pratique nous allons montrer que la taille caractéristique de déplacement de la plaque est largement supérieure à la taille capillaire du liquide. Cela signifie que nous pouvons considérer que les forces et les couples capillaires induits par le ménisque de liquide sont des conditions aux limites de la partie sèche hors du bain.

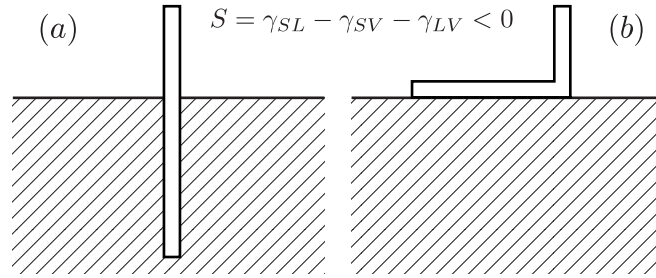
#### 4.3.1 Équation de la plaque hors du bain

La plaque est considérée comme très fine, nous pouvons donc la paramétrer comme nous l'avons déjà fait à la [section 4.1.4](#) par sa fibre neutre, définie par l'angle par rapport à la verticale  $\phi(s)$  (voir [Figure 4.22](#)). Nous utilisons la coordonnée curviligne  $s$ , où  $s = 0$  est au niveau du bain, et la courbure est alors donnée par  $\kappa = d\phi/ds$ . Notons que pour la situation décrite sur la [Figure 4.22](#), la courbure est négative,  $\phi' < 0$ . Dans les coordonnées cartésiennes, nous paramétrons par  $x = \chi(z)$ , où  $z$  est dirigé vers le haut, et où  $z = 0$  correspond aussi au niveau du bain. La relation entre les deux paramétrisations est donnée par  $d\chi/ds = \sin \phi$  et  $dz/ds = \cos \phi$ . Enfin, nous considérons que la plaque est très longue, donc sous l'effet de la gravité la conditions aux limites supérieure pour la forme de la plaque est  $\phi(\infty) = 0$ .

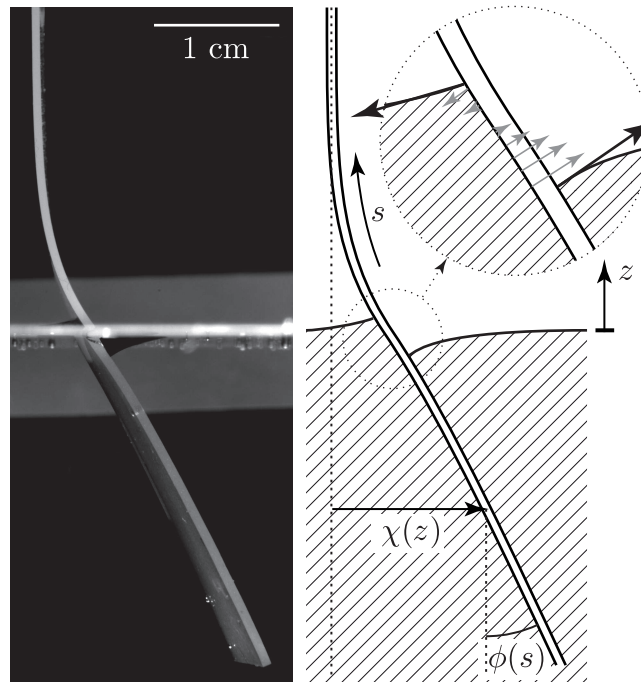
Dans la partie sèche, la forme peut être déterminée par l'équation (4.37) [173, 174] :

$$B\phi'' = F_z \sin \phi. \quad (4.101)$$

Comme à la [sous-section 4.1.4](#),  $B$  correspond à la rigidité de fléchissement de la plaque par unité de profondeur, définie à l'équation (4.34), et elle vaut  $B = EH^3/12$  on le rappelle.  $F_z$  correspond à la force verticale par unité de profondeur (et donc de longueur de ligne de contact) agissant sur une section de la plaque, et possède deux contributions dues à la gravité et aux forces capillaires à la ligne de contact, transmises dans la



**FIGURE 4.21** Énergie d'origine capillaire d'une plaque partiellement immergée, en l'absence de gravité et d'élasticité. (a) Les deux côtés de la plaque sont immergés, représentant une énergie  $2\gamma_{SL}$  par unité de longueur immergée. (b) Lorsque la plaque se fléchit vers la surface, un des côtés n'est plus mouillé alors que l'autre le reste. L'énergie associée par unité de longueur est  $\gamma_{SV} + \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$ . La différence entre (b) et (a) est égale au paramètre d'étalement  $S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} = \gamma_{LV}(\cos \theta_e - 1)$ .



**FIGURE 4.22** À gauche : photographie d'une plaque d'élastomère d'épaisseur  $H = 0,8$  mm, de module d'Young  $E = 41$  kPa et de densité  $d = 1,02$ , immergée dans l'eau (masse volumique  $\rho = 10^3$  kg m $^{-3}$  et tension de surface de l'ordre de  $\gamma = 0,05$  N m $^{-1}$ ), qui est partiellement fléchie par les forces capillaires. À droite : définitions de la coordonnée verticale  $z$  et curvilinéaire  $s$ . La déformation de la plaque est paramétrée par la déflection  $\chi(z)$  ou l'angle de local  $\phi(s)$ . La courbure caractéristique de la plaque est  $\ell_B^{-1}$ . Nous montrons qu'un tel fléchissement à un angle fini est uniquement dû à l'hystérésis de l'angle de contact. En insert : schéma de la distribution des forces à la ligne de contact dans la région du ménisque. Les forces résultantes capillaires peuvent être décrites par des forces tirant le long de l'interface liquide-vapeur avec l'amplitude  $\gamma$ , la tension de surface du liquide. De plus, la pression hydrostatique tire ou pousse le capillaire en fonction de la hauteur au-dessus du bain. L'échelle caractéristique du ménisque est  $\ell_\gamma$ .

plaque. Donc  $F_z \sin \phi$  représente l'effort tranchant exercé par la partie basse sur la partie haute de la plaque à travers une section en  $s$  de la plaque. Nous montrerons plus bas en effet que  $F_x = 0$ . Le couple élastique est relié à la courbure  $\phi'$  dans ces notations par :

$$\mathcal{M}_i = -B\phi' . \quad (4.102)$$

Ce couple interne est exercé par la partie supérieure de la plaque sur la partie inférieure en un point  $s$ .

### Forces extérieures

La force verticale due à la gravité est simplement le poids de la plaque sous  $s$ , c'est-à-dire  $\rho g H s$  par unité de profondeur de la plaque. Les forces capillaires exercées par le liquide sur la plaque peuvent être obtenues par le principe des travaux virtuels, comme indiqué sur la Figure 4.23. Considérons le côté gauche de la plaque. En déplaçant la plaque verticalement de  $dz$ , on change la position horizontale de la ligne de contact de  $dz \tan \phi(0)$ , ce qui correspond à un accroissement de l'interface liquide-vapeur à gauche de la plaque. Cet accroissement de l'interface liquide-vapeur est en revanche compensé par la réduction de la même quantité à droite de la plaque. Toutefois, l'effet est non-nul pour l'interface avec le solide. La longueur de plaque sèche est augmentée de  $dz / \cos \phi(0)$ , alors que la longueur de plaque mouillée est réduite du même montant. En supposant qu'il n'y a pas d'hystérésis, on a  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta_e$ , et les forces verticales par unité de profondeur de la plaque s'expriment de chaque côté de la plaque :

$$F_z^L = \frac{\gamma(\sin \phi(0) - \cos \theta_e)}{\cos \phi(0)} , \quad (4.103)$$

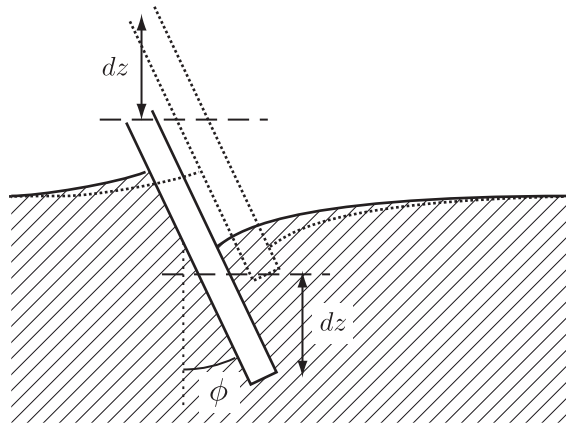
$$F_z^R = \frac{\gamma(-\sin \phi(0) - \cos \theta_e)}{\cos \phi(0)} . \quad (4.104)$$

De la même façon on peut exprimer les forces horizontales en déplaçant la plaque horizontalement d'une quantité  $dx$ . Or lors d'un déplacement horizontal, les surfaces de toutes les interfaces restent constantes. La force horizontale totale est donc nulle puisque l'énergie est constante. La force totale est donc uniquement verticale et vaut :

$$F_z = F_z^L + F_z^R = -\frac{2\gamma \cos \theta_e}{\cos \phi(0)} . \quad (4.105)$$

Ces résultats peuvent être aisément généralisés pour incorporer l'hystérésis. Pour cela, on remplace  $2 \cos \theta_e$  par  $\cos \theta_L + \cos \theta_R$  dans l'équation (4.105), où  $\theta_{L,R}$  dénotent les angles de contact à gauche et à droite de la plaque.

**FIGURE 4.23** La force résultante d'origine capillaire exercée sur la plaque peut être obtenue grâce au principe des travaux virtuels en réalisant un bilan d'énergie lors du déplacement virtuel de la plaque d'une quantité  $dz$  verticalement ou  $dx$  horizontalement.



Finalement, en introduisant l'expression des forces résultantes capillaire et gravitaire dans l'équation (4.101), on obtient :

$$B\phi'' = \left( \rho g H s + 2\gamma \frac{\cos \theta_e}{\cos \phi(0)} \right) \sin \phi . \quad (4.106)$$

### Équation adimensionnée

Nous pouvons ensuite réécrire l'équation de la plaque (4.106) de façon adimensionnée en utilisant l'échelle caractéristique d'évolution de la forme de la plaque  $\ell_B$  introduite à l'équation (4.100), qui compare l'effet de la gravité par rapport à la rigidité de la plaque. Pour l'élastomère utilisé pour la Figure 4.22, cette longueur est de l'ordre du centimètre. La coordonnée curvilinéaire adimensionnée se note  $S = s/\ell_B$ , et l'angle  $\Phi(S) = \phi(s)$ , de sorte que l'équation d'équilibre des moments (4.106) devient :

$$\Phi'' = \left( S + 2\Lambda \frac{\cos \theta_e}{\cos \phi(0)} \right) \sin \Phi, \quad (4.107)$$

où nous avons introduit le paramètre adimensionné :

$$\Lambda = \frac{\gamma \ell_B^2}{B} = \left( \frac{\ell_B}{\ell_{EC}} \right)^2, \quad (4.108)$$

qui exprime l'importance de la force verticale de tension de surface, et qui est d'ordre un sur la Figure 4.22. De façon intéressante,  $\Lambda$  peut être interprétée comme le rapport entre  $\ell_B$ , la longueur « effective » de la plaque, et la longueur capillaire  $\ell_{EC}$ . Ceci est cohérent avec le principe de l'élasto-capillarité car la tension de surface peut induire des déformations (comme le fléchissement) lorsque la plaque est plus longue que  $\ell_{EC}$  [169, 170, 156, 175, 176]. Nous allons voir plus bas que sous des conditions de mouillage partiel, il existe un autre paramètre adimensionné associé aux couples induits par les forces normales à la ligne de contact.

### Petites déformations

L'équation (4.107) peut être résolue analytiquement lorsque l'angle de déflexion est petit, c'est-à-dire lorsque  $\sin \phi \simeq \phi$ . Cette approximation est raisonnable loin du ménisque lorsque la plaque tend vers la verticale, ou au seuil de la déformation de flambage (sous-section 4.3.3). L'équation (4.107) se réécrit dans cette approximation :

$$\Phi'' = [S + 2\Lambda \cos \theta_e] \Phi, \quad (4.109)$$

dont la solution est dans notre cas :

$$\Phi(S) = \Phi_1 \text{Ai}(S + 2\Lambda \cos \theta_e), \quad (4.110)$$

où Ai est la fonction d'Airy (cf. annexe D.5). La constante d'intégration  $\Phi_1$  détermine l'amplitude de la déflexion et doit être déterminée par les conditions aux limites au niveau du ménisque. La seconde fonction d'Airy Bi(S) diverge lorsque  $S \gg 1$  et ne peut donc pas respecter la condition aux limites  $\phi(\infty) = 0$ . En utilisant le développement asymptotique de Ai pour  $S \gg 1$  donné à l'équation (D.55), on trouve alors :

$$\Phi(S) \simeq \Phi_1 \frac{e^{-\frac{2}{3}S^{3/2}}}{2\sqrt{\pi} S^{1/4}}. \quad (4.111)$$

La plaque tend alors naturellement vers la verticale, avec une taille caractéristique  $\ell_B$ , échelle par laquelle  $s$  est adimensionné :  $s = S\ell_B$ .

#### 4.3.2 La région du ménisque

La plaque hors du bain est décrite par une équation différentielle ordinaire du second ordre, et requiert donc deux conditions aux limites. Une première condition est  $\phi(\infty) = 0$ , et a été par exemple utilisée pour obtenir (4.110). La seconde condition provient des couples exercés dans la région du ménisque en  $s = 0$ .

Comme nous l'avons rappelé à l'équation (4.102), le moment interne dans la plaque est proportionnel à la courbure  $d\phi/ds$ . Il équilibre ainsi le moment externe  $\mathcal{M}_e$  appliqué au niveau du ménisque :

$$\mathcal{M}_i + \mathcal{M}_e = 0 . \quad (4.112)$$

Cette condition doit être évaluée au niveau de la position de l'une des deux lignes de contact la plus haute. Ainsi, cette condition marque la limite du domaine où l'équation (4.101) est valide, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de force normale à prendre en compte dans l'équation de la plaque. Dans ce qui suit, nous supposons que le ménisque est plus haut à gauche de la plaque, comme sur la Figure 4.22. Les positions des lignes de contact sont en  $z_L$  et  $z_R < z_L$  et sont en outre déterminées par l'équation du ménisque [démontrée au chapitre 5 à l'équation (5.25)] :

$$Z_L = \frac{z_L}{\ell_\gamma} = \pm \sqrt{2(1 - \sin(\theta_L - \phi(s_L)))} , \quad (4.113)$$

$$Z_R = \frac{z_R}{\ell_\gamma} = \pm \sqrt{2(1 - \sin(\theta_R + \phi(s_R)))} , \quad (4.114)$$

où le  $\pm$  est déterminé par le fait que soit  $\cos \theta_{L,R} > 0$  et alors  $Z_{L,R} > 0$ , soit  $\cos \theta_{L,R} < 0$  et alors  $Z_{L,R} < 0$ , et où la longueur caractéristique  $\ell_\gamma$  du ménisque du bain est donnée par :

$$\ell_\gamma = \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2} . \quad (4.115)$$

Cette longueur exprime l'équilibre entre la tension de surface et la pression hydrostatique due à la gravité qui détermine la forme du bain. Puisque  $\ell_\gamma \ll \ell_B$  comme on peut le voir sur la Figure 4.22, il est naturel d'utiliser une échelle différente pour décrire la région du ménisque pour la plaque. De la même façon, la plaque présente une courbure négligeable dans cette région, l'angle peut donc être considéré comme constant :  $\phi(s_L) = \phi(s_R) = \phi(0)$ , ce qui simplifie les équations (4.113) et (4.114) et donne de la même façon une relation simple entre les deux systèmes de coordonnées dans cette région :  $z = s \cos \phi(0)$ .

Nous allons par la suite adimensionner les longueurs dans cette région par la longueur capillo-gravitaire du liquide. Pour éviter une confusion avec la région hors du bain où nous avons noté  $S = s/\ell_B$ , nous redimensionnons uniquement la coordonnée cartésienne  $z$  et notons  $Z = z/\ell_\gamma$ . Enfin, notons que nous permettons ici explicitement une hystérésis entre les deux côtés de la plaque  $\theta_L \neq \theta_R$ .

### Forces capillaires résultantes

Nous avons vu précédemment que les forces capillaires exercées par les liquides sur les solides du point de vue des couples exercés sont équivalentes à des forces résultantes exercées aux lignes de contact et selon les interfaces liquide-vapeur (sous-section 4.1.5). En projetant alors les contributions tangentielles à la plaque (voir Figure 4.22), la force le long de la plaque (positive dans le sens des  $s$  croissants) vaut :

$$F_s = -\gamma (\cos \theta_L + \cos \theta_R) . \quad (4.116)$$

Pour  $\cos \theta_e < 0$ , c'est-à-dire un angle d'équilibre  $\theta_e > \pi/2$ , la force comprime la plaque. De façon analogue aux instabilités de flambage, cette force est donc déstabilisante, alors que pour  $\cos \theta_e > 0$  elle est stabilisante.

D'autre part, les forces normales dirigées vers la droite de la plaque se réduisent à :

$$F_n = \gamma (\sin \theta_R - \sin \theta_L) + F_p , \quad (4.117)$$

où  $F_p$  sont les forces de pression hydrostatique non équilibrées dues au fait qu'il y a du liquide seulement à gauche de la plaque au-dessus de  $z_R$  sur la Figure 4.22. En faisant l'hypothèse que  $z_L > z_R$  pour fixer les

idées, ou de façon équivalente  $\theta_L < \theta_R$  d'après les équations (4.113) et (4.114), cette pression hydrostatique s'obtient par l'intégration suivante :

$$F_p = \int_{s_R}^{s_L} ds p(s) , \quad (4.118)$$

$$= - \int_{s_R}^{s_L} ds \rho g s \cos \phi(0) , \quad (4.119)$$

$$= - \frac{1}{2} \rho g (s_L^2 - s_R^2) \cos \phi(0) , \quad (4.120)$$

$$= - \frac{1}{2} \gamma \frac{Z_L^2 - Z_R^2}{\cos \phi(0)} . \quad (4.121)$$

En utilisant le fait que  $\phi(s_L) = \phi(s_R) = \phi(0)$  dans les équations (4.113) et (4.114), on obtient au final la force normale totale (4.117) en combinant (4.113), (4.114) et (4.121) :

$$F_n = -\gamma (\cos \theta_L + \cos \theta_R) \tan \phi(0) . \quad (4.122)$$

Insistons sur le fait que les expressions de ces forces (4.116) et (4.122) peuvent être projetées sur l'axe vertical et on retrouve l'expression (4.105) obtenue par le principe des travaux virtuels discuté plus haut à la [sous-section 4.3.1](#) (et en remplaçant  $2 \cos \theta_e$  par  $\cos \theta_L + \cos \theta_R$  pour prendre en compte une éventuelle hystérésis comme nous l'avons remarqué). De la même façon, la composante horizontale est nulle quelle que soit l'hystérésis. Cela illustre donc l'importance de la force due à la pression hydrostatique : elle est d'ordre de grandeur  $\gamma$  et peut être interprétée comme une force capillaire.

### Couples capillaires résultants

Nous pouvons maintenant déterminer les couples induits par ces forces. Rappelons que nous souhaitons exprimer une condition aux limites de la région hors du bain de la plaque. Nous devons donc calculer le couple des forces résultantes à la jonction entre ces deux régimes donc en  $s_L$  au point le plus haut (toujours dans l'hypothèse où  $s_L > s_R$ ). Le couple induit par les seules forces capillaires normales (sans compter les forces de pression hydrostatique, traitées plus bas) est donné par :

$$\mathcal{M}_n = -\gamma (s_L - s_R) \sin \theta_R , \quad (4.123)$$

en définissant un couple de signe positif lorsqu'il induit une rotation horaire, c'est-à-dire :

$$\mathcal{M}_n = -\gamma \ell_\gamma \frac{(Z_L - Z_R) \sin \theta_R}{\cos \phi(0)} . \quad (4.124)$$

D'après la construction de la [Figure 4.22](#), il est clair que ce couple est déstabilisant. En effet, considérons que la plaque est légèrement perturbée vers la droite, le ménisque sur la gauche monte alors plus haut qu'à droite. En conséquence, la force de tension de surface à droite possède un plus grand bras de levier que la force de gauche, ce qui agit dans la même direction que la perturbation initiale et possède donc un effet déstabilisant.

Ensuite, de façon analogue à l'équation (4.118), la pression hydrostatique induit un couple, donné par l'expression suivante :

$$\mathcal{M}_p = \int_{s_R}^{s_L} ds p(s) (s_L - s) , \quad (4.125)$$

$$= \int_{s_R}^{s_L} ds \rho g s \cos \phi(0) (s - s_L) , \quad (4.126)$$

c'est-à-dire :

$$\mathcal{M}_p = \frac{1}{6} \gamma \ell_\gamma \frac{(Z_L + 2Z_R)(Z_L - Z_R)^2}{\cos^2 \phi(0)} . \quad (4.127)$$

Nous pouvons noter que ce couple est proportionnel à  $(Z_L - Z_R)^2$ , ce qui reflète le fait qu'à la fois la pression et le bras de levier sont proportionnels à  $Z_L - Z_R$ . Ainsi, pour de petites asymétries, nous pouvons négliger  $\mathcal{M}_p$  devant  $\mathcal{M}_n$ .

Enfin, le couple induit par les forces capillaires tangentielles est associé à l'épaisseur de la plaque puisque l'on calcule ces moments sur la fibre neutre, le bras de levier est donc  $H/2$ . Or lorsque  $\Delta\theta = 0$ , les couples associés aux deux lignes de contact sont égaux et agissent dans des directions opposées donc le couple total est nul. Pour une petite hystérésis, le couple résultant est d'ordre  $\gamma H \Delta\theta$ , ce qui peut être négligé par rapport à  $\mathcal{M}_n$ , pour lequel le bras de levier est d'ordre  $\ell_\gamma$  au lieu de  $H$ .

Finalement, le couple total est donné par :

$$\mathcal{M}_e = \mathcal{M}_n + \mathcal{M}_p , \quad (4.128)$$

ce qui est dominé par  $\mathcal{M}_n$  lorsque la déflexion  $\phi(0)$  est faible et lorsque l'hystérésis est faible.

### Équation adimensionnée

La condition aux limites de la région hors du bain est ainsi donnée par l'équation (4.112), avec les couples calculés ci-dessus. On introduit alors un paramètre adimensionné supplémentaire :

$$\Gamma = \frac{\ell_B \ell_\gamma}{\ell_{EC}^2} , \quad (4.129)$$

de sorte que les équations (4.102), (4.112), (4.124), (4.127) et (4.128) se résument à :

$$\Phi'(0) = \Gamma \left( -\frac{(Z_L - Z_R) \sin \theta_R}{\cos \Phi(0)} + \frac{(Z_L + 2Z_R)(Z_L - Z_R)^2}{6 \cos^2 \Phi(0)} \right) . \quad (4.130)$$

On peut aussi l'exprimer lorsque  $Z_L < Z_R$  :

$$\Phi'(0) = \Gamma \left( \frac{(Z_L - Z_R) \sin \theta_L}{\cos \Phi(0)} - \frac{(2Z_L + Z_R)(Z_L - Z_R)^2}{6 \cos^2 \Phi(0)} \right) . \quad (4.131)$$

On rappelle que  $Z_L$  et  $Z_R$  sont d'après les équations (4.113) et (4.114) des fonctions de  $\Phi(0)$  lorsque  $\ell_\gamma \ll \ell_B$  et de  $\theta_L$  et  $\theta_R$  respectivement.



## En résumé

- La plaque possède une échelle caractéristique d'évolution  $\ell_B$  (4.100).
- Le ménisque liquide possède une échelle caractéristique  $\ell_\gamma$  (4.115) qui en pratique est beaucoup plus petite que celle de la plaque  $\ell_\gamma \ll \ell_B$ .
- La plaque hors du bain est gouvernée par l'équation adimensionnée (par  $\ell_B$ ) suivante (4.107) :

$$\Phi'' = \left( S + 2\Lambda \frac{\cos \theta_e}{\cos \Phi(0)} \right) \sin \Phi .$$

- Les conditions aux limites sont  $\phi(S \rightarrow \infty) = 0$  et en  $S = 0$  une équation du type [voir les équations (4.130) ou (4.131)] :

$$\Phi'(0) = \Gamma f(\theta_L, \theta_R, \Phi(0)) .$$

- Trois paramètres adimensionnés apparaissent dans le calcul :
  - L'angle de contact  $\theta_e$ , ainsi qu'éventuellement l'hystérésis  $\Delta\theta$ .
  - Un second compare les longueurs élasto-gravitaire et élasto-capillaire, et peut être interprété comme la capacité de la force capillaire tangentielle à induire un *flambage* lorsque  $\cos \theta < 0$  :

$$\Lambda = \left( \frac{\ell_B}{\ell_{EC}} \right)^2 .$$

- Un troisième compare les longueurs élasto-gravitaire et gravito-capillaire, et peut être interprété comme la capacité du couple des forces capillaires à induire un *fléchissement* au niveau du ménisque, la longueur gravito-capillaire y intervient en temps que bras de levier :

$$\Gamma = \frac{\ell_B \ell_\gamma}{\ell_{EC}^2} .$$

- La hiérarchie entre les différentes longueurs du problème est la suivante :

$$\ell_\gamma \ll \ell_B \sim \ell_{EC} .$$

- La situation expérimentale décrite sur la [Figure 4.22](#) possède les paramètres suivants :  $E = 41 \text{ kPa}$ ,  $\gamma = 70 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $H = 0,8 \text{ mm}$  et  $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Nous avons alors  $\ell_{EC} = 4,9 \text{ mm}$ ,  $\ell_B = 6,0 \text{ mm}$  et  $\ell_\gamma = 2,7 \text{ mm}$ , ce qui correspond aux paramètres  $\Lambda = 1,5$  et  $\Gamma = 0,68$ .
- Enfin  $\Phi(0)$  résulte du calcul et peut être utilisé pour identifier l'instabilité de flambage.

### 4.3.3 Bifurcations

Il est clair qu'une plaque entièrement verticale  $\Phi(S) = 0$  est toujours solution de (4.107) et satisfait les conditions aux limites (4.130). Nous souhaitons maintenant analyser la stabilité de cette solution en fonction des paramètres  $\Lambda$ ,  $\Gamma$ , et  $\theta_e$ . Ici, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas d'hystérésis :  $\Delta\theta = 0$  ou de façon équivalente  $\theta_L = \theta_R = \theta_e$ . Nous allons tout d'abord faire une étude de stabilité linéaire pour identifier le seuil et discuter les différents régimes où le fléchissement ou le flambage dominant. Ensuite, un calcul numérique des solutions nous permettra d'obtenir le diagramme de bifurcation en suivant les différentes branches des régimes non-linéaires.

#### Analyse de stabilité linéaire, calcul du seuil

La stabilité linéaire de la plaque verticale est obtenue en linéarisant les équations pour de petits angles  $\Phi$ . Nous avons déjà effectué ce calcul, et obtenu une fonction d'Airy (4.110), appelée ici :

$$\Phi(S) = \Phi_1 \text{Ai}(S + 2\Lambda \cos \theta_e) . \quad (4.132)$$

De la même façon, la condition aux limites en  $S = 0$  (4.130) se linéarise en :

$$\Phi'(0) \simeq -2\Gamma \frac{|\cos \theta_e| \sin \theta_e}{\sqrt{2(1 - \sin \theta_e)}} \Phi(0) . \quad (4.133)$$

En combinant ces deux équations (4.132) et (4.133), on obtient alors l'équation d'un « mode neutre », solution qui représente le profil de la plaque pour une amplitude de perturbation petite  $\Phi_1$  arbitraire :

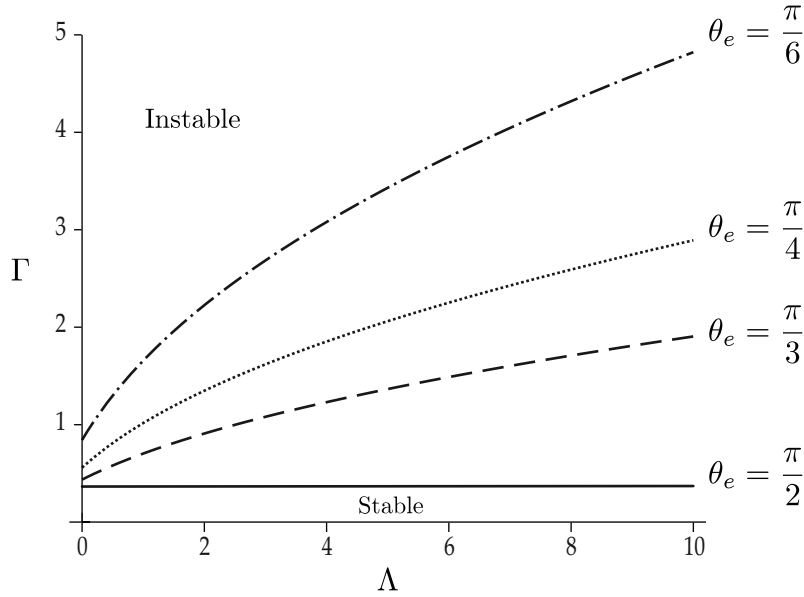
$$2\Gamma \frac{\sin \theta_e |\cos \theta_e|}{\sqrt{2(1 - \sin \theta_e)}} + \frac{\text{Ai}'[2\Lambda \cos \theta_e]}{\text{Ai}[2\Lambda \cos \theta_e]} = 0 . \quad (4.134)$$

En effet, cette équation exprime le seuil d'instabilité pour les trois paramètres  $\Gamma$ ,  $\Lambda$  et  $\theta_e$ . Par exemple, en fixant deux de ces paramètres, une seule valeur du troisième paramètre peut vérifier cette équation (4.134). D'un côté de cette valeur alors le moment interne  $\mathcal{M}_i$  qui est représenté par le deuxième terme de cette équation ( $\mathcal{M}_i \propto -\Phi'(0)$ ) va alors dominer le moment externe  $\mathcal{M}_e$ , le premier terme de cette équation, et la situation est stable. De l'autre côté de la valeur limite déterminée par cette équation, la situation est au contraire instable. Pour trois valeurs arbitraires des trois paramètres, c'est donc le signe du membre de gauche de l'équation (4.134) qui détermine la stabilité de la solution verticale : si celui-ci est positif la situation est instable, si celui-ci est négatif elle est stable, et la valeur nulle représente bien le mode neutre pour une petite amplitude arbitraire.

#### Instabilité de fléchissement pour $\theta < \pi/2$

Pour  $\theta > \pi/2$ , le paramètre important de la déstabilisation est lié à  $\Gamma$ . En effet, lorsque  $\theta > \pi/2$ , les forces de tensions de surface tirent la plaque vers le bas, elles ont donc tendance à la stabiliser. Le paramètre  $\Lambda$ , multiplié par  $\cos \theta_e > 0$  dans l'équation (4.134) est en effet stabilisant car  $\text{Ai}'(x)/\text{Ai}(x) < 0$  quelque soit  $x > 0$ . Le seul mécanisme déstabilisant dans ce cas est donc le couple qui agit dans la région du ménisque, et qui est proportionnel à  $\Gamma$  : pour  $\theta_e > 0$ , plus  $\Gamma$  augmente plus le membre de gauche de l'équation (4.134) est positif, ce qui est potentiellement déstabilisant comme nous l'avons vu plus haut. C'est donc une déstabilisation de *fléchissement*, et le paramètre de déstabilisation est le paramètre  $\Gamma$  critique, fonction de  $\Lambda$  et  $\theta_e < \pi/2$ .

Le paramètre critique  $\Gamma$  est représenté en fonction de  $\Lambda$  sur la Figure 4.24 pour plusieurs valeurs de  $\theta_e < \pi/2$ . On observe alors les tendances suivantes. D'une part, l'apparition de l'instabilité croît lorsque  $\theta_e$  augmente. En effet, la force capillaire verticale stabilisante est proportionnelle à  $\cos \theta_e$ , et donc devient plus efficace pour de grands angles de contact. D'autre part, l'instabilité disparaît lorsque  $\Lambda$  augmente. Cela



**FIGURE 4.24** Seuil de stabilité  $\Gamma$  en fonction de  $\Lambda$  pour différentes valeurs de  $\theta_e$  telles que  $\cos \theta_e > 0$ . Le seuil augmente avec  $\Lambda$  puisque la force capillaire verticale, mesurée par  $\Lambda$  a un effet stabilisant. Pour  $\theta_e = \pi/2$ , on a  $\cos \theta_e = 0$  et la force verticale s'annule, donc le seuil est indépendant de  $\Lambda$  et est donné à l'équation (4.135).

représente le même phénomène : la force capillaire verticale, proportionnelle à  $\Lambda$  est stabilisante lorsque  $\cos \theta_e > 0$ . Ensuite, dans la limite des grands  $\Lambda$ , on peut développer asymptotiquement la fonction d'Airy, et on trouve que se comporte comme  $\Gamma \sim \Lambda^{1/2}$ . Enfin, dans le cas limite  $\theta_e = \pi/2$ , c'est-à-dire  $\cos \theta_e = 0$ , les forces capillaires verticales disparaissent et le seuil d'apparition de l'instabilité ne dépend pas de  $\Lambda$ . La valeur critique peut alors être calculée en effectuant le développement de l'équation (4.134) en  $\theta_e = \pi/2$ , et grâce à la valeur connue de la fonction d'Airy et de sa pente en zéro :

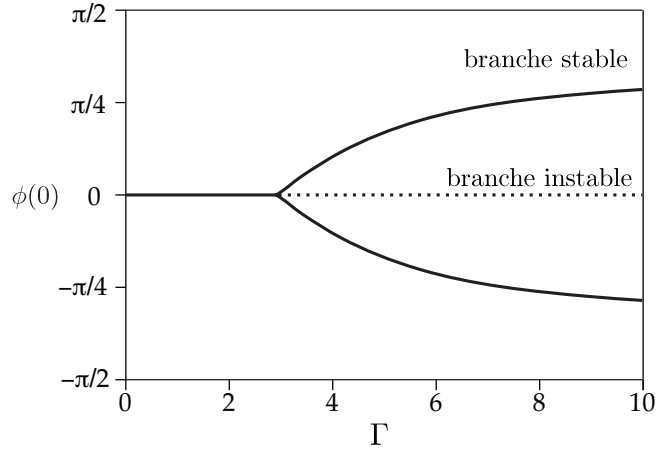
$$\Gamma(\theta_e = \pi/2) = -\frac{\text{Ai}'(0)}{2\text{Ai}(0)} = \frac{3^{1/3} \Gamma_E(\frac{2}{3})}{2\Gamma_E(\frac{1}{3})} = \frac{\pi}{3^{1/6} \Gamma_E(\frac{1}{3})^2} \approx 0,3645, \quad (4.135)$$

où  $\Gamma_E$  est la fonction gamma d'Euler, qui traduit un produit factoriel ici dans l'espace des réels.

#### Solution numérique, diagramme de bifurcation de fléchissement

L'équation (4.132) peut être intégrée numériquement grâce à un algorithme de Runge-Kutta du quatrième ordre [80]. On l'intègre à partir du haut, car on connaît le développement asymptotique de la solution (4.111). On se donne donc une amplitude en haut, et on intègre l'équation. Pour des paramètres  $\Lambda$  et  $\theta_e$  fixés par exemple, on intègre jusqu'à ce que l'on atteigne  $S = 2\Lambda \cos \theta_e / \cos \Phi(S)$ , ce qui correspond d'après (4.107) à une pente de la plaque compatible avec un angle de contact du liquide égal à  $\theta_e$ , définissant ainsi la ligne de contact  $S = 0$ . Alors, la relation entre le rapport entre  $\phi'(0)$  et  $\phi(0)$  nous donne le seul  $\Gamma$  compatible avec les conditions aux limites (4.130) ou (4.131). Et nous pouvons alors tracer la relation entre  $\phi(0)$  et  $\Gamma$  en faisant varier l'amplitude de départ, ce qui détermine le diagramme de bifurcation présenté sur la Figure 4.25 pour  $\Lambda = 10$  et  $\theta_e = \pi/4$ . Nous observons qu'en dessous d'un seuil pour  $\Gamma$ , il n'y a pas d'autre solution que  $\Phi = 0$ , qui est donc une solution stable puisque le paramètre  $\Gamma$  est inférieur à sa valeur seuil comme nous l'avons vu plus haut. Au delà du seuil, la solution  $\phi = 0$  devient instable, et la plaque est à l'équilibre pour  $\phi \neq 0$ , de façon symétrique autour de zéro car le signe est arbitraire dans les équations. Ceci représente une bifurcation supercritique.

**FIGURE 4.25** Diagramme de bifurcation  $\phi(0)$  en fonction de  $\Gamma$  pour  $\Lambda = 10$  et  $\theta_e = \pi/4$ . Ce diagramme est obtenu par l'intégration numérique de l'équation (4.132). Les branches de solutions sont caractérisées par l'angle  $\phi(0)$  qui détermine finalement l'écart de la plaque par rapport à la verticale, lorsque l'on fait varier la force de fléchissement  $\Gamma$ . En traits pleins sont représentées les branches stables, en pointillés la branche instable.



### Instabilité de flambage pour $\theta_e > \pi/2$

Considérons maintenant le cas  $\theta_e > \pi/2$  pour lequel les forces tangentielles compriment la plaque et mènent à une instabilité de flambage classique. Pour isoler l'effet de flambage de l'effet du fléchissement, nous nous mettons dans le cas où  $\Gamma \ll 1$  ou autrement dit  $\theta_e \approx \pi$ . D'après l'équation (4.134), le seuil de flambage à  $\Gamma = 0$  est alors associé aux maxima de la fonction d'Airy  $\text{Ai}'(c_n) = 0$ , avec  $c_n < 0$  et  $\cos \theta_e < 0$ . On détermine donc les différents paramètres seuil  $\Lambda$  pour  $\Gamma = 0$  :

$$\Lambda = \frac{c_n}{2 \cos \theta_e} . \quad (4.136)$$

Le premier maximum est notamment atteint pour :

$$c_0 \approx -1,018\,79 , \quad (4.137)$$

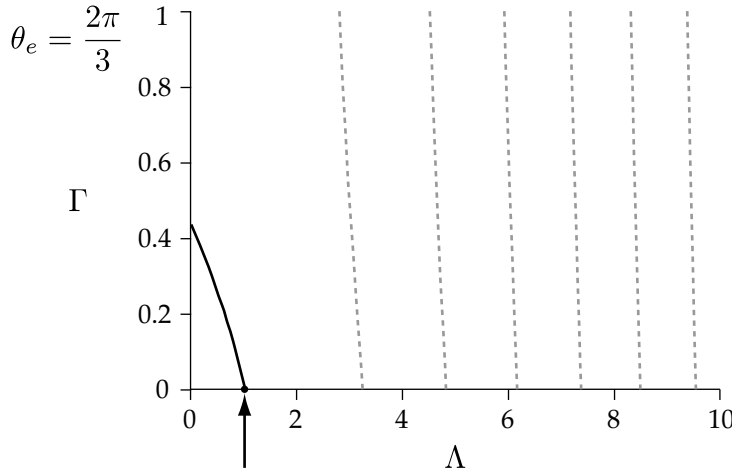
dont la valeur en  $\Lambda$  est indiquée par une flèche sur la Figure 4.26. Les maxima suivants peuvent être déterminés par la formule approchée suivante :

$$c_n \approx - \left( \frac{3\pi}{8} (4n + 1) \right)^{2/3} . \quad (4.138)$$

La figure Figure 4.26 représente les solutions de l'équation (4.134) pour une valeur donnée de l'angle de contact  $\theta_e = 2\pi/3$  (de sorte que  $2 \cos \theta_e = -1$ ). Nous pouvons donc observer que pour  $\Gamma \neq 0$ , le seuil d'instabilité est abaissé ( $\Lambda$  critique diminue) car le couple associé à la ligne de contact est lui aussi déstabilisant. Au delà du premier seuil, on observe alors une série de branches associées à d'autres maxima et minima de la fonction d'Airy  $\text{Ai}(x)$  qui a un comportement oscillant pour  $x < 0$ , et qui correspondent donc à des paramètres  $\Lambda$  plus grand car  $\cos \theta_e$  est négatif. Ainsi, lorsque l'on augmente  $\Lambda$ , on peut retrouver des solutions linéaires qui vérifient les conditions aux limites. Dans l'analogie du flambage classique, ces branches correspondent à des modes de flambage d'ordres supérieurs. Et de la même façon, les branches successives sont séparées par une demi-longueur d'onde.

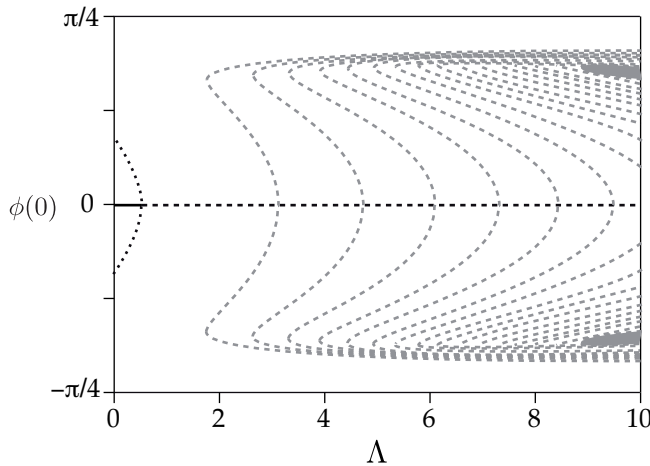
### Diagramme de bifurcation de flambage

Enfin, de la même façon que précédemment, nous pouvons générer le diagramme de bifurcation de flambage. On se place donc à  $\Gamma$  petit et constant, de sorte que le couple à la ligne de contact intervienne peu et soit constant. Ensuite, on fixe l'angle de contact, à  $\theta_e = 2\pi/3$  par exemple comme sur la Figure 4.26, et on intègre le profil de la plaque pour différentes amplitudes. Le paramètre  $\Lambda$  est déterminé par la condition à la ligne de contact et on trace alors le paramètre caractéristique de la bifurcation  $\phi(0)$  en fonction de  $\Lambda$ , ce qui est représenté sur la Figure 4.27, à  $\Gamma$  et  $\theta_e$  fixés. Nous pouvons observer le comportement suivant. Avant



**FIGURE 4.26** Seuils de stabilité  $\Gamma$  en fonction de  $\Lambda$  pour  $\theta_e = 2\pi/3$ . Ici,  $\cos \theta_e < 0$  donc la force verticale à la ligne de contact comprime la plaque et provoque du flambage, même en l'absence de couple de fléchissement ( $\Gamma = 0$ ). De façon analogue à l'instabilité de flambage classique, les branches d'ordres supérieurs correspondent aux oscillations de la fonction d'Airy, et donc à des solutions oscillantes. Sur l'axe  $\Gamma = 0$  on retrouve exactement les maxima de la fonction d'Airy. La flèche indique le premier maximum de la fonction d'Airy en  $\Lambda \approx 1,02$ .

la première branche, nous nous déplaçons sur la solution  $\phi(0) = 0$ . Lorsque l'on dépasse le paramètre critique  $\Lambda$ , la forme verticale devient instable, et produit deux solutions instables. Cela indique qu'il n'y a pas de solution stable à un angle fini. Physiquement, cela suggère qu'à la moindre perturbation de la position d'équilibre, la plaque (ou le cylindre) flambe à la surface (comme sur la Figure 4.20), correspondant à  $\phi(0) = \pi/2$ . Lorsque l'on se déplace à de plus grands  $\Lambda$  sur l'axe  $\phi(0) = 0$ , on rencontre d'autres bifurcations qui correspondent aux modes supérieurs. Comme pour le diagramme de bifurcation précédente, les valeurs critiques de  $\Lambda$  sont lisibles sur la Figure 4.26 en traçant une ligne horizontale pour le paramètre  $\Gamma$  considéré. Des solutions typiques pour  $\phi(0) = 0$  sont représentées sur la Figure 4.28.



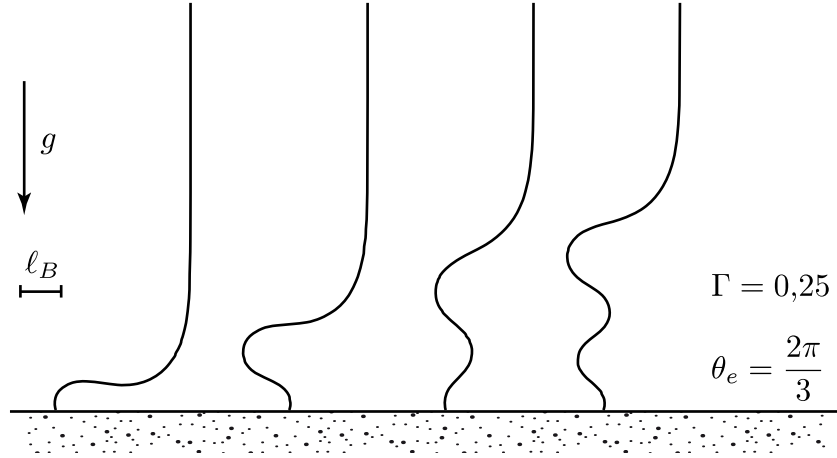
**FIGURE 4.27** Diagramme de bifurcation typique de  $\phi(0)$ , l'angle au bas de la plaque, en fonction de  $\Lambda$ , qui mesure l'intensité de la force verticale, pour  $\theta_e > \pi/2$ . Ce diagramme représente donc l'instabilité de flambage. Ici les branches ont été obtenues pour les paramètres  $\Gamma = 0,25$  et  $\theta_e = 2\pi/3$  par intégration numérique du profil de la plaque.

#### 4.3.4 Point de vue expérimental

Nous souhaitons étudier ici l'influence des paramètres expérimentaux  $H$  et  $\theta_e$ . L'étude précédente en effet fait intervenir les paramètres adimensionnés  $\Lambda$  et  $\Gamma$  qui sont des combinaisons des différentes longueurs du problème et notamment de  $H$ .

##### Influence de l'épaisseur

Considérons le cas où nous fixons les caractéristiques du matériau et du liquide, c'est-à-dire le module d'Young  $E$ , la densité  $\rho$ , la tension de surface  $\gamma$  et l'angle de contact  $\theta_e$ . Nous faisons alors varier l'épaisseur du matériau  $H$ . L'instabilité est alors atteinte lorsque l'épaisseur passe sous une valeur critique de l'épaisseur, lorsque la rigidité de fléchissement  $B$  est suffisamment basse. De la même façon, nous ferons varier ensuite la mouillabilité  $\theta_e$  à épaisseur constante en modifiant par exemple les propriétés du liquide. Nous avons



**FIGURE 4.28** Profils des plaques pour différentes valeurs du paramètre de flambage  $\Lambda$  pour  $\Gamma = 0,25$  et  $\theta_e = 2\pi/3$  comme sur la Figure 4.27. De gauche à droite,  $\Lambda = 2,689$ ,  $\Lambda = 4,302$ ,  $\Lambda = 5,636$ ,  $\Lambda = 6,830$ .

défini précédemment les paramètres adimensionnés  $\Lambda$  et  $\Gamma$  en fonction des paramètres  $\gamma$ ,  $E$ ,  $(\rho g)$ , et de  $H$ . Or, la rigidité  $B$  n'est pas en soi une propriété du matériau puisqu'elle dépend de  $H$ . En réalité, en fixant le liquide et le solide, on fixe les deux échelles suivantes :

$$\ell_{EG} = \frac{E}{12\rho g}, \quad (4.139)$$

$$\ell_\gamma = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{1/2}. \quad (4.140)$$

Le facteur 12 provient du fait que la rigidité d'une plaque par unité de profondeur vaut  $B = EH^3/12$ . Dans les conditions expérimentales de la Figure 4.22, on trouve  $\ell_{EG} = 350$  mm et on rappelle que pour l'eau  $\ell_\gamma = 2,7$  mm. Ce sont ces deux échelles qui doivent être comparées à l'épaisseur  $H$ . Et, l'épaisseur critique fait intervenir une combinaison de ces deux échelles. On peut alors réécrire les paramètres adimensionnés d'après les équations (4.108) et (4.129) :

$$\Gamma = \frac{(H^2\ell_{EG})^{1/3}\ell_\gamma^3}{\ell_{EG}H^3} = H^{-7/3}\ell_{EG}^{-2/3}\ell_\gamma^3, \quad (4.141)$$

$$\Lambda = \frac{(H^2\ell_{EG})^{2/3}\ell_\gamma^2}{\ell_{EG}H^3} = H^{-5/3}\ell_{EG}^{-1/3}\ell_\gamma^2. \quad (4.142)$$

Nous pouvons alors définir une échelle typique  $\mathcal{H}$  pour l'épaisseur critique correspondant à un seuil en  $\Gamma$  de l'ordre de l'unité :

$$\mathcal{H} = \ell_\gamma^{9/7}\ell_{EG}^{-2/7}, \quad (4.143)$$

ce qui vaut 0,66 mm dans les conditions expérimentales de la Figure 4.22. Notamment, pour  $\cos\theta_e = 0$ , nous avons vu que le seuil est obtenu pour  $\Gamma(\theta_e = \pi/2) \approx 0,3645$  indépendamment de  $\Lambda$  d'après l'équation (4.135). Le seuil critique en terme d'épaisseur est donc atteint d'après (4.141) pour :

$$\frac{H(\theta_e = \pi/2)}{\mathcal{H}} = [\Gamma(\theta_e = \pi/2)]^{-3/7} \approx 1,541. \quad (4.144)$$

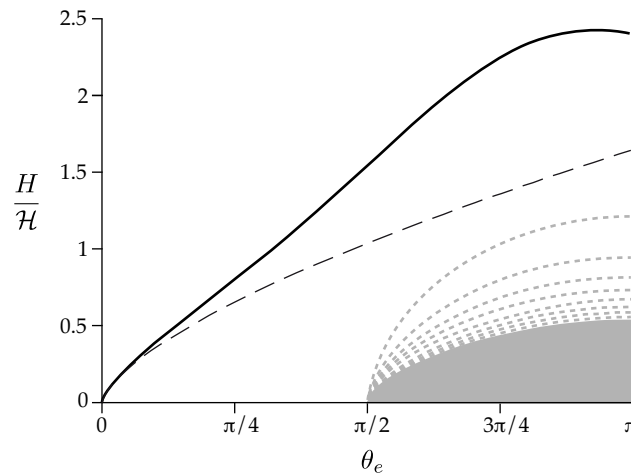
Dans les conditions expérimentales précédentes, on a effectivement un angle de contact proche de  $90^\circ$ , ce qui correspond à un seuil en épaisseur pour 0,47 mm, ce qui est en dessous des 0,8 mm utilisés. L'expérience

présentée devrait donc être dans un régime instable. C'est, comme nous allons le voir plus bas, l'influence de l'hystérésis qui doit être prise en compte.

Ensuite, le problème possède toujours deux paramètres sans dimensions. Dans la section précédente, nous avons utilisé  $\Lambda$  et  $\Gamma$ . Dans la description expérimentale, un paramètre adimensionné naturel est donc  $H/\mathcal{H}$  et le second, indépendant de  $H$  est donc  $\ell_{EG}/\ell_\gamma = E/12\sqrt{\rho g \gamma}$ . Ainsi on réécrit les paramètres précédents de la façon suivante :  $\Gamma = (\mathcal{H}/H)^{7/3}$  et  $\Lambda = (\mathcal{H}/H)^{5/3}(\ell_{EG}/\ell_\gamma)^{1/7}$ . La condition de seuil (4.134) se réécrit alors dans les nouveaux paramètres :

$$2 \left( \frac{\mathcal{H}}{H} \right)^{7/3} \frac{\sin \theta_e |\cos \theta_e|}{\sqrt{2(1 - \sin \theta_e)}} + \frac{\text{Ai}' \left[ 2 \left( \frac{\mathcal{H}}{H} \right)^{5/3} \left( \frac{\ell_{EG}}{\ell_\gamma} \right)^{1/7} \cos \theta_e \right]}{\text{Ai} \left[ 2 \left( \frac{\mathcal{H}}{H} \right)^{5/3} \left( \frac{\ell_{EG}}{\ell_\gamma} \right)^{1/7} \cos \theta_e \right]} = 0. \quad (4.145)$$

Cette condition exprimée avec les deux nouveaux paramètres est plus complexe que précédemment, ce qui justifie l'utilisation de  $\Lambda$  et  $\Gamma$  lorsque l'on cherche à étudier l'influence des phénomènes physiques. Ici toutefois, nous voulons mettre en avant l'influence des paramètres expérimentaux. Nous pouvons tracer numériquement l'épaisseur critique adimensionnée par  $\mathcal{H}$  en fonction de l'angle de contact pour  $\ell_\gamma$  et  $\ell_{EG}$  fixés, représentée sur la Figure 4.29. Nous pouvons observer que nous retrouvons le comportement que nous avons mis en évidence : pour  $\theta_e < \pi/2$ , il n'y a qu'une seule branche de stabilité. Cette branche se prolonge pour  $\theta_e > \pi/2$  et reste en fait le premier seuil d'instabilité atteint lorsque l'épaisseur diminue. On observe ensuite les différents modes de flambage pour  $\theta_e > \pi/2$ . La principale tendance lorsque l'angle de contact augmente est que l'instabilité est plus facile à atteindre : elle nécessite une plaque moins fine. De plus, pour des angles inférieurs à  $\pi/2$ , il existe tout de même une région instable à cause du couple exercé par les forces capillaires normales à la plaque à la ligne de contact, ce qui n'est pas évident car les forces capillaires tangentielles ont au contraire tendance à stabiliser la plaque en la tirant vers le bain.



**FIGURE 4.29** Seuil d'instabilité du point de vue expérimental : épaisseur de la plaque en fonction de l'angle de contact  $\theta_e$ . La hauteur a été adimensionnée par la longueur  $\mathcal{H}$ , définie à l'équation (4.143). Pour les conditions expérimentales de la Figure 4.22, cette longueur typique vaut  $\mathcal{H} = 0,47$  mm. En pointillés est représenté le comportement critique de la hauteur en  $H \propto \theta_e^{2/3}$  proche de  $\theta_e \approx 0$ . En gris les seuils des modes supérieurs.

**Régime  $\theta_e \rightarrow 0$** 

Dans le régime proche du mouillage total,  $\theta_e \rightarrow 0$  et  $H/\mathcal{H} \rightarrow 0$ , donc les termes dominants dans l'équation (4.145) se réduisent à :

$$\frac{2}{\sqrt{2}} \left( \frac{\mathcal{H}}{H} \right)^{7/3} \theta_e - \left[ 2 \left( \frac{\mathcal{H}}{H} \right)^{5/3} \left( \frac{\ell_{EG}}{\ell_\gamma} \right)^{1/7} \right]^{1/2} = 0, \quad (4.146)$$

ce qui détermine le comportement de la hauteur critique adimensionnée par  $\mathcal{H}$  :

$$\frac{H}{\mathcal{H}} = \left( \frac{\ell_\gamma}{\ell_{EG}} \right)^{1/21} \theta_e^{2/3}, \quad (4.147)$$

et dont la courbe est représentée par la ligne brisée sur la Figure 4.29. Nous pouvons d'autre part en utilisant la définition de  $\mathcal{H}$  à l'équation (4.143) noter les influences du module d'Young et de la tension de surface sur la hauteur critique de déstabilisation :

$$H \propto \ell_\gamma^{4/3} \ell_{EG}^{-1/3} \theta_e^{2/3}, \quad (4.148)$$

c'est-à-dire :

$$H \propto \rho^{-1/3} \gamma^{2/3} E^{-1/3} \theta_e^{2/3}, \quad (4.149)$$

pour  $\theta_e \rightarrow 0$  on le rappelle. Nous constatons donc que lorsque le module d'Young  $E$  diminue, lorsque la masse volumique  $\rho$  diminue, ou encore lorsque la tension de surface  $\gamma$  augmente, l'épaisseur critique de déstabilisation est plus facile à atteindre lorsque l'on s'écarte de la situation de mouillage total. Nous rappelons que cette déstabilisation particulière est due aux couples exercés par les forces capillaires normales à la plaque à la ligne de contact.

**Régime  $\theta_e \rightarrow \pi$** 

Enfin, nous pouvons noter sur la Figure 4.29 qu'il existe un angle de contact optimal pour lequel l'instabilité est la plus facilement atteinte légèrement avant  $\theta_e = \pi$ . Pour  $\theta_e = \pi$ , le premier seuil d'instabilité est atteint lorsque l'argument de la fonction d'Airy vaut  $c_0$  donné à l'équation (4.137). Le premier seuil d'instabilité en  $\theta_e = \pi$  est donc donné par :

$$\frac{H}{\mathcal{H}} = \left( \frac{2}{|c_0|} \right)^{3/5} \left( \frac{\ell_{EG}}{\ell_\gamma} \right)^{3/35}, \quad (4.150)$$

$$\approx 1,499 \left( \frac{\ell_{EG}}{\ell_\gamma} \right)^{3/35}. \quad (4.151)$$

Et, comme précédemment, on peut alors noter les influences des paramètres expérimentaux sur l'épaisseur critique en  $\theta_e = \pi$  :

$$H \propto \ell_\gamma^{6/5} \ell_{EG}^{-1/5}, \quad (4.152)$$

c'est-à-dire :

$$H \propto \rho^{-2/5} \gamma^{3/5} E^{-1/5}, \quad (4.153)$$

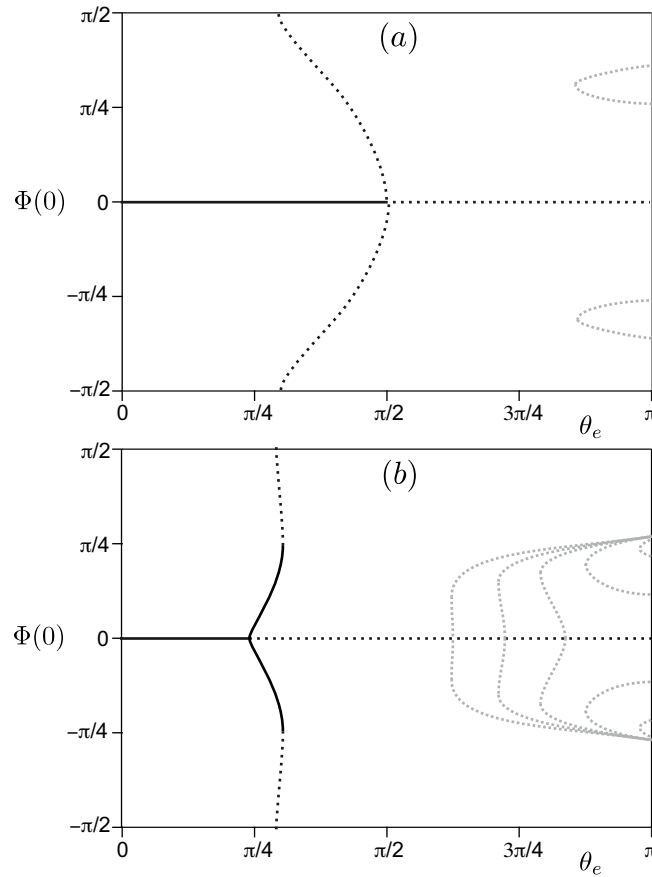
ce qui peut être considéré comme l'épaisseur critique maximale que peut atteindre une plaque lorsque l'on fait varier l'angle de contact. Nous constatons donc comme précédemment que pour des situations de mouillage de type hydrophobe, l'épaisseur critique de déstabilisation est moins facile à atteindre lorsque le module d'Young  $E$  augmente, et les influences de  $\rho$  et de  $\gamma$  agissent de la même façon dans le même sens que dans le cas mouillant. Nous rappelons que cette déstabilisation particulière est due aux forces capillaires tangentiels à la plaque à la ligne de contact qui sont dirigées vers le haut et donc provoquent un flambage de la plaque.



### Influence de l'hystérésis de l'angle de contact

Nous avons vu précédemment que l'instabilité en  $\theta_e = \pi/2$  est due au fait que les forces capillaires verticales à la ligne de contact s'orientent vers le haut et provoquent une instabilité de flambage. De surcroît, les expériences sont très généralement soumises à une hystérésis de l'angle de contact. Cela signifie que  $\theta_L \neq \theta_R$ , avec des valeurs expérimentales de l'ordre de  $\Delta\theta \approx 0.1$ . En prenant en compte cette hystérésis dans le modèle nous voyons apparaître un décalage des seuils d'instabilités. Toutefois, le fait que l'hystérésis rompe la symétrie droite-gauche du problème a un effet beaucoup plus prononcé sur la structure des solutions et les diagrammes de bifurcations.

Pour illustrer ceci, nous représentons tout d'abord deux diagrammes de bifurcations sur la [Figure 4.30](#) sans hystérésis ( $\Delta\theta = 0$ ) pour les paramètres de la [Figure 4.29](#). Les deux diagrammes sont obtenus en faisant varier  $\theta_e$  pour  $H/\mathcal{H} = 1,54$  (a), pour lequel une seule bifurcation est observée, et  $H/\mathcal{H} = 0,77$  (b) pour lequel des modes supérieurs de flambage peuvent être atteints.



**FIGURE 4.30** Diagramme de bifurcation de  $\phi(0)$  en fonction de l'angle de contact  $\theta_e$  pour  $\ell_{EG}/\ell_\gamma = 250$ . (a)  $H/\mathcal{H} = 1,541$ . (b)  $H/\mathcal{H} = 0,77$ .

L'effet de l'hystérésis est révélé sur la [Figure 4.31](#), en comparant le cas où  $\Delta\theta = 0$  et  $\Delta\theta = 0,1$ . Cette hystérésis rompt la symétrie, ce qui est caractérisé par le fait que les branches  $\phi(0) > 0$  et  $\phi(0) < 0$  se séparent. En pratique cela signifie que, sous le seuil de  $\theta_e = \pi/2$ , les solutions stables correspondent à  $\phi(0) \neq 0$ . Avec de l'hystérésis, la plaque ne peut jamais être verticale, elle se fléchit toujours un peu, même avant le seuil d'instabilité. Cet effet est clairement visible sur la [Figure 4.20](#), qui correspond au cas où le régime est sous le seuil d'instabilité, mais où la plaque est tout de même légèrement fléchie.

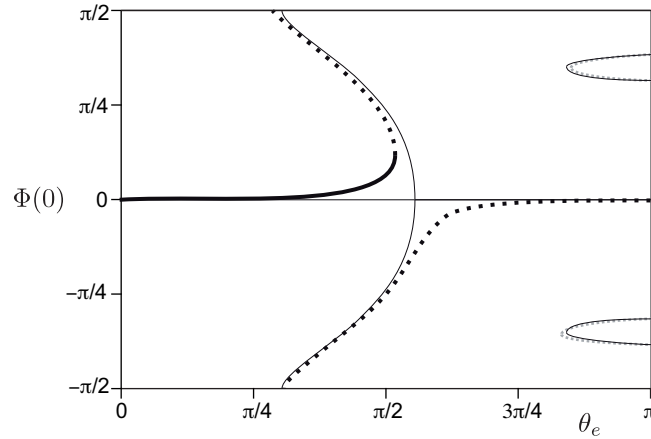


FIGURE 4.31 Effet de l'hystérésis sur le diagramme de bifurcation  $\phi(0)$  en fonction de l'angle de contact  $\theta_e$ , pour  $H/\mathcal{H} = 0,77$ . (a) Sans hystérésis. (b)  $\Delta\theta = 0,1$ .

#### 4.3.5 Conclusion

En conclusion, nous avons pu déterminer le comportement d'une plaque élastique fine qui pend par gravité et dont le bout trempe dans un liquide et subit des forces capillaires. Nous avons supposé que le solide et le liquide sont iso-denses pour pouvoir négliger les forces de pression supplémentaires, ou autrement dit, seul le bout de la plaque est en contact avec le liquide. Du point de vue de l'énergie capillaire, nous avons montré qu'il est toujours défavorable en mouillage partiel d'immerger un solide. Le paramètre adimensionné associé au fléchissement qui en résulte n'implique pas seulement la longueur élasto-capillaire  $\ell_{EC}$ , mais aussi la longueur capillaire  $\ell_\gamma$ . Cette longueur apparaît en tant que bras de levier des forces capillaires résultantes aux lignes de contact.

Nous avons alors pu déterminer les conditions de stabilité linéaires du problème. Cela nous a permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes. Tout d'abord, lorsque l'angle de contact  $\theta_e$  est inférieur à  $\pi/2$ , c'est-à-dire pour des situations mouillantes, on observe un effet de fléchissement lorsque l'épaisseur de la plaque est inférieure à une valeur seuil. Lorsque la plaque subit une perturbation, son inclinaison augmente le bras de levier des forces normales aux deux lignes de contact, ce qui la déstabilise pour n'importe quel  $\theta_e$ . Lorsque  $\theta_e < \pi/2$ , les forces verticales sont stabilisantes. Ainsi, quand  $\theta_e \rightarrow 0$  notamment, la déstabilisation disparaît. Ensuite, lorsque l'angle de contact  $\theta_e$  est supérieur à  $\pi/2$ , c'est-à-dire pour des situations non-mouillantes, on observe un effet de flambage lorsque l'épaisseur de la plaque est inférieure à une valeur seuil. Cette fois-ci les forces capillaires verticales sont dirigées vers le haut, et font flamber la plaque lorsque la force est suffisante pour contrer l'élasticité.

Nous avons ensuite déterminé le comportement de l'épaisseur critique dans les deux limites  $\theta_e \rightarrow 0$  et  $\theta_e \rightarrow \pi$ . Dans la limite mouillante, on trouve que  $H \propto E^{-1/3} \theta_e^{2/3}$  alors que dans la limite non mouillante,  $H \propto E^{-1/5}$ . Nous observons de plus qu'il existe une hauteur critique maximale proche de  $\theta_e = \pi$ . Enfin l'effet de l'hystérésis est particulièrement visible dans le cas  $\theta_e < \pi/2$ , et lui seul permet d'expliquer la déformation des plaques avant les seuils d'instabilités. La rupture de symétrie qu'elle provoque permet en effet l'existence de plaques fléchies même au-dessous des seuils de stabilité décrits plus hauts.

Enfin, dans l'expérience introductive de la Figure 4.20, nous avons utilisé une géométrie cylindrique, qui ne correspond donc pas à nos calculs. Nous pouvons toutefois estimer les différents paramètres de l'expérience. Si nous choisissons  $H = R = 150 \mu\text{m}$ , alors dans le cas expérimental montrant l'instabilité (b) d'angle de contact  $\theta_e \approx \pi/2$ , nous avons  $(\Lambda; \Gamma) = (9,9; 8,6)$ , ce qui nous place dans une région instable de la Figure 4.24. Dans le cas expérimental où le capillaire est vertical (a), nous trouvons  $(\Lambda; \Gamma) = (19; 22)$  pour  $\theta_e \approx \pi/3$ , ce qui nous place ici aussi dans une région instable (le seuil en  $\Gamma$  à  $\Lambda = 19$  et  $\theta_e = 60^\circ$  est à 2,6). Les conditions de l'expérience sont donc apparemment dans les domaines instables, mais il doit exister

des facteurs numériques géométriques qui apparaissent dans le cas cylindrique pour pouvoir expliquer plus finement la transition. D'autre part l'effet de l'hystérésis dans ce cas est beaucoup plus compliqué et révèle les contraintes de la géométrie cylindrique. En effet, les angles de contact de part et d'autre du cylindre ne peuvent pas être très différents car le liquide reconnecte ces points sur une distance très inférieure à la longueur capillaire. Notamment, les conditions de contact doivent inclure le fait que la hauteur du liquide sur le pourtour du cylindre est presque constante, ou varie de l'ordre de  $R$ . Ainsi, si nous ajustons la rigidité d'un cylindre par unité de longueur de ligne de contact à  $B = ER^3/8$  et que nous remplaçons la longueur capillaire qui agit dans ce problème uniquement sur le paramètre  $\Gamma$  en tant que bras de levier des forces capillaires par  $R$ , nous trouvons que le cas expérimental vertical est bien dans la zone de stabilité :  $\Gamma = 1,4$  pour  $\theta_e = 60^\circ$  et  $\Lambda = 24,0$  (le seuil est à  $\Gamma = 2,9$ ) et que le cas expérimental instable est bien instable à  $\Gamma = 0,86$  pour  $\theta_e = 95^\circ$  et  $\Lambda = 13,0$  (le seuil est à zéro pour cet angle de contact alors que c'est stable pour  $\theta_e = 90^\circ$ ). Cela indique donc que l'instabilité de cette expérience est bien due au flambage du cylindre, et que finalement l'influence de  $B$  est faible quand on passe à cette géométrie (en passant d'un facteur 12 à un facteur 8, les paramètres  $\Lambda$  ont peu bougé), la géométrie cylindrique modifie donc beaucoup plus le bras de levier des forces capillaires que les paramètres élastiques.

L'analyse que nous avons effectuée ici s'est concentrée sur la transition d'un état vertical d'une plaque élastique sous l'effet des forces capillaires à un état où la plaque est poussée vers la surface du liquide. Cela peut être considéré comme l'inverse du problème de « perçage » de l'interface [167]. Dans le cas du perçage, le ligne de contact reste accrochée sur le bord du solide lorsqu'il rentre dans le liquide, de sorte qu'un côté du solide reste toujours sec. Il serait intéressant d'étudier si l'équivalent du seuil de l'instabilité 4.134) peut être obtenu pour les problèmes de perçage.

### En résumé

- Trois échelles de longueurs caractéristiques dans le problème :

$$H \ll \ell_\gamma = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \ll \ell_{EG} = \frac{E}{12\rho g} .$$

$\ell_\gamma$  correspond à l'échelle caractéristique du bain liquide. De plus, la plaque se fléchit sur une longueur  $\ell_B \sim H^{2/3}\ell_{EG}^{1/3}$  qui est supposée très grande devant  $\ell_\gamma$ .

- Effet de fléchissement pour  $\theta_e < \pi/2$  : ce sont les couples des forces capillaires normales à la plaque à la ligne de contact qui déstabilisent la plaque. Les forces tangentielles ont un effet stabilisant, et lorsque le mouillage est total, la solution verticale est stable.
- Effet de flambage pour  $\theta_e > \pi/2$  : ce sont les forces capillaires verticales à la ligne de contact qui sont alors dirigées vers le haut et provoquent un flambage.
- Effet du module d'Young sur l'épaisseur critique :

$$\begin{aligned} H &\propto E^{-1/3} && \text{pour } \theta_e \rightarrow 0 , \\ H &\propto E^{-1/5} && \text{pour } \theta_e \rightarrow \pi . \end{aligned}$$

- Comportement critique au mouillage total sur l'épaisseur critique :

$$H \propto \theta^{2/3} .$$

- Effet de l'hystérésis : la rupture de symétrie est particulièrement visible sur les diagrammes de bifurcation car elle permet l'existence de plaques fléchies sous les seuils d'instabilité.

## 4.4 Déformations près de la ligne de contact

Ici nous cherchons à étudier succinctement les déformations induites par les forces tangentielles exercées par un liquide sur un solide à la ligne de contact.

### 4.4.1 Régularisation des forces capillaires

De façon intéressante, le problème élastique ne peut pas être résolu dans un modèle macroscopique car l'effet de ces forces capillaires est représenté, dans ce type de modèle, par des forces ponctuelles, localisées. En effet, la réponse élastique à une fonction  $\delta$  (un Dirac) se résout en un déplacement infini de la ligne de contact. Cette singularité peut être régularisée en exprimant un modèle microscopique pour le solide ou pour le liquide. Le modèle développé au [chapitre 2](#) prévoit notamment une distribution des forces exercées par un liquide régularisée sur une échelle atomique  $\sigma$ . Ce type de modèle a été utilisé par Rusanov [81] et Lester [137] pour résoudre le déplacement élastique d'un substrat à la ligne de contact. Ils font l'hypothèse d'une force répartie uniformément sur une taille  $w$ , la « largeur » de l'interface. L'échelle du déplacement obtenu est alors de l'ordre de  $\gamma_{LV} \ln(R/w)/E$ . Nous avons vu en effet à l'équation (4.2) que  $\gamma_{LV}/E$  est une échelle typique de déformation des substrats élastiques par les forces capillaires, qui vaut  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  m pour des modules d'Young de l'ordre de 10 kPa. L'échelle logarithmique entre une longueur macroscopique  $R$ , la taille d'une goutte, et  $w$ , une taille atomique illustre la singularité lorsque  $w \rightarrow 0$ . Cette échelle de régularisation est donc absolument nécessaire pour résoudre le problème élastique, de la même façon que l'échelle macroscopique doit rester finie. Cette longueur de coupure peut par ailleurs être due à l'épaisseur finie  $h$  du substrat si celle-ci est inférieure à la taille de la ligne de contact. Au contraire, si la contrainte est infinie dans une direction, comme pour un coin de liquide invariant, alors la déformation provoquée est infinie. Une échelle externe est donc nécessaire.

Il est important ensuite de noter que la plupart des modèles jusqu'ici n'incorporent pas l'effet des forces tangentielles [qu'elles soient en  $\gamma_{LV} \cos \theta_Y$  ou en  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ ]. Tous ces modèles pointent au contraire le fait que la loi d'Young peut être modifiée localement sur le coin de liquide, et que lorsqu'elle est modifiée, elle induit une force tangentielle en  $(\cos \theta - \cos \theta_Y)$  [86, 177], qui est en facteur d'un terme en  $(1 - 2\nu)$ , de sorte que pour des substrats mous et en général indéformables où  $\nu \approx 1/2$ , cet effet est négligeable. Ainsi, seule la force normale est prise en compte pour calculer les déformations élastiques du substrat à la ligne de contact.

### 4.4.2 Distribution des forces sur un substrat plan

Nous allons ici déterminer la distribution des forces exercées par le liquide sur un solide plan, indéformable. Pour déterminer cette distribution, nous reprenons le modèle élaboré aux chapitres 1 et 2. Nous partons de l'expression de la force (1.67) :

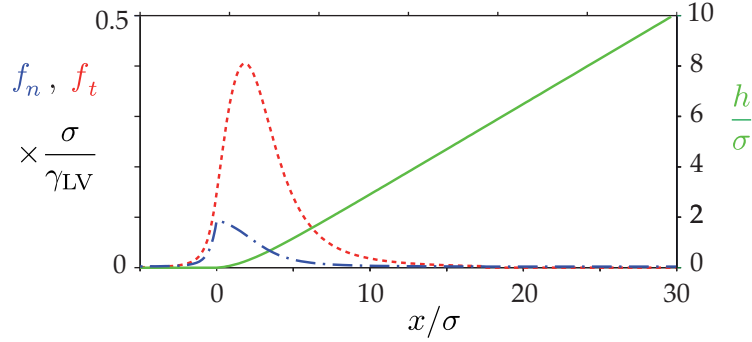
$$\mathbf{F}_{LS} = - \int_{\partial S} \mathbf{dA} (p_r + \phi_{SL}) , \quad (4.154)$$

où  $p_r$  est la répulsion locale et  $\phi_{LS}$  l'énergie volumique des forces intermoléculaires (dont le potentiel est pondéré par la fonction de corrélation de paire on le rappelle), exercées par le liquide sur le solide à sa surface. Pour déterminer la distribution locale, nous devons donc effectuer un découpage de ces forces, autrement dit trouver une fonction de *coarse-graining* dont la somme redonne le résultat macroscopique. Le plus simple est de découper le solide en tranches verticales. On exprime alors les densités de forces par unité de profondeur car le problème est supposé invariant dans la direction de la ligne de contact, et par unité de longueur mesurant la distance à la ligne de contact. On a donc :

$$f_n = - \phi_{LS}(x, z = 0) , \quad (4.155)$$

$$f_t = - \frac{d}{dx} \left[ \int_{-\infty}^0 dz \phi_{LS}(x, z) \right] . \quad (4.156)$$

Nous calculons ensuite cette distribution sur des formes de gouttes à l'équilibre calculées à la [section 2.6](#) pour le potentiel numérique que nous avons utilisé jusqu'ici. Un résultat pour une goutte d'angle d'équilibre  $\theta_Y = 20^\circ$  est présenté sur la [Figure 4.32](#). Nous observons que les forces tangentielles sont du même ordre de grandeur que les forces normales, ce qui peut donc induire de forts déplacements, notamment tangentiels lorsque les angles de contact sont petits.



**FIGURE 4.32** Distribution des forces exercées par un liquide sur un solide plan à la ligne de contact. Le liquide forme un coin, d'angle d'équilibre  $\theta_Y = 20^\circ$ , la ligne de contact microscopique est en  $x = 0$ . Les forces normales (en bleu) et tangentielles (en rouge) par unité de surface sont représentées et présentent un pic près de la ligne de contact. L'intégration de ces deux courbes donnent  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  pour la force normale et  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$  pour la force tangentielle.

#### 4.4.3 Déplacements élastiques au premier ordre

Nous pouvons ensuite déterminer la réponse élastique d'un substrat plan semi-infini. Nous allons utiliser les forces calculées ci-dessus, mais que nous allons utiliser dans une géométrie axisymétrique. En effet, nous avons vu qu'il est nécessaire d'avoir une taille macroscopique pour couper la réponse élastique sur une échelle macroscopique. Une autre alternative nous l'avons vu serait d'utiliser la réponse élastique d'un substrat d'épaisseur finie. La réponse élastique élastique dans ce cas est une fonction de  $r$ , la distance à l'axe. Nous distinguons les cas suivants :

- $(\delta_{n,n})$  : déplacement normal dû aux forces normales,
- $(\delta_{n,t})$  : déplacement normal dû aux forces tangentielles,
- $(\delta_{t,t})$  : déplacement tangentiel dû aux forces tangentielles,
- $(\delta_{t,n})$  : déplacement tangentiel dû aux forces normales.

Ces déplacements sont obtenus de la façon suivante [178] :

$$\delta_{n,n}(r) = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \int_0^\infty \frac{4r'}{r + r'} K(m) f_n(r') dr', \quad (4.157)$$

$$\text{avec } m = \frac{4rr'}{(r + r')^2}, \quad (4.158)$$

et où  $\nu$  est le module de Poisson,  $E$  le module d'Young et  $K(m)$  l'intégrale elliptique du premier ordre. De la même façon, le déplacement tangentiel dû aux forces tangentielles s'écrit :

$$\delta_{t,t}(r) = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \int_0^\infty \frac{4r'}{r + r'} f_t(r') \left[ \left( \frac{2}{m} - 1 \right) K(m) - \frac{2}{m} Y(m) \right] dr', \quad (4.159)$$

où  $Y(m)$  est l'intégrale elliptique du second ordre. Notons que les intégrales elliptiques présentent une divergence pour  $m = 1$ , c'est-à-dire pour  $r = r'$ . Des forces localisées en un seul point mènent donc bien à une divergence du déplacement. Lorsque les forces sont localisées sur une échelle  $\sigma$ , la divergence logarithmique des intégrales devient de l'ordre de  $\ln(R/\sigma)$ , où  $R$  est la taille de la goutte. Les déplacements croisés s'obtiennent plus simplement :

$$\delta_{n,t}(r) = - \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{\pi E} \int_r^\infty f_t(r') dr' , \quad (4.160)$$

$$\delta_{t,n}(r) = - \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{E} \int_0^r \frac{r}{r'} f_n(r') dr' . \quad (4.161)$$

Notons que les préfacteurs des ces déplacements croisés s'annulent lorsque  $\nu = 1/2$ , donc les déplacements normaux dus aux forces tangentiels et les déplacements tangentiels dus aux forces normales sont inexistantes pour des matériaux incompressibles.

Nous pouvons alors identifier plus finement l'échelle caractéristique des déformations élastiques. Les intégrales des distributions  $f_n$  et  $f_t$  des forces capillaires sont proportionnelles à la tension de surface  $\gamma_{LV}$ , nous pouvons alors définir l'échelle caractéristique  $\ell_e$  par :

$$\ell_e = \frac{(1-\nu^2) \gamma_{LV}}{\pi E} . \quad (4.162)$$

À partir de cette échelle, nous pouvons alors déterminer plus précisément les comportements des déplacements dans les différentes directions en fonction de l'angle de contact  $\theta_Y$ , comme c'est rappelé sur la Table 4.1. Ce tableau montre l'importance des forces tangentiels : pour les déplacements normaux, les effets des forces tangentiels et des forces normales sont équivalents, alors que pour les déplacement tangentiels, les forces tangentiels peuvent dominer.

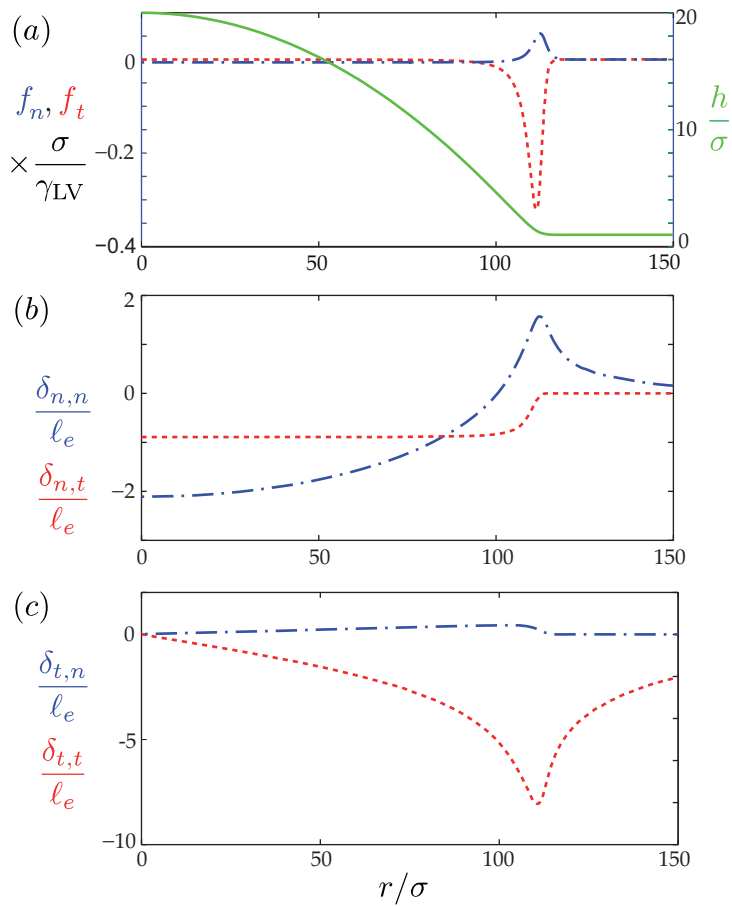
	$\delta_n/\ell_e$	$\delta_t/\ell_e$
Force normale	$\sin \theta_Y$	$\frac{1-2\nu}{1-\nu} \pi \sin \theta_Y$
Force tangentielle	$\frac{1-2\nu}{1-\nu} (1 + \cos \theta_Y)$	$1 + \cos \theta_Y$

TABLE 4.1 Echelles des déplacements dans les directions normales et tangentiels dues aux forces normales et tangentiels, exprimées en fonction de la longueur caractéristique du problème  $\ell_e = \frac{(1-\nu^2) \gamma_{LV}}{\pi E}$ .

Nous calculons les profils de déformations induits par les forces calculées précédemment pour  $\theta_Y = 20^\circ$ . Ces déformations sont calculées pour  $\nu = 0,35$ . Pour les évaluations numériques des intégrales elliptiques (pour  $\delta_{n,n}$  et  $\delta_{t,t}$ ), nous utilisons une méthode présentée dans le livre de Johnson [178] qui permet d'éviter explicitement les divergences. Les déplacements sont présentés sur la Figure 4.33 en (b) et (c). Nous observons que les déplacements normaux produits par les forces tangentiels en rouge sont du même ordre de grandeur que ceux produits par les forces normales. En revanche, les déplacements tangentiels sont beaucoup plus grands que les déplacements normaux produits par les forces tangentiels. Les déplacements  $\delta_{n,n}$  et  $\delta_{t,t}$  ont un maximum proche de la ligne de contact, dont l'amplitude est d'ordre  $\ln(R/\sigma)$ . De plus grandes gouttes provoquent donc une déformation plus grande. Sous la goutte, le déplacement normal montre l'effet des forces dues à la ligne de contact, mais la pression de Laplace n'est pas prise en compte dans ce modèle de forces (4.155) et (4.156).

#### 4.4.4 Perspectives

Grâce au modèle de DFT simplifiée nous pouvons déterminer la déformation induite par les forces capillaires sur un substrat solide élastique sous la ligne de contact. Ceci nous permet de montrer que l'effet des

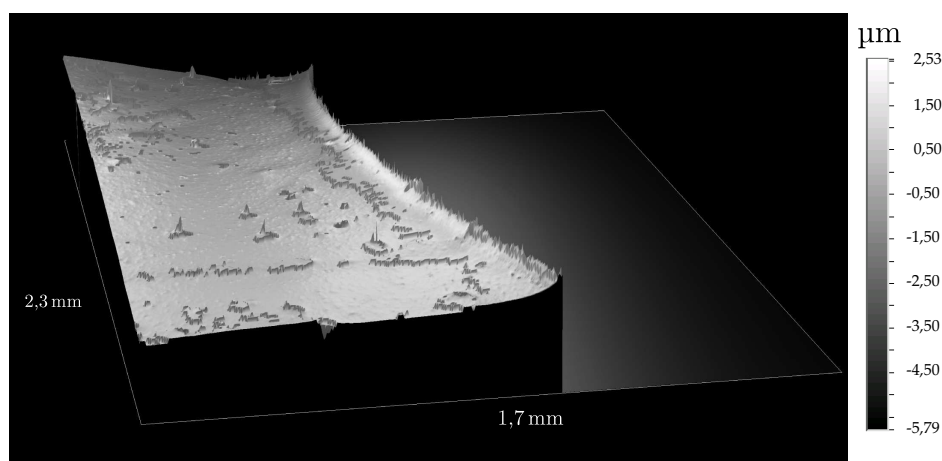


**FIGURE 4.33** (a) Rappel de la distribution des forces de la Figure 4.32. Le profil radial de la goutte est en vert, les forces tangentiellees en rouge (en négatif cette fois-ci car le centre de la goutte est en  $r = 0$ ), les forces normales en bleu. (b) Déplacement normal de la surface du solide induit par ces forces : en rouge tangentiellees, en bleu normales. (c) Déplacement *tangential* de la surface du solide induit par ces forces : en rouge tangentiellees, en bleu normales. L'existence des termes croisés (déplacement normal induit par les forces tangentiellees et inversement) provient du fait que le substrat possède pour ce calcul un module d'Young  $\nu = 0,35$ . S'il était incompressible ( $\nu = 1/2$ ), ces déplacements seraient nuls.



forces tangentielles à la ligne de contact est d'une grande importance pour prédire la forme du bourrelet lorsque l'épaisseur du substrat est finie, et montrent des résultats fondamentalement différents de ceux de Rusanov, et des contributions ultérieures à cette théorie. Toutefois le modèle que nous venons d'utiliser pour le solide présente plusieurs limites. En effet, nous ne prenons pas en compte l'effet de la déformation sur l'expression des forces, or celui-ci peut être très grand, notamment à cause de la pression de Laplace à l'interface solide-liquide. De plus, nous ne prenons pas en compte la pression de Laplace dans le liquide, ce qui peut être introduit numériquement dans notre modèle, mais nécessite beaucoup de puissance de calcul, comme ce que nous avons fait pour déterminer les formes de gouttes axisymétriques au [chapitre 3](#).

Plusieurs expériences permettraient de vérifier ces résultats. L'ensemble des expériences jusqu'ici produites dans la littérature [82, 150, 84, 87] se contente d'utiliser uniquement les forces normales en  $\gamma_{LV} \sin \theta_Y$  pour expliquer les résultats. Pour observer la forme du bourrelet, nous avons effectué une expérience du même type, présentée sur la [Figure 4.34](#), où une goutte de DMSO est posée sur un élastomère de module d'Young  $E = 40$  kPa. La visualisation du profil de l'élastomère est réalisée grâce à un profilomètre optique (Wyko NT9100), qui mesure le profil d'une surface réfléchissante par interférences de coin d'air en lumière blanche. Nous pouvons alors observer un déplacement normal à l'approche de la goutte de l'ordre du micromètre, mais ce dispositif ne permet pas de mesurer les déplacements tangentiels. La goutte sur la partie droite de l'image n'est pas résolue car l'angle de contact est trop grand.



**FIGURE 4.34** Image par un profilomètre optique de la déformation d'un substrat élastique à l'approche de la ligne de contact. La goutte se situe dans la deuxième moitié à droite de l'image, et n'est pas résolue car son angle de contact est trop grand. La ligne de contact traverse donc l'image de part en part vers le fond et sa courbure est bien vers la goutte. La déformation est de l'ordre du micron.

Enfin, ces forces tangentielles doivent avoir un effet lorsque la goutte se déplace puisque ces forces doivent travailler et dissiper de l'énergie. Des études dynamiques permettraient donc de confirmer ou d'infirmer ce modèle.

## 4.5 Dissipation dans le solide

Nous nous intéressons dans cette section à l'étude de la dissipation dans le solide, lorsque la ligne de contact se déplace. Nous venons de rappeler qu'il existe une déformation locale du substrat sous la ligne de contact, due aux forces exercées par le liquide sur le solide. Cette déformation est à l'origine d'un changement de l'angle de contact apparent de la goutte qu'il est difficile de modéliser. Or, lorsque la ligne de contact est mobile, ce bourrelet se déplace avec la ligne de contact, et il existe donc une dissipation supplémentaire à prendre en compte. Cette dissipation doit notamment être reliée aux modules de cisaillement et de pertes

du matériau. En effet, le module de cisaillement détermine le volume du bourrelet, et les pertes le taux de dissipation dans ce volume. Ainsi, ce phénomène peut être à l'origine d'une hystérésis supplémentaire. Il est notoirement connu que l'hystérésis sur des élastomères est très grande, et pouvant atteindre parfois 100 °. De plus, cette dissipation est liée au travail des forces tangentielles dans le solide, et doit donc en théorie être dépendante du modèle de la distribution des forces capillaires dans le solide. Dans cette optique, elle peut permettre de statuer sur cette distribution, ce que nous n'avons pas pu faire de façon univoque grâce à l'étude expérimentale de la [section 4.4](#).

#### 4.5.1 Modélisation de la dissipation

Une première étude théorique de ce phénomène a été donnée par Long *et al.* en 1996 [144] et expérimentalement par Carré, Gastel et Shanahan la même année [82]. Lorsque le mouvement de la ligne de contact est permanent, l'énergie dans un coin de liquide à la distance  $x$  de la ligne de contact est conservée. Pour faire translater le coin à la vitesse  $U$ , la force nécessaire est donnée par l'écart à la situation d'équilibre :

$$F = \gamma_{LV}(\cos \theta_{app} - \cos \theta_{eq}) . \quad (4.163)$$

Le travail de cette force est alors distribué entre le travail des forces de pression  $P = -\gamma_{LV}\kappa$  dans le liquide, ainsi que la dissipation qui s'effectue aux échelles moléculaires en deçà d'une longueur microscopique  $\ell_\mu$ . Cette dissipation est modélisée par un taux de dissipation  $D_\mu(U)$ , sur lequel nous reviendrons au [chapitre 5](#). Le bilan s'écrit alors pour un solide indéformable :

$$U\gamma_{LV}[\cos \theta_{app} - \cos \theta_{eq} - \kappa h] = 6\eta U^2 \int_{\ell_\mu}^x \frac{1}{h} dx + D_\mu(U) . \quad (4.164)$$

Nous voyons que les dissipations aux différentes échelles sont additives, et on peut traiter séparément les phénomènes à l'échelle microscopique. Ainsi, lorsque l'on prend en compte la dissipation supplémentaire dans un solide déformable, le bilan d'énergie (4.164) s'écrit :

$$\cos \theta_{app} - \cos \theta_{eq} = 9Ca \ln \frac{x}{\ell_\mu} + D_\mu(U) + D_{solide}(U) , \quad (4.165)$$

où  $Ca = \eta U / \gamma_{LV}$  est le nombre capillaire. Nous reviendrons amplement sur l'interprétation de cette relation au [prochain chapitre](#). Le taux de dissipation  $D_{solide}$  dans le solide dépend du modèle qui le décrit, et du modèle de la distribution des forces capillaires, puisqu'il dépend de paramètres microscopiques généralement décrits comme une longueur de coupure des forces. Long *et al.* ont montré que la puissance dissipée dans le solide est en  $Ca^{1+m}$  selon le modèle utilisé pour décrire l'élastomère, où  $m$  représente les propriétés dissipatives du solide. Shanahan *et al.* [179, 82] ont trouvé expérimentalement un comportement raisonnablement en accord avec cette loi pour  $m \approx 0,5$ . Ainsi, puisque  $n < 1$ , pour de grandes vitesses, on voit d'après (4.165) que la dissipation est gouvernée par le liquide et non pas le solide, alors que pour de faibles vitesses, c'est l'inverse.

#### Comportement fréquentiel

Si la force linéique exercée par le liquide sur le solide à la ligne de contact est décrite par un dirac  $F \approx \gamma_{LV}\delta(x)$ , alors les contraintes dans le solide se propagent à l'intérieur du substrat sous la ligne de contact avec une largeur de l'ordre de la distance  $z$  à la ligne de contact (voir [Figure 4.35](#)), avec une amplitude en  $1/z$ , puisque l'élasticité est un problème Laplacien. Alors, la déformation dans le substrat est d'ordre :

$$\epsilon \sim \frac{\gamma_{LV}}{G'} \frac{1}{z} , \quad (4.166)$$

car la déformation élastique est due à la force capillaire qui exerce donc un déplacement de l'ordre de  $\gamma_{LV}/G'$ , qui est appliquée sur la zone de taille  $z$ . Le module de cisaillement  $G'$  dépend du temps caractéristique de la déformation  $z/U$ , c'est-à-dire de la fréquence  $f = U/z$ . De plus, la contrainte s'exprime :

$$\sigma \sim G'' \epsilon . \quad (4.167)$$

Alors, la dissipation dans le solide résulte de la dissipation à toutes les échelles et s'obtient par l'intégration de l'énergie volumique dissipée par unité de temps  $f\sigma\epsilon$  dans tout le volume. On l'exprime ici par unité de longueur de ligne de contact :

$$D_{solide}(U) \sim \int dz \int dx G'' \epsilon^2 \frac{U}{z} , \quad (4.168)$$

$$\sim \gamma_{LV}^2 \int df \frac{G''(f)}{G'(f)^2} , \quad (4.169)$$

en effectuant un changement de variable sur l'intégration en  $z$  pour intégrer sur les fréquences  $f = U/z$ , et pour  $\int dx \sim z$ . Nous voyons que la dissipation dans le solide implique alors l'ensemble des fréquences d'excitation du solide déformable. En particulier, si nous utilisons un substrat de faible épaisseur, la dissipation est restreintes aux hautes fréquences car l'intégrale est coupée pour les grands  $z$ , donc on effectue artificiellement un filtre passe-haut pour la dissipation.

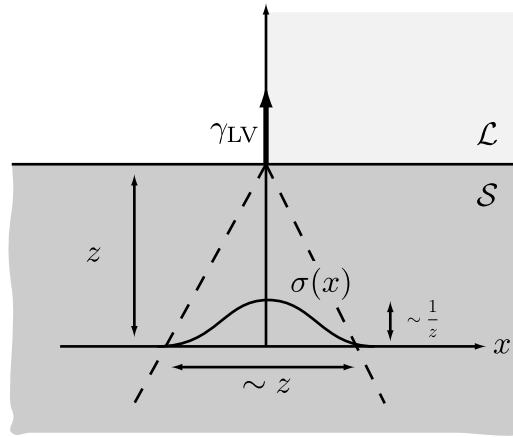


FIGURE 4.35 Contrainte locale dans le substrat lorsqu'une force ponctuelle tire sur l'interface.

### Enjeux

Nous cherchons ici à montrer dans quelle mesure la géométrie du bourrelet influe sur la distribution des contraintes d'une part et d'autre part en quoi la rhéologie du substrat influe sur la dissipation. Nous avons vu à la Figure 4.4 que les élastomères présentent un ou plusieurs maxima du module de dissipation aux fréquences auxquelles les chaînes se dénouent. Ainsi, en réduisant la taille du bourrelet par exemple en diminuant l'épaisseur du substrat, nous avons vu que nous coupons les basses fréquences excitées par le passage de la ligne de contact, et la dynamique de la dissipation doit être considérablement modifiée. De la même façon, la préparation du substrat peut avoir une influence : comment réagit la dissipation lorsque le substrat est sous tension ? Nous voyons que nous pouvons tirer beaucoup d'informations sur la dynamique du bourrelet, sur le substrat lui-même, et sur la distribution des forces capillaires dans le substrat par l'étude dynamique de la ligne de contact sur un substrat déformable.

Nous souhaitons donc dans cette section isoler la dissipation dans le solide et donc étudier la courbe de l'angle de contact en fonction de la vitesse  $Ca$  ( $\theta_{app}$ ). Cette courbe dépend des propriétés du matériau, et notamment de son épaisseur, qui peut être utilisée pour contrôler, nous l'avons évoqué au chapitre 4, la taille typique de la déformation.

### 4.5.2 Dispositif expérimental

#### Élastomères et liquide utilisés

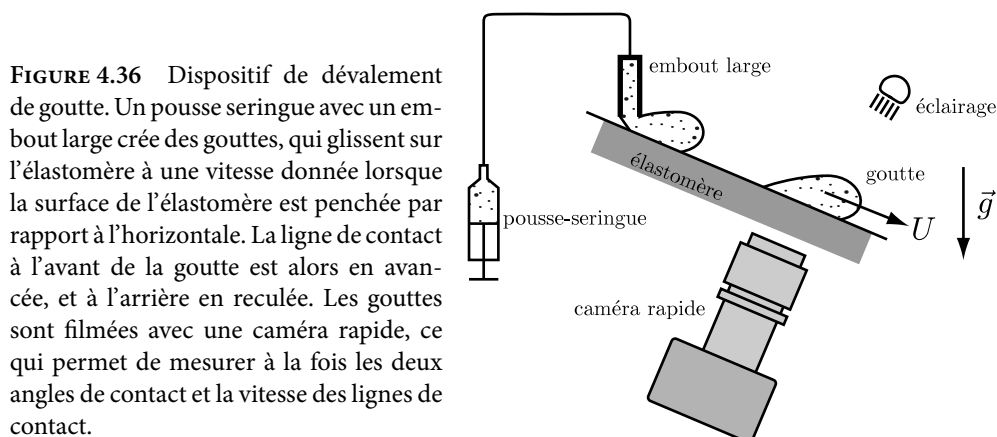
Nous avons à notre disposition les mêmes élastomères que précédemment, de module d'Young de l'ordre de 40 kPa et dont la rhéologie est donnée à la Figure 4.10. Cependant, nous souhaitons faire varier le module d'Young de ces élastomères. Pour cela, une première possibilité est de faire varier le rapport entre base et catalyseur. Seulement, seule une faible gamme est accessible par cette méthode. Pour le RTV EC00, l'échantillon utilisé en mélangeant la base et le catalyseur dans des proportions identiques, nous obtenons un module d'Young de  $E = 35$  kPa, mesuré au rhéomètre selon le même protocole que pour la Figure 4.10. En mélangeant seulement 25 % de catalyseur au lieu de 50 %, nous obtenons un module d'Young de  $E = 15$  kPa. Pour obtenir un substrat plus dur, nous nous tournons vers un autre élastomère silicone bi-composant vulcanisable à froid, le *Elite double 8* fourni par ZHERMACK, de dureté 8 shore A. Un mélange dans des proportions identiques donne un élastomère (rose) de module d'Young  $E = 210$  kPa.

Les élastomères sont moulés par gravité ou par centrifugation (*spin-coating*) sur des *wafer* de silicium, puis démoulés du *wafer* après réticulation, ce qui permet d'avoir des surfaces planes, et de différentes épaisseurs. Les faibles épaisseurs des substrats déposés par rotation sont notamment mesurées grâce à un profilomètre à contact. Pour isoler la dissipation dans le solide, nous avons utilisé des liquides peu visqueux, nous nous sommes donc tournés vers l'eau, qui mouille partiellement ces substrats.

#### Dévalement de gouttes

Pour visualiser le déplacement de la ligne de contact, nous utilisons alors un dispositif de dévalement de gouttes, permettant d'obtenir des vitesses suffisamment grandes car l'eau est un liquide peu visqueux. Des gouttes d'eau sont posées sur un substrat faisant un angle avec l'horizontale. Guidées par la gravité, les gouttes descendent le substrat, et on peut observer alors l'angle d'avancée à l'avant de la goutte, et l'angle de reculée à l'arrière de la goutte. Lorsque la pente du substrat est grande, les gouttes dévalent plus vite, et on fait ainsi varier la vitesse de la ligne de contact.

Ces dévalements sont filmés grâce à une caméra rapide, qui permet d'enregistrer à des fréquences d'acquisition entre 100 Hz et 2000 Hz. En général, des fréquences de l'ordre de 100 Hz sont suffisantes pour les dynamiques que nous enregistrons. Les gouttes sont générées par un pousse-seringue avec un embout large, ce qui permet de créer des gouttes de volumes suffisants et aisément reproductibles. La vitesse limite est atteinte très rapidement, et on considère donc que dans le champ de la caméra, quelques centimètres en aval de l'endroit où elles ont été créées, les gouttes ont atteint leur régime permanent.



**FIGURE 4.36** Dispositif de dévalement de goutte. Un pousse seringue avec un embout large crée des gouttes, qui glissent sur l'élastomère à une vitesse donnée lorsque la surface de l'élastomère est penchée par rapport à l'horizontale. La ligne de contact à l'avant de la goutte est alors en avancée, et à l'arrière en reculée. Les gouttes sont filmées avec une caméra rapide, ce qui permet de mesurer à la fois les deux angles de contact et la vitesse des lignes de contact.

L'éclairage est réalisé de sorte que la goutte apparaisse en noir et le fond en blanc (voir Figure 4.36). Nous positionnons donc un dépoli à l'arrière-plan, éclairé par une source lumineuse blanche, de type LED à forte luminosité. Nous supprimons les éclairages parasites autour de la goutte en entourant le dispositif d'un carton noir. Enfin, nous limitons l'éclairage de la source lumineuse à une taille apparente à peine plus grande

que la goutte par l'objectif de la caméra. Cela permet d'éviter un éclairage rasant au niveau de l'interface de la goutte, et donc d'être dans des conditions proche d'une source ponctuelle, ce qui permet de bien le définir optiquement l'interface (voir Figure 4.37) et d'obtenir un bon contraste sur le capteur.

#### Détection de l'angle apparent et de la vitesse

La détection de l'angle de contact se fait en deux temps. Tout d'abord, nous détectons le profil de l'interface de la goutte et de sa réflexion sur le substrat grâce à l'algorithme de détection de ligne détaillé à l'annexe C.3 (voir Figure 4.37). Ce profil est ensuite ajusté par deux portions d'arc de cercle se croisant à la ligne de contact, définissant ainsi l'angle de contact apparent aisément. Leur équation est donnée par, en notant  $R$  la courbure de l'interface à la ligne de contact,  $x_{LC}$  et  $y_{LC}$  les coordonnées de la ligne de contact,  $\theta_{app}$  l'angle de contact apparent et  $\epsilon$  l'angle entre le substrat et la caméra :

$$\text{si } y < y_{LC} \quad x = x_{LC} \mp R \sin(\theta_{app} + \epsilon) \pm \sqrt{R^2 - [y - y_{LC} - R \cos(\theta_{app} + \epsilon)]^2}, \quad (4.170)$$

$$\text{si } y > y_{LC} \quad x = x_{LC} \mp R \sin(\theta_{app} - \epsilon) \pm \sqrt{R^2 - [y - y_{LC} + R \cos(\theta_{app} - \epsilon)]^2}, \quad (4.171)$$

où les signes  $\mp$  et  $\pm$  sont déterminés par le côté de la ligne de contact considéré. Pour la ligne de contact à droite, en avancée, on prend  $-$  et  $+$ , et inversement pour la ligne de contact en reculée.

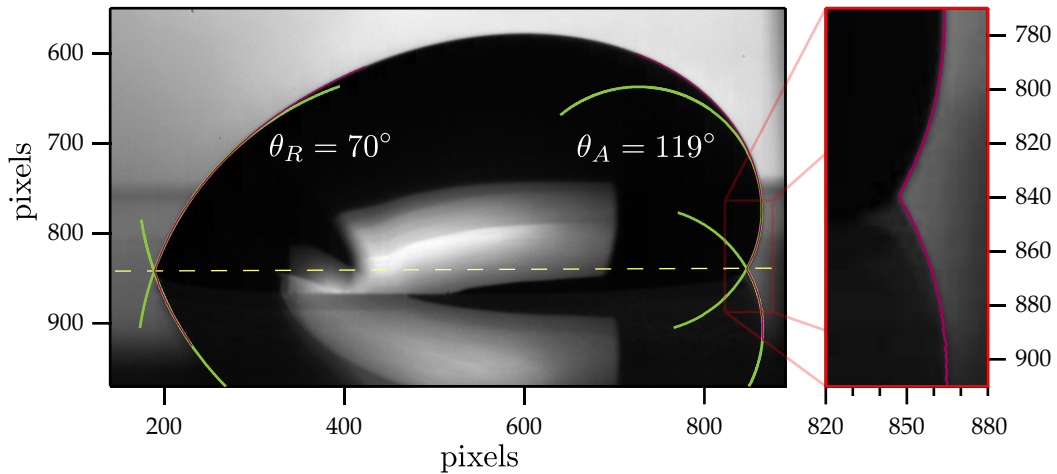


FIGURE 4.37 À gauche, image d'une goutte dévalant le substrat. La caméra est alignée avec le substrat qui a ici un angle de  $21^\circ$ . Le profil ainsi que sa réflexion est détecté à proximité de chaque ligne de contact (en violet). Ce profil est ajusté par deux bicercles en vert, ce qui permet de détecter la position de la ligne de contact ainsi qu'un éventuel mauvais alignement de la caméra. Les angles de contact sont en avancée  $119^\circ$  et en reculée  $70^\circ$ . Le cercle n'est évidemment plus un bon ajustement lorsque l'on s'éloigne de la ligne de contact. À droite, un grossissement sur la ligne de contact en avancée, et sa détection. La ligne de contact est déterminée à quelques pixels près.

Enfin, la vitesse est mesurée en calibrant le grossissement (en enregistrant l'image d'une règle) et en mesurant le déplacement de la ligne de contact entre deux images successives des séquences de dévalement.

#### Courbe de référence – Silanisation

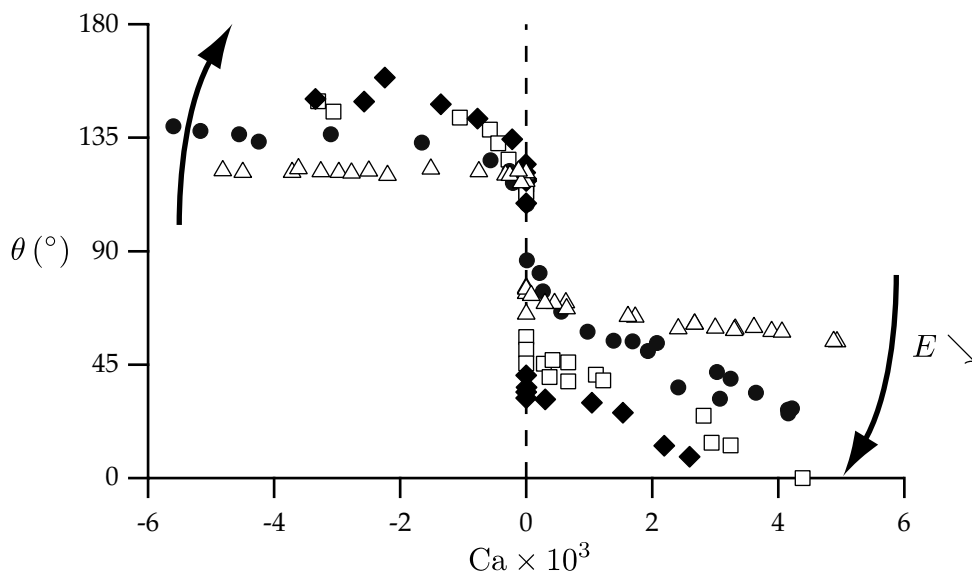
Avant d'étudier l'effet du substrat solide, nous souhaitons isoler la dissipation dans le liquide. Pour cela, nous effectuons la même mesure mais avec un substrat indéformable. Nous choisissons un substrat de verre, une lame de microscope, que nous traitons par silanisation pour rendre le verre partiellement mouillant et limiter l'hystérésis.

Pour effectuer la silanisation, la lame de verre est tout d'abord séchée 30 minutes à l'étuve, afin d'éviter l'hydrolyse des silanes. Elle est ensuite passée dans un plasma d'oxygène, pour créer des radicaux libres à la surface du verre. Enfin, un trichlorosilane sous forme liquide est déposé à côté de la lame de verre dans une petite enceinte fermée, par exemple une boîte de pétri. Le dépôt se réalise donc par phase vapeur pendant douze heures. Les silanes réagissent avec les radicaux oxygènes pour venir faire des ponts SiO à la surface du verre.

#### 4.5.3 Étude qualitative des paramètres expérimentaux

##### Dissipation en fonction du module d'Young du substrat

Tout d'abord, nous étudions l'influence du module d'Young sur la dissipation. La courbe de l'angle de contact apparent en fonction du nombre capillaire est représentée sur la Figure 4.38. Qualitativement, nous observons deux régimes pour chaque courbe. D'une part, à  $Ca$  proche de zéro, nous voyons apparaître l'hystérésis de l'angle de contact, car les courbes apparaissent discontinues en  $Ca = 0$  à cette échelle. Cette hystérésis est de l'ordre de  $50^\circ$ , autour d'un angle central d'environ  $90^\circ$ . Ensuite, les courbes s'écartent de cet angle central, avec une certaine pente. D'autre part, notons sur cette figure la présence, en triangles blancs, de la courbe de référence, c'est-à-dire pour un substrat de module d'Young « infini ». Nous voyons alors apparaître une hystérésis d'une cinquantaine de degré, autour de l'angle  $90^\circ$ , ce qui indique une silanisation de mauvaise qualité, mais dont les pentes à plus grand  $Ca$  permettent d'avoir un ordre de grandeur de la dissipation dans le liquide. Cette pente est en effet beaucoup plus petite que les pentes des autres courbes. Enfin, lorsque le module d'Young diminue, nous pouvons noter deux tendances. D'une part, l'hystérésis augmente, et d'autre part, la pente à grand  $Ca$  augmente aussi. Cela signifie que lorsque le module d'Young augmente, la région déformée dans le substrat augmente, et la dissipation dans le solide augmente, ce qui se traduit par d'une part un angle apparent à vitesse nulle qui est plus grand car le substrat est plus déformé, et d'autre part une dépendance en la vitesse plus prononcée.



**FIGURE 4.38** Angle apparent  $\theta$  en fonction de la vitesse de la ligne de contact adimensionnée  $Ca = U\eta/\gamma_{LV}$  avec  $\gamma_{LV}/\eta = 71 \text{ m s}^{-1}$  pour l'eau, pour différents modules d'Young  $E$ . La vitesse de la ligne de contact est comptée positivement lorsque la ligne de contact est en reculée, c'est-à-dire que c'est la vitesse du solide par rapport au liquide. Sont représentés d'une part le substrat de référence ( $\triangle$ ) sur verre silanisé, de module d'Young considéré comme infini. Puis, nous avons des substrats d'épaisseur 0,54 mm et de module d'Young 210 kPa ( $\bullet$ ), 35 kPa ( $\square$ ), et 15 kPa ( $\blacklozenge$ ).

### Dissipation en fonction de l'épaisseur du substrat

Ensuite, nous étudions la dépendance avec la hauteur du substrat à module d'Young constant. Nous observons sur la Figure 4.39 pour quatre épaisseurs différentes que plus l'épaisseur est faible, plus la dissipation est faible. Plus précisément, nous observons que dans le régime d'avancée de la ligne de contact, l'influence est de façon assez surprenante quasi-nulle, alors que lorsque la ligne de contact recule, aux nombres capillaires positifs, la différence est manifeste pour des substrats dont l'épaisseur varie sur quatre ordres de grandeur. De plus, il semble qu'entre les épaisseurs de  $3,8\ \mu\text{m}$  et  $39\ \mu\text{m}$  il n'y ait que très peu de différence. Lorsque la hauteur change, c'est la longueur de coupure macroscopique déterminant la forme du bourrelet qui change. Lorsque  $h$  diminue, de la même façon que lorsque le module d'Young augmente, le volume du bourrelet diminue, et nous l'avons vu, de façon logarithmique avec  $h$ . De plus, il existe un effet supplémentaire, car les fréquences sondées dans le substrat par le passage de la ligne de contact au-dessus du substrat ne sont pas les mêmes : lorsque  $h$  diminue, les basses fréquences sont coupées. On peut donc s'attendre à un double effet de coupure, à la fois sur le volume, et sur les fréquences de dissipation du substrat. Et c'est probablement ce que l'on voit en dessous de  $39\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond à une fréquence de l'ordre de 100 Hz. Malheureusement, ces fréquences sont en limite des fréquences accessibles par les expériences de cisaillement avec des rhéomètres classiques, donc nous ne pouvons pas aisément comparer avec les fréquences de déroulement des chaînes de l'élastomère utilisé, et qui ne possède pas de données tabulées à ce sujet.

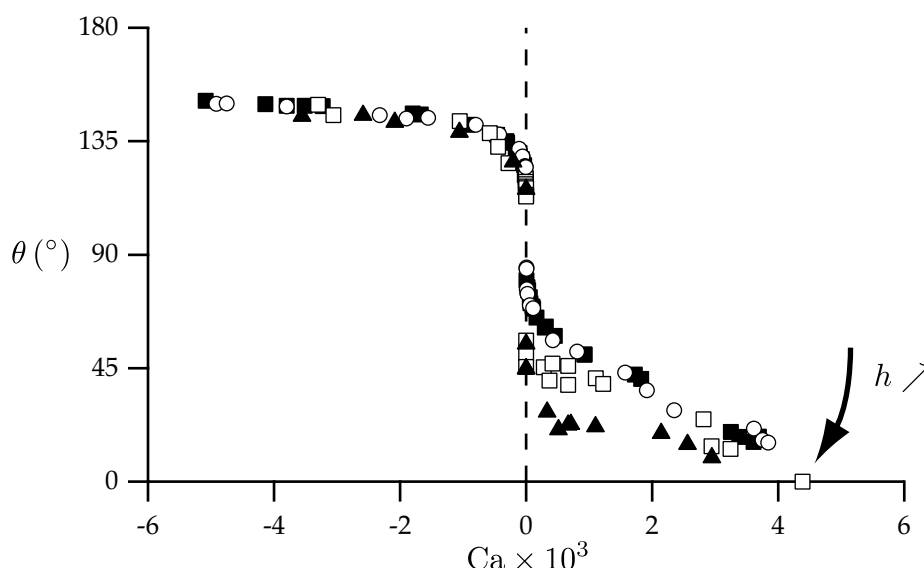
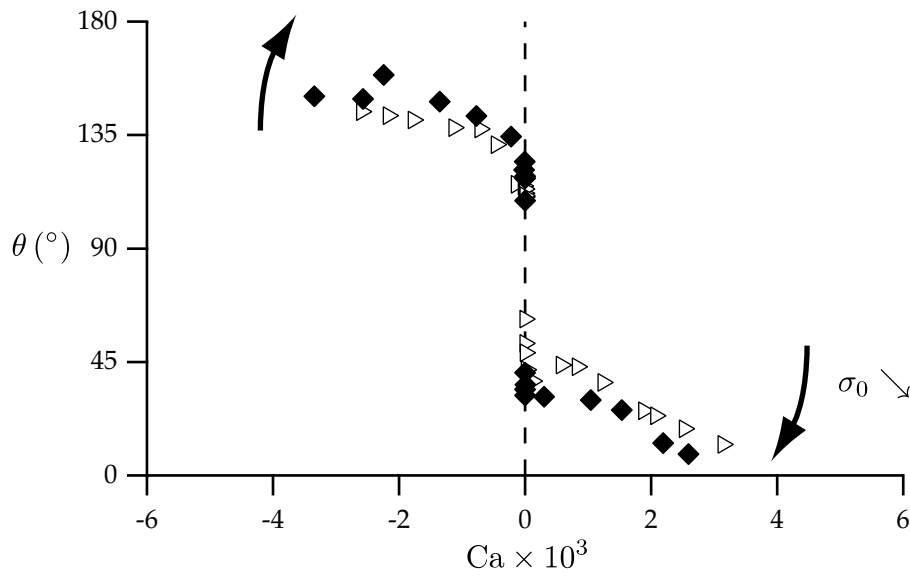


FIGURE 4.39 Angle apparent  $\theta$  en fonction du nombre capillaire pour différentes hauteurs  $h$ , à module d'Young constant  $E = 35\ \text{kPa}$ . Les hauteurs représentées sont :  $3,35\ \text{mm}$  ( $\blacktriangle$ ),  $0,54\ \text{mm}$  ( $\square$ ),  $39\ \mu\text{m}$  ( $\blacksquare$ ),  $3,8\ \mu\text{m}$  ( $\circ$ ).

### Dissipation en fonction de la précontrainte

Enfin, nous pouvons étudier la dissipation en fonction de la précontrainte du substrat. En effet, il existe une forte dépendance avec l'état de préparation du substrat : nous comparons les courbes  $\theta(\text{Ca})$  entre deux substrats très mous de module d'Young  $15\ \text{kPa}$ , mais dont l'un est étiré d'un facteur approximativement deux, ce qui fait rentrer le matériau dans une élasticité non-linéaire. Ainsi, la forme de la distorsion dépend de la précontrainte, et le volume du bourrelet diminue, ce qui diminue la dissipation dans le substrat.



**FIGURE 4.40** Angle apparent  $\theta$  en fonction du nombre capillaire pour un substrat en étirement ( $\triangle$ ) en comparaison avec le même substrat non étiré ( $\blacklozenge$ ), de module d'Young  $E = 15$  kPa, et d'épaisseur initiale  $h = 2,1$  mm.



## 4.6 Conclusion

La distribution de forces exercées par un liquide sur un solide au voisinage de la ligne de contact, que nous avons mise en évidence au [chapitre 2](#), est tout à fait particulière. Rappelons que contrairement aux modèles classiques, notre modèle prévoit une force tangentielle en  $\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_Y)$ , tout en permettant à la loi d'Young de rester valide, et d'être compatible avec les bilans thermodynamiques classiques. Ensuite, nous avons montré que les forces de pression de Laplace nécessaires à la cohérence des résultats ne peuvent pas mener à un flambage des structures solides. Au contraire, cet effet est uniquement visible en compression. Nous avons alors proposé à la [section 4.2](#) une expérience très précise qui a permis de montrer que cet effet est très faible, mais présent.

La [section 4.3](#) s'est ensuite attelée à décrire les effets de flambage lorsque une plaque élastique trempe dans un liquide. Ces effets sont au contraire dus aux forces résultantes à la ligne de contact. Les forces résultantes normales à la ligne de contact sont toujours déstabilisantes. Or, lorsque le liquide mouille partiellement le solide avec un angle inférieur à  $\pi/2$ , les forces tangentielles résultantes à la ligne de contact sont dirigées vers le bas et ont un effet stabilisant. Si le module d'Young est trop faible ou si la plaque n'est pas assez épaisse, ces forces stabilisantes ne sont pas suffisantes et la plaque fléchit. Or, lorsque l'angle de contact est supérieur à  $\pi/2$ , les forces verticales sont dirigées vers le haut et peuvent alors mener à un flambage de la plaque, ce qui correspond à un mécanisme différent.

Ensuite, nous avons examiné de plus près à la [section 4.4](#) la distribution des forces dans le solide à proximité de la ligne de contact. Cette étude n'a été réalisée que dans une approximation linéaire, c'est-à-dire que nous n'avons pas étudié comment la déformation influe sur la distribution en elle-même. Cela nous a permis d'insister sur le fait que les déformations induites par les forces tangentielles sont importantes, et qu'elles sont généralement négligées dans la littérature.

Toutefois, la mesure de la pression de Laplace à la [section 4.2](#) ne permet pas de distinguer quelle est la tension de surface en jeu. En effet, nous ne sommes toujours pas capables de déterminer quelle est la réelle distribution des forces au niveau microscopique. Si le solide est localement un liquide, alors il n'y a pas de forces tangentielles, et la force globale que peut exercer un liquide sur un solide provient des pressions de Laplace qui doivent alors être reliées aux tensions de surface  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ . Au contraire, si le solide est indéformable, alors la force tangentielle doit être celle que nous avons prédite en DFT simplifiée et la pression de Laplace en  $\gamma_{LV}$ . Il est plus probable que pour des modules d'Young intermédiaires, l'effet soit une combinaison des deux.

Enfin, nous avons étudié qualitativement à la [section 4.5](#) la dissipation dans le substrat lorsque la ligne de contact est mobile et avons examiné l'influence de plusieurs paramètres macroscopiques sur la dissipation. Cette dissipation indique que les effets géométriques à la ligne de contact sont difficiles à estimer. En effet, toute une gamme de fréquences sont mises à contribution par les contraintes qui se propagent dans le substrat. Ainsi, nous avons montré qu'il est aisé de diminuer la dissipation lorsque l'épaisseur du substrat diminue, ce qui permet de couper la gamme basses des fréquences qui sont excitées.

En résumé, la distribution des forces capillaires a une grande influence sur la géométrie du substrat. Même lorsque le module d'Young est grand, on peut s'attendre à de grandes déformations à l'échelle moléculaire au voisinage de la ligne de contact. Cette déformation a ensuite une forte influence sur la distribution des forces, ce qui en fait un problème particulièrement non-linéaire. Cette non-linéarité possède deux origines. D'une part, c'est une non-linéarité géométrique : lorsque le substrat est très courbé proche de la ligne de contact, il faut prendre en compte d'autres contraintes de type pression de Laplace qui influent en retour sur la géométrie (et qui elles-mêmes ne sont modélisables en l'état que pour de faibles courbures). D'autre part, la non-linéarité provient de la description de l'élasticité qui n'est probablement plus valide aux échelles moléculaires sous la ligne de contact, lorsque les gradients de forces capillaires sont considérables. Au final, on peut s'attendre à ce que la géométrie du substrat sous la ligne de contact soit proche d'une géométrie de type partiellement Young où le substrat est plan, partiellement Neumann où le substrat est pincé et forme localement un coin. Cela indique donc d'autant plus que le comportement du solide influe sur la distribu-

tion des forces capillaires, et donc que les forces exercées par le liquide sur le solide dépendent du solide. Il reste donc encore à créer un modèle pour le solide qui permette de décrire une transition de type Young vers Neumann en fonction du module d'Young.

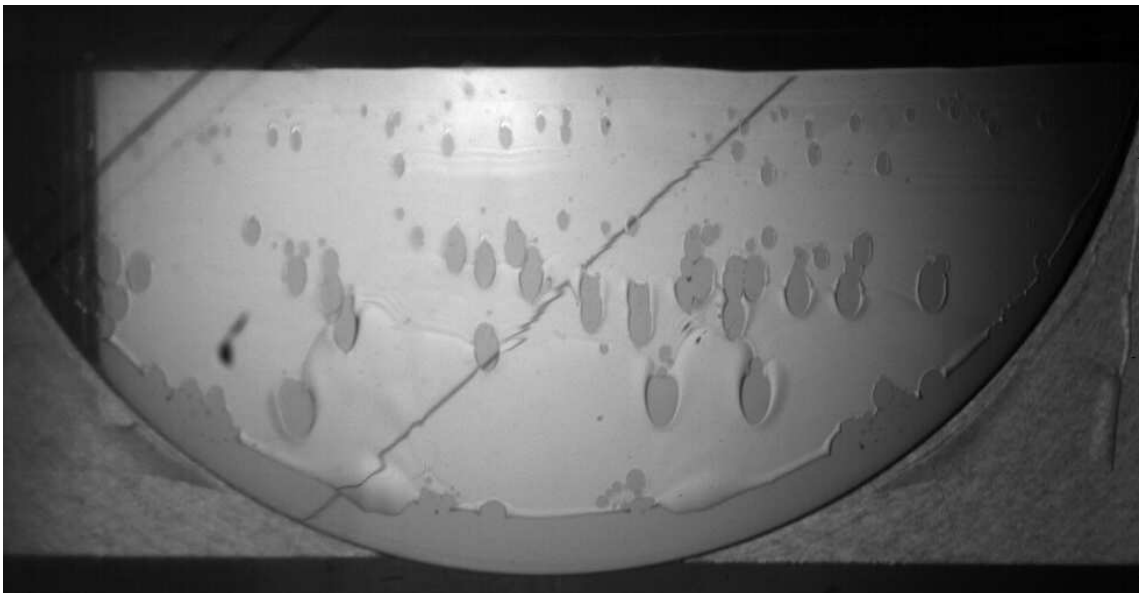
# Chapitre 5

## Entraînement d'air

*Yeah, shake it, woo shake that bubble butt.*

SPONGEBOB, 2000

SpongeBob SquarePants Season 2, ep. 23b, "Bubble Buddy"



## Chapitre 5 : Entraînement d'air

[↑ retour à la table des matières](#)

<b>5.1</b>	<b>Transitions de mouillage dynamique</b>	<b>234</b>
5.1.1	La ligne de contact mobile . . . . .	234
5.1.2	Modes de dissipations . . . . .	238
5.1.3	Les transitions dynamiques de mouillage et de dé mouillage . . . . .	243
5.1.4	De l'utilisation des huiles silicones . . . . .	244
<b>5.2</b>	<b>Avancée de la ligne de contact</b>	<b>247</b>
5.2.1	Dispositif . . . . .	247
5.2.2	Seuil d'entraînement . . . . .	249
5.2.3	Trous de remouillage . . . . .	253
<b>5.3</b>	<b>Dissipation dans la phase vapeur</b>	<b>255</b>
5.3.1	Analyse dimensionnelle . . . . .	255
5.3.2	Modèle hydrodynamique . . . . .	256
5.3.3	Taux de dissipation de l'énergie . . . . .	259
5.3.4	Influence de la pression de l'air . . . . .	263
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>263</b>

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes principalement intéressés aux situations où la ligne de contact est statique. Nous avons eu l'occasion d'aborder le cas d'une ligne de contact mobile dans le [chapitre précédent](#) et étudié la [dissipation dans le solide](#). Ici, nous nous intéressons au cas d'un solide indéformable qui rentre dans un bain de liquide. La ligne de contact est donc en avancée, et nous nous intéressons à la transition de dé mouillage. Nous allons montrer que cette situation n'est pas le symétrique de la transition de mouillage du fait d'un confinement asymétrique des écoulements dans le coin de liquide. Ainsi, la présence d'une phase gazeuse et ses propriétés ont une importance cruciale pour décrire le seuil de cette transition.

## 5.1 Transitions de mouillage dynamique

### 5.1.1 La ligne de contact mobile

#### Nombre capillaire

Lorsqu'un coin de liquide se déplace sur un solide, nous devons prendre en compte un nouvel élément : la dissipation. Lorsque le solide est indéformable, la seule dissipation est due à la viscosité  $\eta_\ell$  du liquide. Si l'échelle de l'écoulement, la taille du coin de liquide qui se déplace à la vitesse  $U$ , est de l'ordre de  $L$ , alors les forces visqueuses en  $\eta_\ell \text{grad } \mathbf{v}$  sont de l'ordre de :

$$F_{visq} \approx \eta_\ell \frac{U}{L} . \quad (5.1)$$

Lorsque le coin se déplace à vitesse constante en régime permanent, ces forces doivent être compensées par les forces capillaires en  $\gamma \kappa$ , où  $\kappa$  est la courbure de l'interface et  $\gamma$  sa tension de surface. Cette courbure est imposée par l'échelle macroscopique, et est donc d'ordre  $1/L$ . On a alors :

$$\eta_\ell \frac{U}{L} \approx \frac{\gamma}{L} , \quad (5.2)$$

ce qui se réduit à :

$$\text{Ca} \approx 1, \quad (5.3)$$

en ayant défini le nombre capillaire :

$$\text{Ca} = \frac{U\eta\ell}{\gamma}. \quad (5.4)$$

Ce nombre compare donc la vitesse de la ligne de contact avec une autre vitesse  $\gamma/\eta$ , de l'ordre de  $70 \text{ m s}^{-1}$  pour l'eau, et il vaut un lorsqu'il y a équilibre entre les forces capillaires et les forces visqueuses. Or, pour la plupart des écoulements, ce nombre est petit devant un, et les phénomènes de transition de mouillage dynamique que nous allons voir plus bas interviennent pour des nombres capillaires de l'ordre de  $10^{-2}$ . Il est donc en général plus petit que cela dans la plupart des expériences d'étalement :  $\text{Ca} \approx 10^{-5}$  à  $10^{-3}$ . La viscosité serait-elle donc négligeable ?

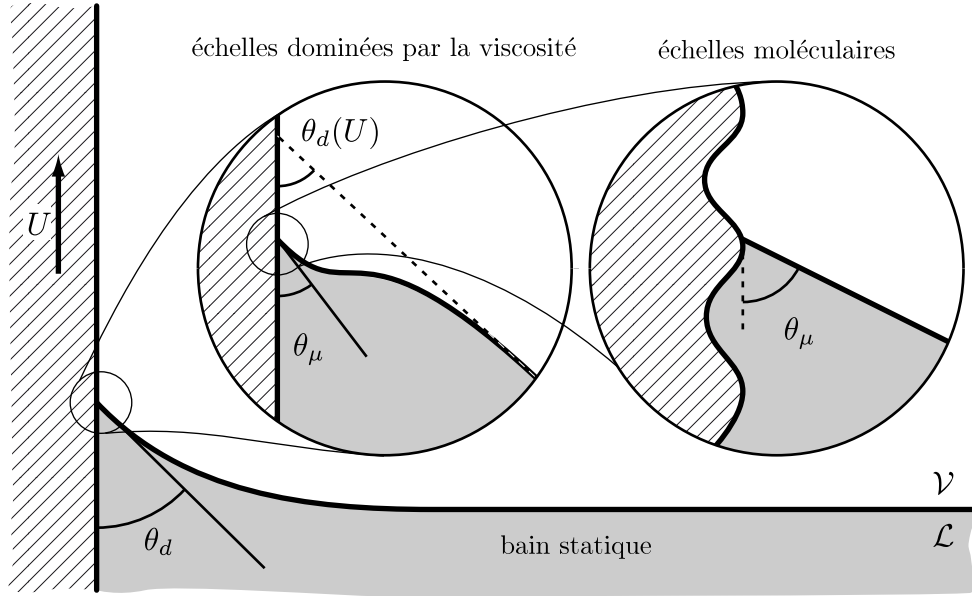
### Échelles d'observation

Cette viscosité devient en fait importante proche de la ligne de contact. En effet, l'écoulement est confiné dans un coin, et l'échelle caractéristique de l'écoulement devient de plus en plus petite à mesure que l'on s'approche de la ligne de contact. La viscosité a donc une importance seulement à certaines échelles. À l'échelle macroscopique, la forme de l'interface est gouvernée par l'équilibre entre la tension de surface, et un autre phénomène physique statique, s'il existe, ce qui peut être par exemple la gravité, et l'échelle macroscopique est alors imposée par  $\ell_\gamma$ , la longueur gravito-capillaire (voir Figure 5.1). Ensuite, aux échelles plus petites, la viscosité commence à se faire sentir sur la forme de l'interface, et cela sur plusieurs décades, comme cela a été vérifié expérimentalement par plusieurs équipes à partir de 1989 [180, 181, 182]. Ainsi, lorsque les effets de la viscosité augmentent, alors la courbure de l'interface augmente pour pouvoir contrer cet effet. Aux échelles plus petites alors, les contraintes visqueuses divergent, et donc la courbure aussi. Enfin, aux échelles microscopiques, il devient nécessaire de spécifier comment la dissipation agit, la viscosité étant un concept macroscopique. Au final, la viscosité, même à faible nombre capillaire, ne peut jamais être négligée car celle-ci impose la forme dès que l'échelle d'observation est plus petite que l'échelle macroscopique. Pourtant, l'effet de la viscosité peut se résumer en une condition aux limites microscopique : la forme macroscopique est statique, et on définit la condition aux limites en tant qu'angle dynamique, qui dépend de la vitesse, et qui résume tous les effets visqueux des échelles inférieures.

Finalement, pour pouvoir décrire l'interface d'un coin de liquide en mouvement, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des échelles d'observation. On parle d'une physique multi-échelles, ce qui fait appel à des outils complexes tels que l'identification asymptotique des solutions de chaque régime aux conditions aux limites de chaque échelle d'observation.

### Échelle microscopique – Paradoxe de Huh et Scriven

Nous allons maintenant nous intéresser à la modélisation de la viscosité aux échelles microscopiques. Lors d'un écoulement visqueux, la théorie hydrodynamique standard impose une vitesse nulle sur les bords de l'écoulement, à l'interface liquide. Ce point de vue est à l'origine du fameux paradoxe de Huh et Scriven énoncé en 1971 [183]. En effet, si la vitesse est nulle à l'interface liquide-solide et que le coin de liquide avance, le gradient de vitesse dans le liquide diverge à l'approche du coin, et donc l'énergie dissipée diverge aussi, ce qui n'est pas compatible avec le fait qu'il faut une force finie pour faire bouger le coin. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 5.2(a), à une distance  $x$  du coin, le gradient de vitesse est de l'ordre de  $\partial_x v = U/x \tan \theta$ . Le taux volumique de dissipation visqueuse est donc  $\epsilon \approx \eta \ell (\partial_x v)^2$ . Si on intègre sur tout le coin d'une distance microscopique  $\ell_\mu$  du coin à une distance macroscopique  $L$ , alors le taux de dissipation



**FIGURE 5.1** Échelles d'observation de l'interface. À l'échelle macroscopique le profil résulte de l'équilibre entre des effets statiques, ce qui impose l'échelle de perturbation de l'interface, par exemple  $\ell_\gamma$ , qui résulte de l'équilibre entre la capillarité et la gravité. Aux échelles mésoscopiques, la viscosité commence à intervenir, et la pente de l'interface varie continûment sur plusieurs décades. À l'échelle microscopique, le profil résulte d'effets purement capillaires, la viscosité n'intervient plus. Figure inspirée de [73].

s'écrit par unité de longueur de ligne de contact [33] :

$$\dot{E}_{visq} \approx \eta \ell \int_{\ell_\mu}^L \left( \frac{U}{x \tan \theta} \right)^2 x \tan \theta dx, \quad (5.5)$$

$$\approx \frac{\eta \ell U^2}{\tan \theta} \ln \left( \frac{L}{\ell_\mu} \right). \quad (5.6)$$

La distance microscopique  $\ell_\mu$  représente donc une longueur de coupure pour éviter la divergence de l'intégrale. Le modèle hydrodynamique standard ne permet donc pas de décrire convenablement le déplacement de la ligne de contact. Il faut en fait ajouter dans le modèle certains paramètres microscopiques, et le déplacement macroscopique du coin de liquide dépend dans une certaine mesure de la description microscopique du coin. Plus spécifiquement, si la dépendance est logarithmique comme pour (5.6), l'influence du paramètre microscopique est difficile à déterminer expérimentalement.

Ce paradoxe est en général levé en introduisant une *longueur de glissement*, suggérée par Hocking en 1977 [184, 185, 186]. La longueur de glissement  $\ell_s$  est définie comme étant la distance entre la paroi solide et l'endroit où la vitesse s'annule par extrapolation de l'écoulement hydrodynamique sous la paroi [voir Figure 5.2(b)]. Ainsi, on remplace la condition  $v_x = 0$  en  $z = 0$  par :

$$v_x = \ell_s \frac{\partial v_x}{\partial z}. \quad (5.7)$$

Elle est mesurée depuis une dizaine d'années par des techniques optiques ou d'AFM de l'ordre de quelques longueurs moléculaires au micron, et elle dépend de la rugosité et des interactions avec le solide [134, 187, 188, 189, 190]. Notamment, la longueur de glissement peut devenir très grande lorsque le substrat est hydrophobe [191] ou lorsque la rugosité du substrat augmente [190, 192]. D'autres modèles existent et peuvent aussi lever ce paradoxe comme l'existence d'un film précurseur [193], ou de l'évaporation à la ligne de contact [194]. Ils mènent à des résultats équivalents du moment que la longueur microscopique et la longueur macroscopique sont bien séparées.

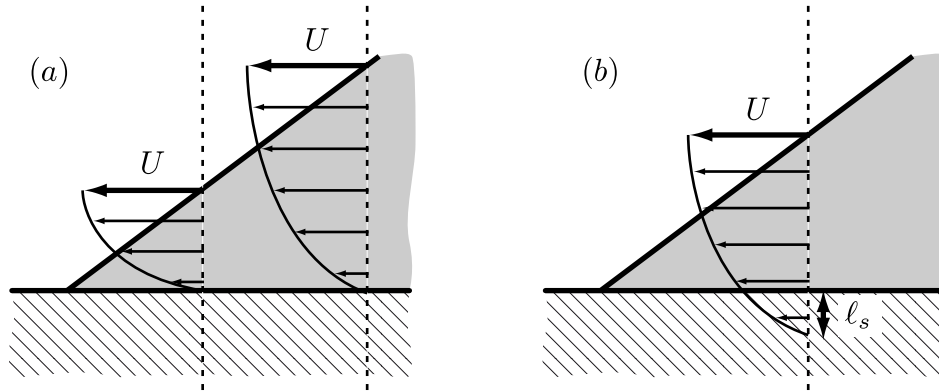


FIGURE 5.2 Écoulement d'un coin de liquide à la vitesse  $U$ . (a) Dans le cadre de l'hydrodynamique classique, la vitesse relative entre le liquide et le solide à l'interface liquide-solide est nulle. Le gradient augmente à mesure que l'on s'approche de la ligne de contact. (b) Lorsque l'on prend en compte une longueur de glissement, on évite la singularité de l'énergie dissipée.

### Angle microscopique

Que se passe-t-il alors à l'échelle microscopique ? Peut-on négliger la viscosité ? Y-a-t-il une séparation d'échelle entre les phénomènes capillaires que nous avons décrits dans la [première partie](#) de cette thèse et les effets de viscosité ? Pour estimer cet effet, nous pouvons examiner comment la condition de glissement présentée ci-dessus influe sur l'angle du coin aux échelles moléculaires. Lorsque le coin fait quelques longueurs de glissement, le gradient de la vitesse s'écrit dans l'approximation linéaire :

$$\frac{\partial v_x}{\partial z}(z) = cste = \frac{U - v_x(0)}{h} = \frac{U - \ell_s \frac{\partial v_x}{\partial z}}{h}, \quad (5.8)$$

donc :

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{U}{h + \ell_s}. \quad (5.9)$$

Le taux de dissipation visqueuse s'écrit alors :

$$\dot{E}_{visq} \approx \eta \ell \int_0^L \left( \frac{U}{x \tan \theta + \ell_s} \right)^2 x \tan \theta dx, \quad (5.10)$$

$$\approx \frac{\eta \ell U^2}{\tan \theta} \left[ \ln \left( 1 + \frac{L \tan \theta}{\ell_s} \right) + \frac{1}{1 + \frac{L \tan \theta}{\ell_s}} - 1 \right]. \quad (5.11)$$

Cette énergie dissipée a été injectée par le travail des forces capillaires, qui ont tiré sur le coin avec la force  $\gamma(\cos \theta - \cos \theta_{eq})$ . Ainsi, la variation de l'angle d'équilibre microscopique, à une distance par exemple de l'ordre de  $\ell_s$  de la ligne de contact, est donné par  $\Delta \cos \theta \approx Ca$ , avec un coefficient numérique de l'ordre de un (et pour un  $\tan \theta$  de l'ordre de un), ce qui est donc inférieur à  $10^{-3}$ . Ainsi, à l'échelle où les forces visqueuses sont régularisées, l'angle microscopique que fait un coin de liquide en mouvement est l'angle d'équilibre. Ainsi, la sélection de l'angle microscopique provient d'effets purement capillaires. Si le substrat est homogène, on peut considérer que l'angle microscopique est l'angle d'Young. Si celui-ci est inhomogène, soit chimiquement, soit à cause de la rugosité, ce sont des effets d'activation et de comportements collectifs à l'échelle moléculaire qui vont sélectionner l'angle d'équilibre.

### 5.1.2 Modes de dissipations

#### Dissipation visqueuse dans le liquide

Pour décrire le comportement de la ligne de contact mobile, on étudie expérimentalement l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire, représenté sur la [Figure 5.3](#). Cette courbe révèle plusieurs phénomènes. Tout d'abord, à vitesse nulle, l'angle présente une discontinuité, c'est ce que nous avons déjà appelé l'hystérésis de l'angle de contact. Que l'on approche par des vitesses positives ou négatives un coin de liquide statique, l'angle de contact semble converger d'un point de vue macroscopique vers l'angle d'avancée, ou vers l'angle de reculée. Ici, on définit une vitesse positive de la ligne de contact lorsque le coin de liquide est en reculée, c'est-à-dire lorsque la vitesse relative du coin de liquide par rapport au solide est dirigée vers la zone mouillée du solide. Ensuite, nous observons que l'angle de contact s'écarte encore plus de sa valeur statique lorsque la vitesse est non-nulle. La dépendance de l'angle dynamique avec l'angle de contact a été décrite par Voinov en 1976 [195] pour de faibles angles de contact dans un modèle hydrodynamique.

En effet, lorsque le mouvement de la ligne de contact est permanent, l'énergie dans un coin de liquide à la distance  $x$  de la ligne de contact est conservée. Pour faire translater le coin à la vitesse  $U$ , la force nécessaire est donnée par l'écart à la situation d'équilibre :

$$F = \gamma(\cos \theta - \cos \theta_{eq}) . \quad (5.12)$$

Le travail de cette force est alors distribué entre le travail des forces de pression  $P = -\gamma\kappa$  sur le coin, ainsi que la dissipation visqueuse, décrite au delà d'une longueur microscopique  $\ell_\mu$  par (5.6). La dissipation à des échelles inférieures est elle modélisée par un taux de dissipation  $D_\mu(U)$ . Le bilan s'écrit alors :

$$U\gamma[\cos \theta - \cos \theta_{eq} - \kappa h] = 6\eta_\ell U^2 \int_{\ell_\mu}^x \frac{1}{h} dx + D_\mu(U) . \quad (5.13)$$

L'information importante ici est que les dissipations aux différentes échelles sont additives, et on peut traiter séparément les phénomènes à l'échelle microscopique. À partir de cette équation on peut ensuite retrouver l'équation qui relie l'angle local à une échelle  $x$  [196] :

$$\theta^3 = \left( \theta_{eq}^2 + \frac{D_\mu(U)}{\gamma U} \right)^{3/2} + 9Ca \ln \frac{x}{L} , \quad (5.14)$$

ce qui nous donne une relation qui dépend de l'angle microscopique  $\theta_\mu$  qui est apparu en tant que condition microscopique, de l'angle d'équilibre  $\theta_{eq}$ , et de l'échelle macroscopique  $L$ .

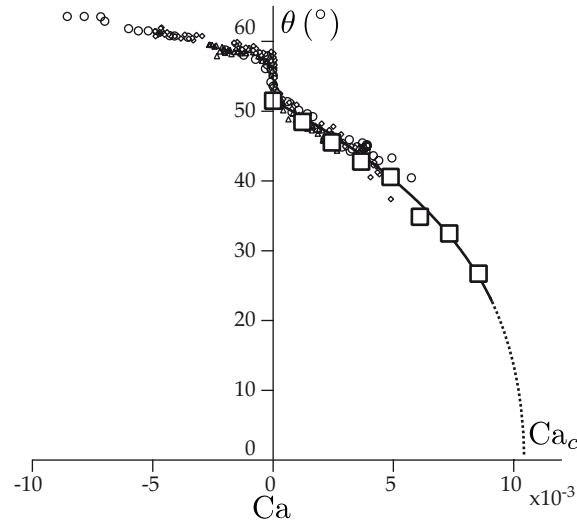
Finalement, si on regroupe la dissipation aux échelles microscopiques dans un seul paramètre  $\theta_\mu$ , on retrouve la relation de Cox-Voinov [195, 186] :

$$\theta^3 = \theta_\mu^3 + 9Ca \ln \frac{x}{L} . \quad (5.15)$$

L'angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  ne correspond donc pas forcément à l'angle d'équilibre. La pente du profil varie logarithmiquement avec la distance à la ligne de contact, ce qui ne permet pas nous l'avons aussi vu de définir d'angle de contact dynamique dans cette région. Une extension de ce modèle a ensuite été donnée par Cox en 1986 [186] pour des profils généralisés, puis par Hocking [197, 198] et Eggers notamment [199] (voir ci-dessus), mais l'expression (5.15) reste en général une bonne approximation. Il rend compte en effet d'une dépendance de l'angle de contact macroscopique apparent en  $Ca^{1/3}$ , ce qui a été observé dans de nombreuses expériences [200, 201, 202].

Le fait que l'on retrouve l'équation de Cox-Voinov permet de valider dans une certaine mesure la description à grande échelle, et d'affirmer que la viscosité dynamique participe seulement lorsque la vitesse de la ligne de contact est suffisamment grande. La description du comportement à faible vitesse reste à déterminer, c'est-à-dire qu'il faut encore modéliser la dissipation aux échelles microscopiques  $D_\mu(U)$ .





**FIGURE 5.3** Angle de contact dynamique apparent en fonction du nombre capillaire pour des huiles silicone de PDMS sur des substrats fluorés. La figure et les données expérimentales en ( $\square$ ) sont issues de [203] et en ( $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\diamond$ ) de [201]. La vitesse est positive lorsque le liquide recule sur le solide. La ligne représente une solution numérique donnée par un modèle hydrodynamique complet (5.23).  $Ca_c$  désigne le nombre capillaire critique auquel on attend la transition de mouillage dynamique par extrapolation en pointillés de la courbe numérique.

### Description hydrodynamique complète de l'interface

Pour pouvoir décrire l'ensemble des échelles impliquées dans la physique de l'interface à l'approche de la ligne de contact mobile, l'approche standard est d'utiliser un modèle hydrodynamique dans l'hypothèse de lubrification et possédant une longueur de glissement. Cette description suppose un nombre capillaire faible, et une pente faible du profil proche de la ligne de contact. Les effets inertiels sont négligés, ce qui signifie que la longueur visqueuse  $\ell_\nu = \eta^2/\rho\gamma$  est plus grande que n'importe quelle autre longueur du problème. Enfin, nous n'introduisons pas dans ce modèle les origines de l'hystérésis, donc les surfaces sont homogènes et géométriquement planes. Dans ce contexte, l'équation de Navier-Stokes se réduit à l'équation de la lubrification, c'est-à-dire une équation différentielle du premier ordre en temps et en espace sur la hauteur du profil de l'interface  $h(z, t)$ , voir Figure 5.4. La géométrie considérée ici est celle d'une plaque verticale que l'on tire d'un bain de liquide, situation que nous allons mettre en place expérimentalement à deux reprises dans la suite. La coordonnée  $z$  est donc verticale, et la hauteur du profil  $h$  est mesurée horizontalement.

L'équation de Navier-Stokes qui décrit l'écoulement dans le coin de liquide se réduit dans ces approximations à l'équation de lubrification, et lorsque l'on prend en compte la longueur de glissement, elle s'écrit [204, 205] :

$$\gamma \partial_z \kappa - \rho g + \frac{3\eta_\ell(U_p - U)}{h(h + 3\ell_s)} = 0. \quad (5.16)$$

Ici,  $U_p$  est la vitesse de la plaque et  $U$  la vitesse du liquide moyennée sur un profil le long de  $x$ . Cette équation représente l'équilibre des forces entre la pression de Laplace en  $\gamma\kappa$ , la gravité  $\rho g$ , et la viscosité  $\eta_\ell$ , dont l'effet est modifié par la longueur de glissement  $\ell_s$ . La courbure s'exprime dans ces coordonnées :

$$\kappa = \frac{\partial_{zz}h}{(1 + \partial_z h^2)^{3/2}}. \quad (5.17)$$

Nous ne faisons pas ici d'approximation de faible pente pour pouvoir se raccorder au bain. Enfin, nous

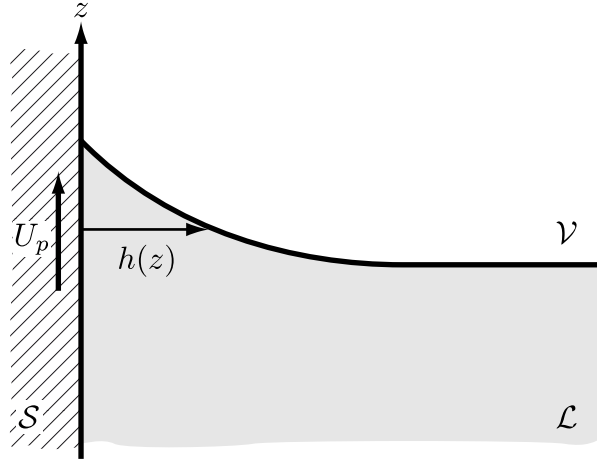


FIGURE 5.4 Notations pour la description hydrodynamique.

avons la condition de conservation de la matière :

$$\partial_t h + \partial_z(hU) = 0 . \quad (5.18)$$

Ensuite, les conditions aux limites sont les suivantes. Loin de la plaque, le bain est défini par  $z = 0$  et  $h = \infty$ . Nous avons de plus une pente perpendiculaire à la plaque, donc  $\partial_z h = -\infty$  et  $\kappa = 0$ . À la ligne de contact en  $z = z_{cl}$ , nous avons  $h = 0$ . De plus la pente est donnée par une condition de raccordement à l'angle microscopique  $\theta_\mu$  :  $\partial_z h = -\tan \theta_\mu$ . Enfin, il n'y a aucun flux de liquide à la ligne de contact donc  $hU = 0$ , ce qui traduit que la vitesse ne diverge pas.

Nous pouvons adimensionner ces équations par la longueur capillaire :

$$\ell_\gamma = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} . \quad (5.19)$$

Les vitesses sont adimensionnées par  $\gamma/\eta\ell$ , et le temps est donc adimensionné par  $\eta\ell\ell_\gamma/\gamma$ . Les deux équations (5.16) et (5.18) se résument alors à l'équation du second ordre suivante :

$$\partial_t h + \text{Ca} \partial_z h + \partial_z [h^2(h + 3\lambda_s)(\partial_z \kappa - 1)] = 0 , \quad (5.20)$$

où le nombre capillaire est formé sur la vitesse de la plaque  $U_p$  :  $\text{Ca} = U_p \eta \ell / \gamma$ , et  $\lambda_s = \ell_s / \ell_\gamma$  un petit paramètre.

### États stationnaires

Nous cherchons tout d'abord des solutions stationnaires, donc telles que  $\partial_t h = 0$ . Dans ce cas, la position de la ligne de contact est fixe en  $z_{cl}$ , et il est plus judicieux d'effectuer un changement d'origine pour les  $z$ , en le remplaçant par  $z + z_{cl}$ . L'équation (5.20) se réécrit alors :

$$\text{Ca} \partial_z h + \partial_z [h^2(h + 3\lambda_s)(\partial_z \kappa - 1)] = 0 . \quad (5.21)$$

Cela s'intègre facilement avec  $h = 0$  en  $z = 0$  :

$$\text{Ca} h + h^2(h + 3\lambda_s)(\partial_z \kappa - 1) = 0 , \quad (5.22)$$

c'est-à-dire :

$$\partial_z \left( \frac{\partial_{zz} h}{(1 + \partial_z h^2)^{3/2}} \right) = 1 - \frac{3Ca}{h(h + 3\lambda_s)} . \quad (5.23)$$

Cette équation doit être résolue avec les conditions aux limites que nous avons énoncées plus haut. Notamment, proche du bain statique,  $h \rightarrow \infty$  donc nous pouvons ignorer le terme visqueux en  $Ca$ . Il reste donc un profil de courbure constante  $\partial_z \kappa = 1$  en termes adimensionnés, comme on s'y attend pour un bain statique où la pression de Laplace est équilibrée par la pression hydrostatique. La solution près du bain en  $z = -z_{cl}$  est donc aisée et est donnée par les intégrations successives, sachant que  $h'(z) \rightarrow -\infty$ . On a donc  $\kappa = z + z_{cl} \approx h''(z)/h'(z)^3$ , et donc  $z + z_{cl} = -1/h'(z)$ , c'est-à-dire :

$$h(z) = -\ln \left( \frac{z + z_{cl}}{C} \right) \quad \text{pour } z \rightarrow -z_{cl} , \quad (5.24)$$

où  $C$  est une constante d'intégration. Cette constante est ensuite déterminée en faisant correspondre cette solution avec la solution complète, donnée par (5.23), ainsi qu'avec la condition aux limites à la ligne de contact, où l'angle doit correspondre à l'angle de contact  $\theta_\mu$ . Pour un angle microscopique et un nombre capillaire donné, il y a donc une solution unique caractérisée par  $z_{cl}$ . Il n'y a pas de solution analytique complète, mais on peut l'obtenir numériquement, ou son inverse,  $\widehat{Ca}(z_{cl})$ , pour un angle microscopique  $\theta_\mu$  donné.

Enfin, nous pouvons relier ce résultats à l'angle apparent que fait le ménisque. En effet, dans la théorie classique, la solution externe (5.24) se prolonge jusqu'à la plaque et fait un angle  $\theta_d$  avec la plaque. La solution externe correspondante doit alors vérifier [206] :

$$z_{cl} = \pm \sqrt{2(1 - \sin \theta_d)} , \quad (5.25)$$

où on rappelle que  $z_{cl}$  est adimensionné par  $\ell_\gamma$  et où le signe dépend de la valeur de  $\theta_d$ . Si celui-ci est supérieure à  $\pi/2$ , alors  $z_{cl}$  est sous le bain statique, et donc  $z_{cl} < 0$ . Inversement, si  $\theta_d < \pi/2$ , alors  $z_{cl} > 0$ . Cette relation est utilisée expérimentalement pour déterminer l'angle de contact apparent dans cette géométrie puisque  $z_{cl}$  est beaucoup plus facile à mesurer que la pente locale du profil, et cela donne une définition univoque de l'angle de contact apparent.

### Dissipation rugueuse à la ligne de contact

Il existe de nombreux modèles moléculaires pour pouvoir expliquer la dissipation à l'approche de la ligne de contact : le fait que l'interface est diffus, l'évaporation, la rugosité [207, 208]... Un modèle est celui de la théorie cinétique moléculaire, développée par Blake et Haynes en 1969 [209]. Ce modèle considère des processus activés thermiquement qui permettent le déplacement de la ligne de contact le long d'un potentiel constitué de barrières d'énergie successives d'amplitude  $V$ . La longueur d'onde de ces puits de potentiel est notée  $\ell_j$ , et peut être due soit à la rugosité géométrique de l'interface, soit à des hétérogénéités chimiques des énergies de surface. Elle peut donc aller d'une taille moléculaire à des échelles beaucoup plus grandes. Si la ligne de contact est à l'équilibre, les molécules à la ligne de contact passent d'un puits à l'autre par des sauts, grâce à l'énergie thermique  $k_B T$ . La fréquence moyenne à laquelle les molécules passent d'un puits à l'autre est donc pondérée par un facteur de Boltzmann. Si l'on note  $\tau$  le temps moyen équivalent et  $\tau_0$  un temps microscopique typiquement, l'intervalle de temps entre deux collisions dans le liquide, alors on a :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{\tau_0} \exp \left[ -\frac{V}{k_B T} \right] . \quad (5.26)$$

Lorsqu'une force  $F$  pousse la ligne de contact, la fréquence est plus grande d'un facteur  $\sinh(F\ell_j^2/2k_B T)$  car la force fait se pencher le potentiel le long duquel les molécules bougent. Ce facteur vaut vers un lorsque

la force s'annule. La vitesse de la ligne de contact est alors microscopiquement donnée par  $\ell_j/\tau$ , et donc d'après (5.12) [210] :

$$U = \frac{2\ell_j}{\tau_0} \exp \left[ -\frac{V}{k_B T} \right] \sinh \left[ \frac{\gamma \ell_j^2}{2k_B T} (\cos \theta - \cos \theta_{eq}) \right]. \quad (5.27)$$

À partir de cette relation, on peut ainsi déterminer  $D_\mu(U)$  dans l'équation (5.14), fonction de  $k_B T$ ,  $V$ ,  $\ell_j$ ,  $\tau_0$ ,  $U$  et  $\gamma$ . Ensuite, l'argument du sinus hyperbolique est en général très grand devant un, cela se simplifie donc en :

$$U = U_0 \exp \left[ \frac{F \ell_j^2}{2k_B T} \right], \quad (5.28)$$

ce qui décrit une dépendance exponentielle entre la force et la vitesse de la ligne de contact. Le facteur d'amplitude  $U_0$  de la vitesse de la ligne de contact est une vitesse microscopique,  $U_\mu = \ell_j/\tau_0$ , pondérée par un facteur de Boltzmann. Cette vitesse  $U_\mu$  est probablement très grande devant la vitesse réelle de la ligne de contact (nous avons le choix pour la vitesse intrinsèque entre  $\gamma/\eta$ , de l'ordre de la dizaine de mètres par seconde, et la célérité du son dans le liquide, deux ordres de grandeur au-dessus, donc dans les deux cas très grande devant le millimètre par seconde), ce qui fait que le facteur  $V/k_B T$  est très grand devant un dans la plupart des cas, de sorte que  $\exp[-V/k_B T] \ll 1$ .

Il existe des tentatives d'explication des paramètres microscopiques  $V$ ,  $\ell_j$  et  $\tau_0$ . On peut noter celle de Pomeau en 2000 [211], pour qui le potentiel  $V$  est déterminé par un processus de transfert dans la phase vapeur par évaporation, ce qui mène à un facteur de Boltzmann de l'ordre de  $\rho_{vap}/\rho_{liq} \approx 10^{-3}$ , mais il est difficile à vérifier expérimentalement indépendamment de  $\ell_j/\tau_0$ . C'est plutôt la longueur microscopique  $\ell_j$  dans le facteur exponentiel qui détermine le comportement de l'angle de contact à faible vitesse. Elle a été déterminée expérimentalement pour plusieurs systèmes. Tout d'abord dans le cas des basses températures, Prevost *et al.* en 1999 [212] ont trouvé des dépendances exponentielles de la vitesse en fonction de la force du type (5.28) pour des longueurs  $\lambda_j$  de l'ordre de 10 nm, une dizaine de fois plus grandes que l'échelle moléculaire. Cet ordre de grandeur a été confirmé par Petrov *et al.* en 2003 [213] pour des solvants organiques sur des substrats de polymères fluorés amorphes jusqu'à des nombres capillaires de  $10^{-4}$ .

PHYSICAL REVIEW LETTERS  
VOLUME 83, NUMBER 2 12 JULY 1999 349

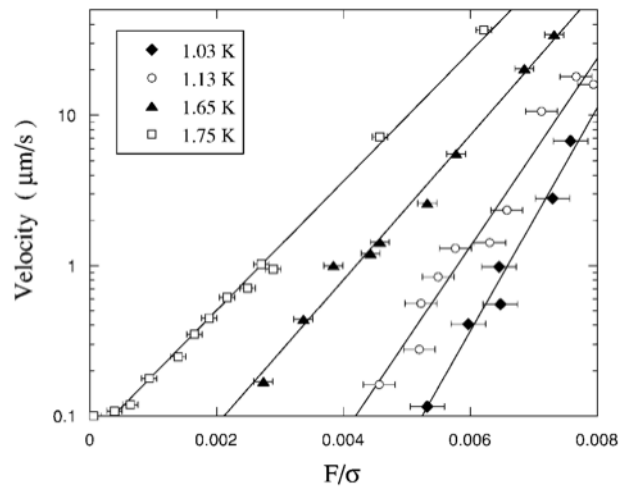


FIGURE 5.5 Vitesse de la ligne de contact en fonction de la force, une autre manière de représenter la Figure 5.3, car la force est en  $\cos \theta - \cos \theta_{eq}$  [équation (5.12)], mais pour les très faibles vitesses. Cette figure est issue de [212]. Elle montre la vitesse d'un front d'hélium liquide sur du césium. La vitesse est bien exponentielle, et la pente de chaque série de points à des températures différentes est bien en  $1/T$ , ce qui confirme l'activation thermique (5.28) pour ce système.

FIG. 3. Plot of the CL velocity as a function of the applied force for various temperatures. Solid lines are exponential fits to the experimental data. The relative horizontal position of the curves is arbitrary since the absolute force is unknown.

Au final, il n'existe pas encore de nos jours de modèle qui permette de relier les paramètres microscopiques qui apparaissent dans les différents modèles à des données expérimentales comme la densité ou l'amplitude des défauts chimiques. L'hystérésis ne peut donc pas encore être expliquée en ces termes et ne peut pas en pratique être déduit des caractéristiques microscopiques d'un matériau.

### 5.1.3 Les transitions dynamiques de mouillage et de dé mouillage

Ce sujet est d'une importance cruciale pour beaucoup d'applications technologiques : que se passe-t-il lorsque l'on tire *rapidement* les solides sous les liquides ? Lorsque la vitesse augmente, la dissipation augmente car l'angle du coin de liquide diminue. La force que peut supporter un coin de liquide [voir Figure 5.6(a)] est au plus  $\gamma(1 - \cos \theta_{eq})$ , pour laquelle l'angle de contact du coin est  $\theta = 0$ , et la dissipation visqueuse dans le coin maximale. On attend donc une transition de mouillage lorsque la vitesse est supérieure à cette vitesse critique, et pour un angle dynamique nul, correspondant à la dissipation dans un coin d'angle nul. Cette transition est appelée transition de mouillage dynamique. Au-delà de la transition de mouillage, la ligne de contact se « détache » du bain auquel elle était rattachée, et un film de liquide est entraîné par le solide [214]. C'est ainsi que l'on réalise le dépôt d'une couche de liquide sur un solide en sortant le solide d'un bain du liquide (*dip-coating*) à une vitesse supérieure à la vitesse critique. Ce phénomène a été décrit théoriquement par Landau et Levich en 1940 [173] et expérimentalement par Morey en 1940 [215] et Goucher et Ward avant lui sur des fibres en 1922 [216]. La transition toutefois a été mal décrite jusqu'à ce que des théories hydrodynamiques complètes permettent de rendre compte des expériences récentes [200, 201, 203], qui montrent que l'angle de contact dynamique n'est pas tout à fait nul à la transition. En effet, seule une théorie hydrodynamique multi-échelle récente, développée récemment par Eggers [199] et Snoeijer *et al.* [202], a permis de décrire complètement la transition.

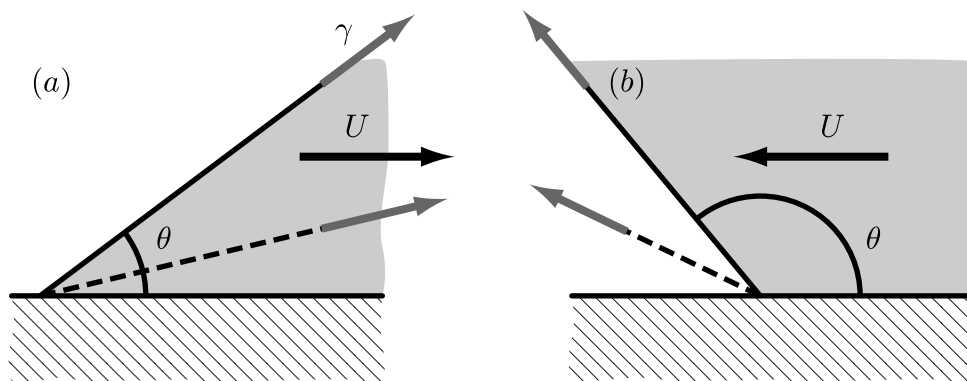


FIGURE 5.6 (a) Transition de mouillage dynamique. Lorsque l'angle baisse, la force maximale est atteinte pour  $\theta = 0$  pour laquelle la dissipation dans le coin est maximale. (b) Transition de dé mouillage dynamique. Lorsque l'angle tend vers  $\pi$  et au contraire, la dissipation ne diverge pas. Rien ne retient alors le mouvement de la ligne de contact, il ne devrait donc pas exister de transition de dé mouillage.

Ensuite, les transitions de dé mouillage dynamique ont été jusqu'ici assez peu étudiées. Il s'agit cette fois de la transition inverse, où un film de la phase vapeur est entraîné sous le liquide au-delà de la vitesse critique. Contrairement à la transition de mouillage dynamique, celle-ci devrait intervenir lorsque l'angle dynamique tend vers  $\pi$ . Or pour cet angle, la singularité de la dissipation dans le coin de liquide disparaît [voir Figure 5.6(b)]. Le cadre hydrodynamique utilisé pour décrire la transition de mouillage dynamique ne prévoit donc pas de transition de dé mouillage. Finalement, la transition de dé mouillage a été beaucoup moins étudiée expérimentalement car elle est d'une part difficile à obtenir (pour des vitesses de transitions beaucoup plus grandes), et d'autre part car son comportement théorique n'est jusqu'ici pas encore très bien compris. Or, cette transition est d'une grande importance dans de nombreuses applications technologiques : pour pouvoir améliorer l'efficacité des trempages, il faut que le solide *rentre* à un moment donné lui aussi

à grande vitesse dans le bain de liquide. Mais au-dessus de la vitesse critique d'entraînement d'un film d'air, des bulles de gaz sont entraînées à la surface du solide, ce qui réduit dramatiquement la qualité du dépôt d'une couche mince de liquide. Nous allons donc étudier ici comment décrire cette transition de démouillage dynamique. Nous verrons en particulier que d'autres phénomènes de confinement, dus à une dissipation dans la phase gazeuse qui est entraînée, interviennent.

### Enjeux

L'impact d'objets sur des interfaces liquides permet d'entraîner de petites bulles d'air dans le liquide. C'est le cas par exemple lorsque des gouttes tombent dans l'océan [217], ou lorsqu'un liquide est versé dans un réservoir à une vitesse suffisamment grande [218, 219]. L'entraînement d'air est en général un facteur limitant dans des applications industrielles comme pour les techniques de revêtement ou de gravure pour la microfabrication en phase liquide [220, 221]. Les cas d'entraînement de l'air lorsque des jets de liquides impactent un réservoir du même liquide [222, 223, 218, 219] est assez bien compris : le jet déforme l'interface et forme une pointe étroite, qui se déstabilise au delà d'une vitesse critique  $U_e$  et forme alors des bulles d'air qui sont entraînées dans le réservoir [224]. Le seuil d'entraînement est principalement déterminé par les propriétés du liquide comme pour la transition de mouillage :  $U_e \sim \gamma/\eta_\ell$ , et provient de la même façon de l'équilibre entre la viscosité du liquide  $\eta_\ell$  et sa tension de surface  $\gamma$ . Changer les propriétés du gaz n'a qu'une faible influence sur ce mécanisme [218, 219].

Une vision différente est toutefois récemment apparue dans le contexte de gouttes percutant un substrat solide, pour lequel la présence de l'air possède une importance considérable [225, 226, 227]. Il a été montré que les projections induites par l'impact peuvent être conséquemment réduites lorsque la pression de l'air est baissée d'un facteur trois par rapport à la pression atmosphérique. Cela a provoqué un grand enthousiasme en particulier car baisser la pression d'un gaz ne change pas sa viscosité  $\eta_g$  [228, 229, 230] : la pression n'intervient que dans la densité du gaz ainsi que la vitesse de propagation des ondes sonores et le libre parcours moyen. Un paradoxe similaire est rencontré lorsque l'entraînement d'air est provoqué par l'avancée rapide des lignes de contact, situation dans laquelle le liquide avance sur une surface solide plate que le liquide mouille partiellement [231, 232, 220, 233, 234, 235]. Encore une fois, il a été montré que baisser la pression du gaz change significativement le seuil d'entraînement d'air [235, 236]. Ces points de vue expérimentaux contredisent le point de vue classique pour lequel, pour une mouillabilité donnée, la vitesse de la ligne de contact est gouvernée par les propriétés du liquide et est de l'ordre de  $\gamma/\eta_\ell$  [186, 231, 73], la phase gazeuse n'ayant qu'une très faible influence.

Dans ce chapitre, nous souhaitons mettre en évidence le rôle de l'air dans la transition de mouillage de la ligne de contact en avancée. Le système que nous étudions est alors le système modèle suivant : une plaque partiellement mouillante est plongée dans un bain de liquide visqueux à une vitesse donnée, voir la Figure 5.8.

#### 5.1.4 De l'utilisation des huiles silicones

Pour étudier la dissipation, nous devons utiliser des liquides non-volatils et de viscosité contrôlée. De plus, il est souvent nécessaire de faire varier cette viscosité, et de garder les autres paramètres constants, tels que la tension de surface ou la densité. Quelques liquides regroupent ces propriétés, et sont largement utilisés dans la littérature pour cela, ce sont les alcanes ou les huiles silicones. En effet, la viscosité de ces liquides change en faisant varier le poids moléculaire des chaînes, c'est-à-dire leur longueur. Les huiles silicones sont par exemple des chaînes non réticulées de PDMS, dont nous avons déjà vu la formule à la Figure 4.9. De plus, les autres propriétés importantes de ces liquides, la densité et la tension de surface, sont approximativement constantes lorsque le poids moléculaire varie, car les propriétés des molécules dépendent peu de la longueur de la chaîne. De plus, ces huiles sont non-volatiles du fait de leur très grande masse moléculaire, et très peu sensibles aux contaminations, car elles ne sont pas polaires, et inertes chimiquement avec la plupart des produits, ce qui en fait un produit peu dangereux. Des risques d'irritations sont les seuls désagréments, avec le fait que cela se nettoie *très* mal...

La viscosité des polymères non réticulés est en racine carrée de à leur masse moléculaire à partir de  $2,5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Notamment, une huile silicone de viscosité 20 mPa s correspond à des chaînes de PDMS d'environ  $3 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , et une huile de viscosité 5 Pa s à environ  $60 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Enfin, les longueurs de chaînes sont relativement monodisperses. Leur densité varie très peu dans toute cette gamme, de l'ordre de  $d = 0,96$  à 25 °C. Enfin, leur tension de surface est de l'ordre de  $\gamma = 21 \text{ mN m}^{-1}$ . Évidemment, ces propriétés dépendent beaucoup de la température, notamment la viscosité, qui varie de l'ordre de 1 % par degré.

Ensuite, pour étudier le mouvement d'une ligne de contact, il faut choisir le bon substrat. De plus, pour éviter une complexité supplémentaire, il est nécessaire de réduire l'hystérésis. Le substrat doit donc être le moins rugueux possible, et posséder une tension de surface homogène. Pour supprimer la rugosité, le choix s'oriente vers des solides cristallins, coupés selon un plan atomique. Certains utilisent le mica, d'autre le silicium. Le silicium a l'avantage d'être disponible pour de grandes surfaces, sur une échelle de l'ordre de 10 cm, alors que le mica est souvent plus petit. Or les cristaux possèdent en général une grande cohésion, et donc la plupart des liquides sont en mouillage total sur ces solides. Il est donc souvent nécessaire d'ajouter un traitement chimique hydrophobe sur la surface du solide pour abaisser sa tension de surface. Il s'agit généralement de les recouvrir d'un tapis moléculaire de fonctions hydrogénées (méthyles  $\text{CH}_3$ ) ou fluorées ( $\text{CF}_3$ ), comme le téflon. Il existe donc différents traitements en fonction du solide. Pour du verre par exemple, le traitement classique est la silanisation, où l'on greffe de l'octadécyltrichlorosilane (OTS,  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CF}_3$ ) sur la surface. Pour le silicium ou le mica, on dépose des polymères fluorés, tels que le FC725 fourni par 3G ou le AF1600 par DUPONT. Les polymères fluorés sont déposés par trempage (*dip-coating*) du solide dans une solution de ces polymères dans un solvant, et lorsque le solide est retiré du bain à vitesse constante, le solvant s'évapore, et il reste une couche d'épaisseur constante de ces polymères, qu'il peut être nécessaire de recuire, pour obtenir au final un substrat homogène.

Dans les expériences décrites dans la suite, nous avons utilisé des tranches de silicium poli, appelées *wafer*. Lorsque ces tranches sont taillées dans l'orientation des plans cristallins du silicium puis polies, les *wafer* possèdent des surfaces quasiment planes à l'échelle atomique, et il reste au plus une centaine de marches atomiques sur toute la surface de la tranche, de l'ordre de 10 cm. Ensuite, nous effectuons sur le *wafer* un dépôt par *dip coating* dans le FC725. La solution dans laquelle est trempé le wafer est une solution à 6% de FC725 dans l'acétate d'éthyle. Elle est déposée sur la wafer en le retirant verticalement d'un bain de cette solution à faible vitesse ( $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ ). Lorsque le solvant s'évapore, il reste une couche de faible épaisseur des polymères fluorés. Un rapide coup d'œil au dépôt montre une couleur uniforme sur tout le *wafer*, virant sur le bleu. On crée ainsi une couche d'épaisseur submicronique relativement constante d'après les interférences optiques homogènes produites dans la couche. Il est crucial que le dépôt se fasse à vitesse constante sans vibrations pour qu'il soit uniforme, sans quoi nous voyons des lignes ou des zones de couleurs différentes sur le *wafer*. Au final, nous effectuons ce dépôt pour permettre aux huiles d'être en mouillage partiel sur le silicium, sans quoi elles seraient en mouillage total. De plus, ce dépôt permet d'atteindre une hystérésis relativement faible, de l'ordre de quelques degrés. Ainsi, l'angle de contact obtenu des huiles sur ce substrat est d'environ  $\theta = 50^\circ$ , comme nous le vérifierons plus bas.

### Caractérisation de la surface

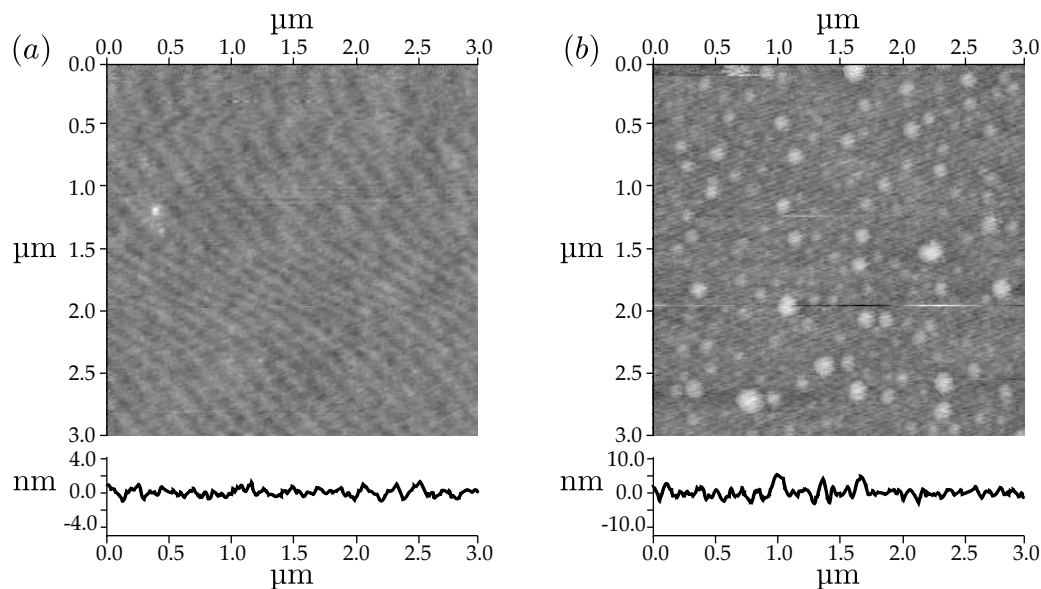
Nous souhaitons tout d'abord caractériser le revêtement au FC725. En effet, ce type de revêtement vieillit, et nous souhaitons le quantifier un minimum d'un point de vue microscopique. Pour cela, nous avons recours à une visualisation de la surface par AFM, c'est-à-dire grâce à un microscope à force atomique. C'est une sonde qui sert à visualiser la topographie d'une surface à l'échelle atomique.

Nous utilisons une pointe (un *cantilever*) dite de *tapping* excitée à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Dans notre cas, la fréquence d'excitation est très légèrement supérieure à la fréquence de résonance, de l'ordre de 300 kHz, pour une raideur de  $40 \text{ N m}^{-1}$ . Lorsque la pointe, d'une taille de quelques atomes, s'approche de la surface, sa fréquence de résonance est modifiée par la présence du substrat, et permet ainsi de visualiser la présence d'atomes. Lors de cette expérience, nous travaillons avec une très faible



réduction d'amplitude, pour pouvoir détecter la présence de phases liquides à la surface sans les perturber, lorsque le solide a déjà été trempé dans les huiles par exemple. Le balayage est effectué perpendiculairement à l'axe du *cantilever* (de la pointe), et la fréquence de balayage est égale à 1 Hz. L'amplitude de la résonance de la pointe est mesurée grâce à un laser qui est réfléchi par le *cantilever* sur une photodiode à quadrant, ce qui permet d'enregistrer les différences d'amplitude de la lumière réfléchie précisément, et dont le signal est de l'ordre du Volt lorsque le *cantilever* est loin du contact dans l'air. La correspondance entre la tension et l'amplitude en nanomètres est d'environ  $25 \text{ nm V}^{-1}$ .

Ainsi, nous pouvons comparer deux *wafer* de silicium revêtus de FC725, l'un venant d'être préparé, présenté sur la Figure 5.7(a), et l'autre ayant passé une heure dans un bain d'huile Figure 5.7(b). On constate plusieurs choses. D'une part, le revêtement est homogène et plat à l'échelle atomique, c'est-à-dire au nanomètre près. D'autre part, lorsqu'il est en présence d'huile, des nanogouttes d'huile restent présentes sur le substrat. Certaines de ces gouttes sont mobiles, et déplacées par la pointe AFM, tandis que d'autres sont bien ancrées, et l'image reste constante après plusieurs balayages successifs. Ces nanogouttes sont des crêpes, puisqu'elles font une épaisseur de la dizaine de nanomètres, sur 100 nm de large. Le fait que des nanogouttes d'huile restent ancrées sur le substrat est ce qui explique qu'il est commun en électromouillage de préparer des substrats de silicium, d'utiliser le AF1600 comme isolant, puis de laisser le substrat s'imprégner dans des huiles silicones quelques heures pour ensuite utiliser ce substrat avec de l'eau, et obtenir une hystérésis très faible, de l'ordre de  $1^\circ$  [103]. Enfin, qualitativement, lorsque le substrat reste plongé plus longtemps dans le bain, les gouttes ont tendance à s'élargir, ce qui indique bien un vieillissement du substrat. Dans la suite, lorsque de tels substrats sont préparés, ils sont toujours relativement neufs, et on ne les laisse pas séjourner dans l'huile.



**FIGURE 5.7** En haut, images en niveau de gris des topographies AFM des substrats de silicium avec un revêtement de FC725. En bas, profil d'une coupe transversale des images. (a) Le revêtement est fait dans l'heure précédent l'AFM. On observe qu'il est plat à l'échelle du nanomètre. Les stries sont des artefacts de la mesure et dépendent de la vitesse de balayage. (b) Le substrat a été plongé dans l'huile silicone. On observe des gouttes d'huile, qui peuvent se déplacer ou rester ancrées, d'une hauteur de 10 nm, et de largeur 100 nm. Ces gouttes ont tendance à s'élargir lorsque le *wafer* a passé plus de temps dans l'huile.



## 5.2 Avancée de la ligne de contact

À la ligne de contact, au niveau du front de liquide, l'air est confiné dans un coin et peut être entraîné par le liquide. Cox [186] a prédit une dépendance logarithmique en  $\eta_g/\eta_\ell$ . Or cette dépendance n'a pas été observée dans des expériences classiques d'entraînement [231, 232, 220, 233, 234, 235]. Il faut noter toutefois que ces expériences possèdent une complexité phénoménologique puisqu'on observe des lignes de contact déstabilisées en formes de dents de scies qui émettent de petites bulles aux bouts des pointes.

Pour étudier l'entraînement d'air, nous devons monter un dispositif qui permette à la fois de visualiser le film dans le bain de liquide, mais aussi d'aller suffisamment vite pour pouvoir dépasser le seuil d'entraînement. En effet, si l'on suppose que la situation de l'entraînement d'air est la symétrique de la transition de mouillage, et est alors déterminée par les propriétés du liquide, on attend une vitesse de l'ordre de  $\gamma/\eta_\ell$ , ce qui nous donne typiquement de 0,1 à 1 cm s<sup>-1</sup>.

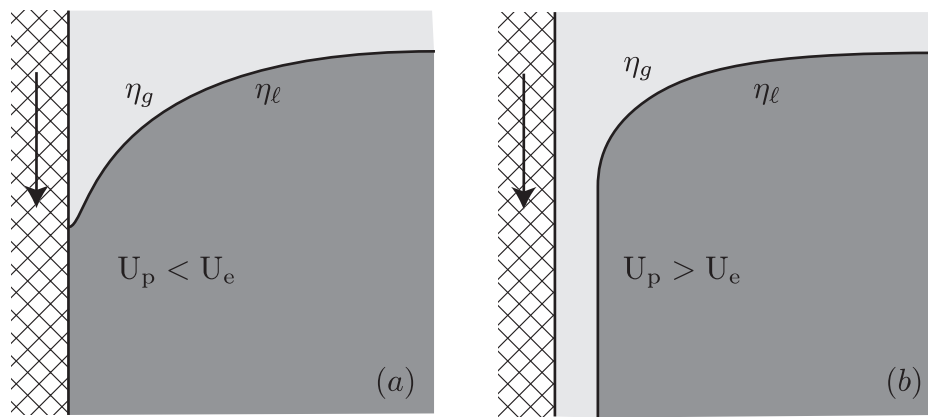


FIGURE 5.8 Transition de démouillage lorsque la ligne de contact Air avance par rapport au solide, autrement dit lorsqu'un solide est entraîné vers un liquide visqueux. (a) la ligne de contact est statique en dessous de la vitesse critique  $U_e$ . (b) Le seuil d'entraînement est dépassé, et un film d'air d'épaisseur  $h$  est entraîné dans le liquide.

### 5.2.1 Dispositif

#### Choix du couple liquide/solide

Tout d'abord, nous souhaitons pouvoir faire varier la viscosité du liquide sur plusieurs décades pour pouvoir vérifier des lois d'échelles. Pour pouvoir faire cela, le choix s'oriente comme nous l'avons vu précédemment vers les huiles silicones. D'autre part, en plongeant un solide dans un liquide *très* visqueux à vitesse contrôlée, nous évitons des complexités dues à la formation de jets ou d'interfaces pointues [220, 233, 231, 234, 235, 237, 238]. Cela permet en outre d'éliminer les effets inertiels car le nombre de Reynolds est au plus de un pour un objet d'une épaisseur de 1 cm (la plaque qui rentre dans le bain) se déplaçant à 10 cm s<sup>-1</sup> dans un liquide de densité un et de viscosité au minimum 100 fois plus grande que celle de l'eau, ce qui correspond aux pires paramètres que nous avons affronté.

Nous avons utilisé les huiles *Rhodorsil 47V* fournies par BLUESTAR SILICONES, et possédant des viscosités  $\eta_\ell = 0,02 ; 0,10 ; 0,5 ; 1,0$  et 5 Pa s. La viscosité de ces huiles est en racine carrée de à leur masse molaire à partir de  $2,5 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>. Notamment, l'huile de viscosité 20 mPa s correspond à des chaînes de PDMS d'environ  $3 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>, et l'huile de viscosité 5 Pa s à environ  $60 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>, et les longueurs de chaînes sont relativement monodisperses. Leur densité varie très peu dans toute cette gamme, de  $d = 0,950$  à  $d = 0,970$  à 25 °C. Enfin, leur tension de surface a été mesurée de  $\gamma = 20,6$  mN m<sup>-1</sup> à 21,1 mN m<sup>-1</sup> pour toute la gamme de viscosités.

Le solide est un *wafer* de silicium, traité au FC725 comme nous l'avons fait à la sous-section 5.1.4. Nous obtenons ainsi une hystérésis relativement faible, de l'ordre de quelques degrés autour d'un angle de contact de l'ordre de  $\theta = 50^\circ$ .

### Platine de déplacement

Le dispositif de déplacement du *wafer* est une platine de déplacement en translation. Un moteur MAC34-2 commercialisé par MIDI INGÉNIERIE est adapté sur une vis sans fin de pas 1 cm à laquelle une platine est accrochée. Nous avons construit ensuite une plaque de « plongée », sur laquelle les *wafer* viennent se fixer (voir Figure 5.9). Cette plaque est biseautée sur le bas pour que la rentrée dans le bain à haute vitesse se fasse le plus doucement possible. Elle est lourdement fixée sur la platine de translation pour éviter que des vibrations d'un bras entre cette plaque et la platine viennent se superposer aux vibrations de la vis et du moteur déjà présentes. Le moteur développe une puissance de 1000 W sous 160 V continu, ce qui permet d'atteindre des vitesses de rotation de  $4500 \text{ tour min}^{-1}$  avec un couple d'environ 10 Nm. Il est nécessaire d'y adjoindre un ballast (une résistance) qui permet de dissiper l'énergie de freinage, au risque de griller les circuits d'alimentation du moteur (ce qui est arrivé à deux reprises...). Au final, nous pouvons atteindre des vitesses de  $75 \text{ cm s}^{-1}$  aisément, tout en ayant des distances d'accélération et de freinage de l'ordre du centimètre à ces vitesses maximales. La boucle de rétroaction s'effectue sur la vitesse, et elles sont contrôlées grâce à un codeur optique sur l'axe moteur. Enfin, la course de la platine de translation est de un mètre, ce qui permet aisément à un *wafer* de 10 cm de hauteur d'accélérer pour atteindre la vitesse voulue, puis de plonger dans un bain de liquide et de s'arrêter.

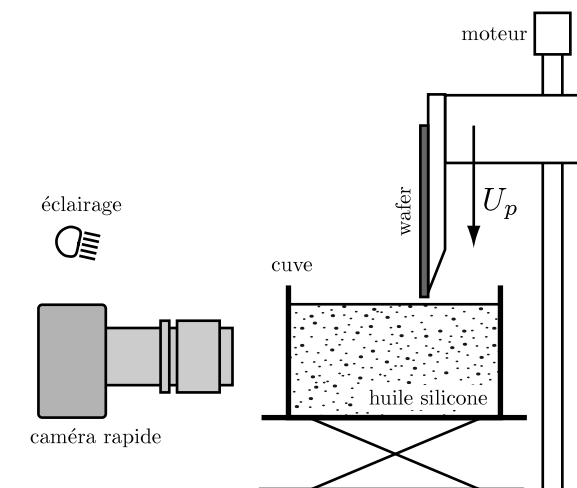


FIGURE 5.9 Dispositif expérimental pour l'étude de l'entraînement d'air.

### Dispositif d'imagerie

Pour observer un film éventuel d'air entraîné entre le *wafer* et l'huile, nous utilisons d'une part un réservoir en plastique transparent (en acrylique, inerte avec le PDMS) de surface  $132 \times 165 \text{ mm}$ , beaucoup plus grand que la longueur capillaire de l'huile qui est de  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g} \approx 1,5 \text{ mm}$ , et de hauteur 128 mm.

Ensuite, l'imagerie est réalisée grâce à une caméra rapide Photron SA3 120K. Cette caméra permet d'enregistrer jusqu'à 2000 images par seconde sur une résolution de  $1024 \times 1024$  pixels. Elle possède un capteur assez sensible, car ses pixels font  $17 \mu\text{m}$  et il convertit le signal sur 12 bit.

Enfin, nous éclairons le dispositif par l'arrière de la caméra. En effet, le *wafer* réfléchit légèrement la lumière, nous utilisons donc le fait qu'un film d'air au contraire la réfléchit beaucoup plus. Nous orientons ainsi la caméra vers la réflexion par le *wafer* d'une source lumineuse diffuse et puissante de 400 W (source

*Dedolight DLH400D*). La caméra n'est donc pas exactement dans la direction de la normale au *wafer*, sinon elle se verrait elle-même par réflexion, et le *wafer* ainsi que l'éventuel film d'air seraient noirs. Enfin, sur certaines expériences, nous disposons un fil tendu à  $45^\circ$  devant la caméra de sorte que l'on voit sa réflexion sur le film d'air. Nous pouvons ainsi repérer les endroits où le film d'air n'est pas plat et présente des bourrelets ou d'éventuelles ondes car la réflexion du fil n'est alors pas une droite [voir Figure 5.10(a)].

### 5.2.2 Seuil d'entraînement

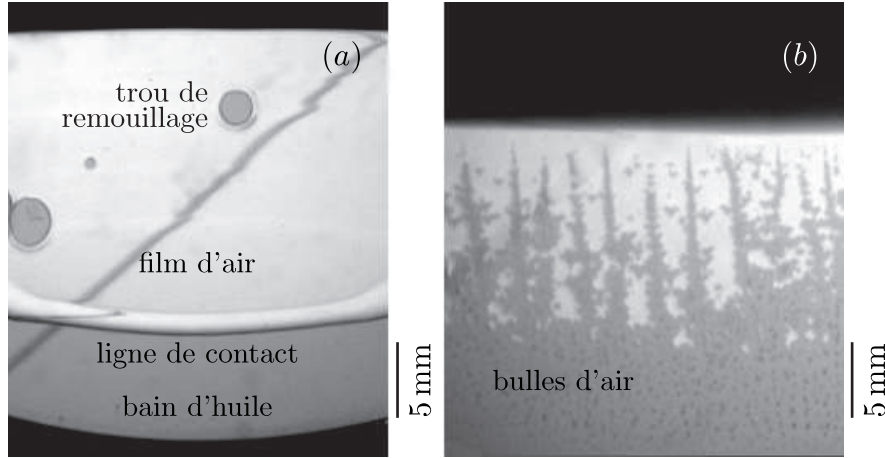
#### Phénoménologie

Nous plongeons le *wafer* dans le réservoir d'huile, de viscosité donnée, pour différentes vitesses  $U_p$ . À faible vitesse, nous observons que la ligne de contact se stabilise : le ménisque de liquide est stationnaire. La ligne de contact est emmenée de plus en plus loin à mesure que la vitesse de la plaque est plus grande, mais atteint toujours une position stationnaire. Lorsque la vitesse est suffisante, au-delà d'une vitesse critique, nous observons toutefois la formation d'un film d'air qui est entraîné par la plaque : la ligne de contact est constamment en train de descendre dans le bain d'huile. Nous observons que ce film se déstabilise en bulles d'air lorsque la plaque s'arrête ou même avant lorsque la viscosité de l'huile est plus grande. La dynamique de déstabilisation dépend beaucoup de la viscosité comme nous pouvons l'observer en comparaison des images (a) et (b) sur la Figure 5.10. Pour les huiles les plus visqueuses, le film est donc très peu stable. De plus, à l'avant du film, la ligne de contact développe une structure de bourrelet typique d'un film de démouillage [239, 240, 241]. La particularité de cette situation est que dans ce cas c'est l'air qui est démouillé, et non pas le liquide, autrement dit, le liquide remouille la plaque en rejetant le film d'air dans un bourrelet. Nous pouvons observer très clairement ce bourrelet sur la Figure 5.10(a) pour  $\eta_\ell = 0,1$  Pa s. Il est de la même façon présent pour  $\eta_\ell = 0,5$  Pa s, mais pas pour les viscosités plus hautes. En effet, le film n'est pas stable car l'huile mouille le *wafer*. De la même façon, nous observons la formation de trous de remouillage au milieu du film d'air comme nous pouvons les observer sur cette même image de la Figure 5.10(a). Ces trous de remouillage s'élargissent rapidement à une vitesse comparable à celle de la ligne de contact, et détruisent le film d'air progressivement. À la fin, seules restent des bulles d'air emprisonnées dans le bain d'huile sur le *wafer*. Et, lorsque la viscosité de l'huile est plus grande, cette déstabilisation se produit très tôt. Alors dans ce cas, aucune ligne de contact n'est bien définie car l'avant du film est constitué d'une structure très irrégulière comme on peut l'observer sur la Figure 5.10(b) pour  $\eta_\ell = 5$  Pa s.

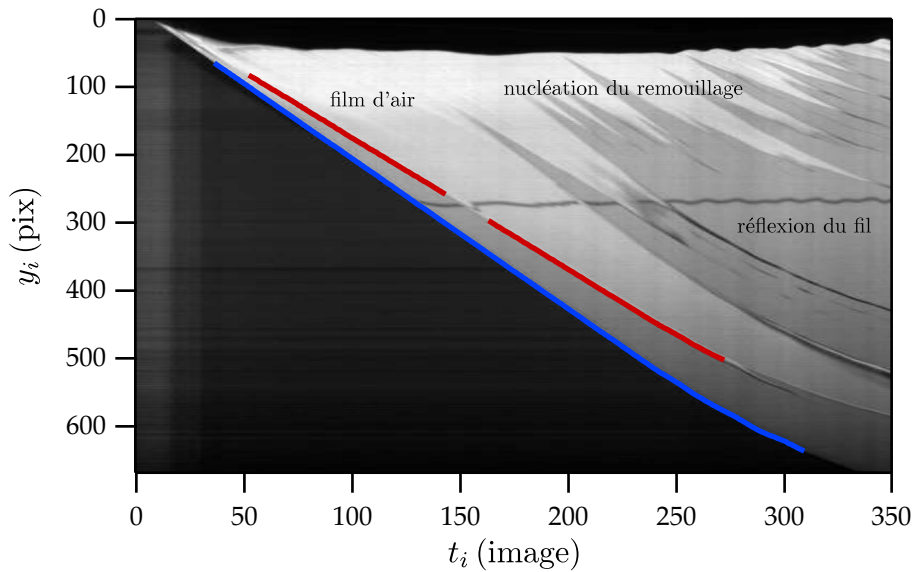
#### Mesure de la vitesse de la ligne de contact

Nous souhaitons ensuite quantifier plus précisément la vitesse d'entraînement d'air  $U_e$  pour les liquides de différentes viscosités. Malgré la formation de trous de remouillage, la vitesse de la ligne de contact à l'avant du film est bien définie lorsque la viscosité n'est pas trop grande. Nous pouvons alors extraire à partir d'une séquence temporelle d'images la vitesse de cette ligne de contact. Puisque nous cherchons à mesurer des vitesses verticales, nous formons un diagramme spatio-temporel d'une colonne verticale de cette séquence. Un exemple d'un tel diagramme est présenté sur la Figure 5.11. Le temps est sur l'axe horizontal, et l'axe vertical représente donc une coupe verticale de l'image. Nous choisissons cette coupe de sorte que la ligne de contact qui la traverse ne soit déstabilisée par la formation des trous que tardivement, ce qui permet de la suivre le plus longtemps possible. Les zones blanches sur cette image correspondent à l'existence du film d'air alors que les zones grises correspondent à la vision directe du *wafer*. Nous observons alors que le film avance à vitesse constante, et que celui-ci se fait rattraper par les bulles qui se sont formées spontanément au dessus de la ligne de contact. Nous pouvons alors mesurer la pente du bord de la zone la plus basse, correspondant donc à la vitesse de la ligne de contact  $U_c$  dans le référentiel du laboratoire.

La mesure de cette pente est réalisée grâce à la corrélation des colonnes successives. Si l'on note  $S(i, j)$  la matrice du diagramme spatio-temporel,  $i$  correspond donc à des pixels de temps et  $j$  à des pixels d'espace,



**FIGURE 5.10** Images expérimentales du film d'air entraîné par un *wafer* de silicium traité dans un bain d'huile silicone de viscosité  $\eta_\ell$  variable. (a) Pour  $\eta_\ell = 0,1$  Pa s, un film d'air étendu est entraîné derrière la ligne de contact qui descend à mesure que la plaque descend dans le bain. Le film se déstabilise par formation de trous de remouillage. La ligne noire diagonale est la réflexion d'un fil tendu devant la plaque, et permet de visualiser l'allure du profil de hauteur du film. (b) Pour des huiles plus visqueuses, ici  $\eta_\ell = 5$  Pa s, le film entraîné est rapidement déstabilisé et forme de petites bulles (les points noirs sur l'image sous le film).



**FIGURE 5.11** Diagramme spatio-temporel d'une coupe verticale d'une séquence de plongée dans un bain de viscosité  $\eta_\ell = 0,5$  Pa s. Les colonnes représentent donc une colonne verticale fixe de la séquence, et en horizontal, chaque image de la séquence défile, ici à  $2000 \text{ image s}^{-1}$ , soit  $\Delta t_i = 0,5 \text{ ms}$ . Le bord du *wafer* est détecté en bleu, et on aperçoit à la fin de la séquence le freinage du *wafer* qui commence. On aperçoit le film d'air par les zones plus claires, et de nombreux trous de remouillage commencent à apparaître à la fin de la séquence. On aperçoit aussi la réflexion du fil qui oscille, même lorsqu'il n'y a pas de film car la plaque oscille beaucoup lors du freinage. En rouge, la ligne de contact est détectée, la zone autour de la réflexion du fil est supprimée car elle pose problème à la détection. La vitesse de ces deux lignes est représentée sur la Figure 5.12.

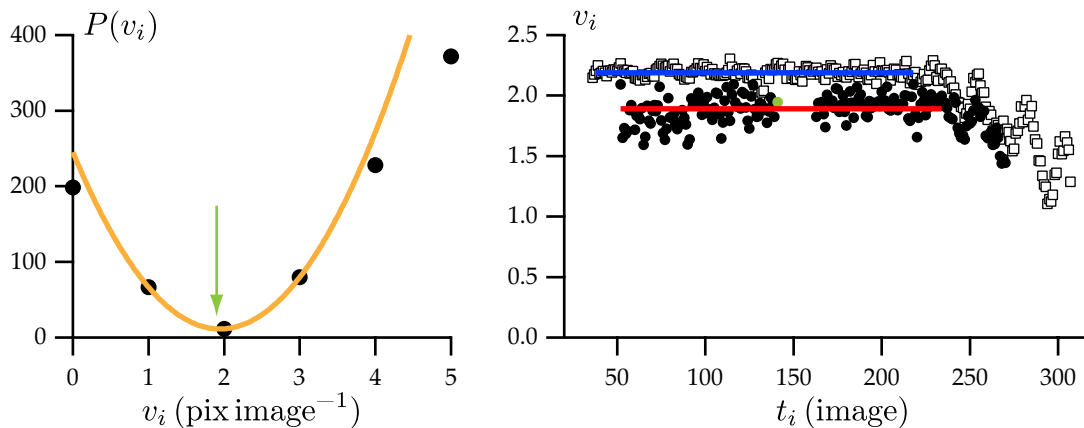
alors on construit la quantité suivante, autour de la ligne de contact repérée en  $(i_0, j_0)$  :

$$P(v) = \frac{1}{2(2J_m + 1)} \sum_{-J_m \leq j \leq J_m} [S(i_0 + 1, j_0 + v + j) - S(i_0, j_0 + j)]^2 + [S(i_0 - 1, j_0 - v + j) - S(i_0, j_0 + j)]^2 . \quad (5.29)$$

Cette quantité toujours positive représente en quelque sorte une probabilité de trouver la même colonne  $i_0$  décalée de  $-v$  pixels sur la colonne d'avant  $i_0 - 1$  et de  $v$  pixels sur la colonne d'après  $i_0 + 1$ . Cette probabilité est mesurée sur une fenêtre de  $J_m$  pixels de part et d'autre de la ligne de contact, et lorsque le motif est exactement identique de part et d'autre de la colonne d'intérêt pour  $v$  pixels de décalage,  $P(v) = 0$ . Autrement dit,  $P(v)$  est minimal pour la vitesse  $v$  la plus probable. On peut ainsi repérer par un ajustement du second ordre proche du minimum la vitesse la plus probable à une précision inférieure au pixel par pixel. Sur la Figure 5.12(a) est représentée la mesure d'un tel minimum en un point donné de la ligne de contact, et sur la Figure 5.12(b) l'évolution de cette vitesse en suivant la ligne de contact. C'est la moyenne de cette valeur le long de la ligne de contact qui est retenue pour la mesure de la vitesse. La ligne de contact est quant à elle repérée grâce à un algorithme de détection de ligne dont nous nous sommes déjà servis dans les chapitres précédents, et qui est présenté à l'annexe C.

Nous mesurons ainsi la vitesse de la ligne de contact dans le repère du laboratoire. Nous réalisons la même mesure pour la vitesse du bas du *wafer* dans ce même repère, ce qui permet d'avoir la vitesse de la plaque et nous pouvons alors en déduire la différence entre ces deux vitesses, qui constitue la vitesse de la ligne de contact par rapport au solide. C'est notamment pourquoi nous avons besoin d'une bonne précision sur la mesure de cette vitesse car la différence entre les deux est de l'ordre de 20 à 50% des vitesses brutes. D'autre part, la vitesse de la ligne de contact est mesurée sur moins de 200 images successives pour une fréquence d'acquisition maximale de 2000 images par seconde, on ne peut donc pas gagner en précision en augmentant l'intervalle de mesure. On ne peut pas non plus augmenter la résolution spatiale car nous avons besoin d'observer toute l'image du *wafer* pour à la fois vérifier visuellement la dynamique globale de formation du film, mais aussi pour pouvoir sélectionner la zone où la ligne de contact est la mieux définie.

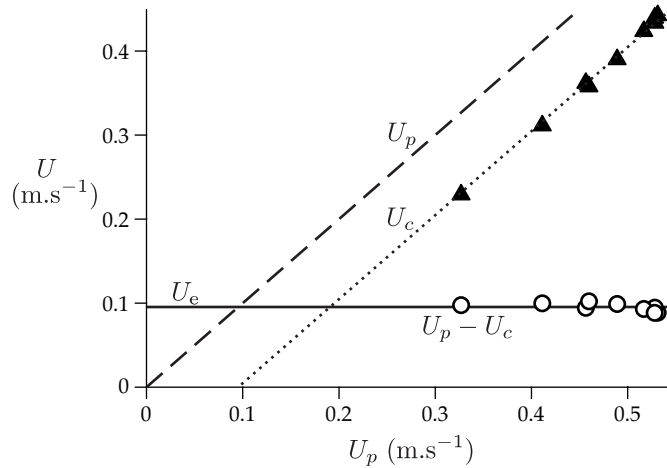
Enfin, la calibration du grossissement de la caméra est aisée car le champ de la caméra est légèrement plus grand qu'un *wafer* entier, et que ces *wafer* sont circulaires de diamètre  $10,00 \pm 0,03$  cm. On obtient des échelles de l'ordre de  $100 \mu\text{m pix}^{-1}$ .



**FIGURE 5.12** Mesure de la vitesse de la ligne de contact et du *wafer*. (a) Calcul de la corrélation  $P(v)$  (5.29) entre trois images successives de la séquence pour un point sur la ligne de contact [en vert sur (b)].  $v_i$  représente donc le décalage vertical en pixels entre deux images successives. Un ajustement par une parabole proche du minimum donne la vitesse la plus probable, ici  $v = 1,95 \text{ pix image}^{-1}$ . Le minimum est presque à zéro, ce qui indique que la corrélation est fiable. (b) Vitesse le long des lignes détectées sur la Figure 5.11. On retient la moyenne de ces vitesses, avant que le *wafer* freine. On trouve ici la vitesse de la plaque en bleu  $U_p = 2,19 \text{ pix image}^{-1}$  et  $U_c = 1,89 \text{ pix image}^{-1}$ , soit  $U_p = 44,7 \text{ cm s}^{-1}$  et  $U_c = 38,6 \text{ pix image}^{-1}$ .

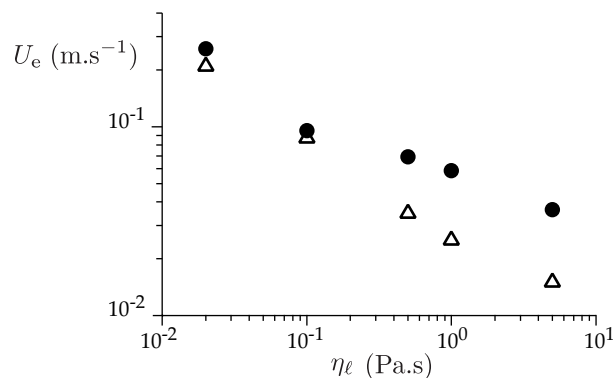
### Seuil d'entraînement

Finalement, nous pouvons tracer la vitesse d'entraînement de la ligne de contact en fonction de la vitesse du solide. La Figure 5.13 présente les mesures de vitesses de ligne de contact pour l'huile de viscosité  $\eta_\ell = 0,1$  Pa s. Nous observons que la ligne de contact avance à une vitesse constante par rapport à la plaque quelle que soit la vitesse de la plaque, ce qui correspond donc à la vitesse d'entraînement  $U_e \equiv U_p - U_{cl}$ . Cette vitesse semble donc être une propriété intrinsèque de la ligne de contact mobile en avancée.



**FIGURE 5.13** Vitesse de la ligne de contact  $U_c$  (triangles noirs) en fonction de la vitesse de la plaque  $U_p$  pour  $\eta_\ell = 0,1$  Pa s. La vitesse relative  $U_p - U_c$  (cercles blancs) est indépendante de la vitesse de la plaque, et détermine ainsi la vitesse d'entraînement  $U_e$  de l'air par rapport à la plaque.

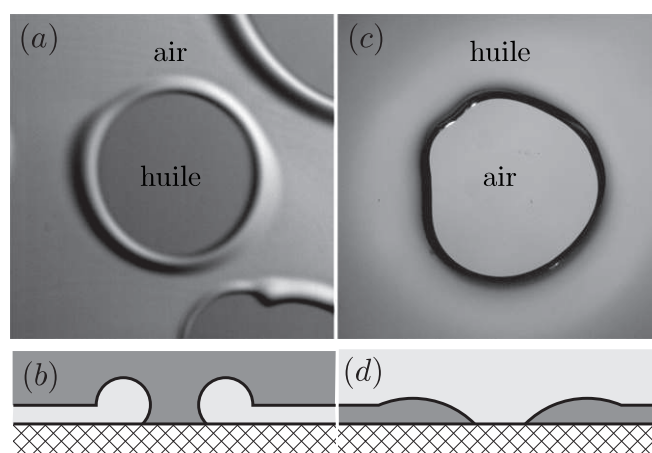
La vitesse d'entraînement étant constante, nous pouvons ensuite tracer cette vitesse en fonction de la viscosité du liquide, ce qui est présenté sur la Figure 5.14. Mais, nous trouvons une vitesse critique  $U_e$  de la plaque, à partir de laquelle l'entraînement est observé, beaucoup plus faible que la vitesse attendue en  $\sim 1/\eta_\ell$ . Cette différence est attribuée à la dissipation dans le film d'air. C'est ce qui explique la différence frappante entre la transition de mouillage et de démouillage : un même liquide peut avancer sans entraîner de film d'air jusqu'à mille fois plus vite sur un solide qu'il ne peut reculer sans entraîner de film de liquide.



**FIGURE 5.14** Vitesse d'entraînement  $U_e$  en fonction de la viscosité  $\eta_\ell$  du liquide. Les cercles noirs sont déterminés par la mesure de la vitesse du front d'air comme sur la Figure 5.13, et les triangles blancs représentent la vitesse de remouillage des trous de remouillage, tels que présentés sur la Figure 5.15. Le front d'avancée est visuellement très mal défini comme sur l'image de la Figure 5.10(b) pour des viscosités à partir de  $\eta_\ell = 0,5$  Pa s, on retient donc comme vitesse d'entraînement la vitesse des trous de remouillage, qui est identique.

### 5.2.3 Trous de remouillage

Lorsque la viscosité du liquide augmente, nous avons vu que la structure du film est très instable et que la ligne de contact n'est plus bien définie. Pour contourner ce problème, nous pouvons utiliser les trous de remouillage qui surviennent lorsque le liquide rétablit le contact avec le solide alors qu'il existe encore un film d'air entre les deux. Ces trous, nous l'avons vu, sont analogues aux trous de démouillage d'un film de liquide, posé sur un solide et qui se déstabilise : ils se forment, s'élargissent au cours du temps, et au final se reconstituent en gouttes (c'est-à-dire ici en bulles). Les trous de remouillage sont l'inverse des trous de démouillage où les rôles de l'air et du liquide sont inversés. Nous pouvons observer cette analogie sur la Figure 5.8 qui montre une vue détaillée de ces trous et le profil des films correspondants. Les deux principales différences entre ces deux situations sont les suivantes. D'une part, l'angle de contact est inversé, car le liquide possède toujours dans notre cas un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  avec le solide. Les bourrelets d'air surplombent donc le solide dans le cas des trous de remouillage. D'autre part, la dynamique des deux situations est radicalement différente. En effet, la vitesse de remouillage est de l'ordre de mille fois plus grande que celle de démouillage pour les viscosités les plus grandes que nous avons utilisées.



**FIGURE 5.15** Les trous de remouillage sont les symétriques des trous de démouillage. (a,b) Remouillage : Lorsque l'huile rétablit le contact avec le solide, on observe une zone circulaire qui s'étend progressivement. Le bourrelet d'air nettement visible sur l'image collecte l'air rejeté. La vitesse d'avancée de la ligne de contact est de l'ordre de  $1$  à  $10 \text{ cm s}^{-1}$  pour les huiles utilisées ici. (c,d) Démouillage : un film d'huile silicone peu épais démouille le solide et forme un trou circulaire. Pour le même liquide que dans (a), la vitesse de démouillage est considérablement plus petite de plusieurs ordres de grandeur (de  $40 \mu\text{m s}^{-1}$  à  $1 \text{ cm s}^{-1}$ ).

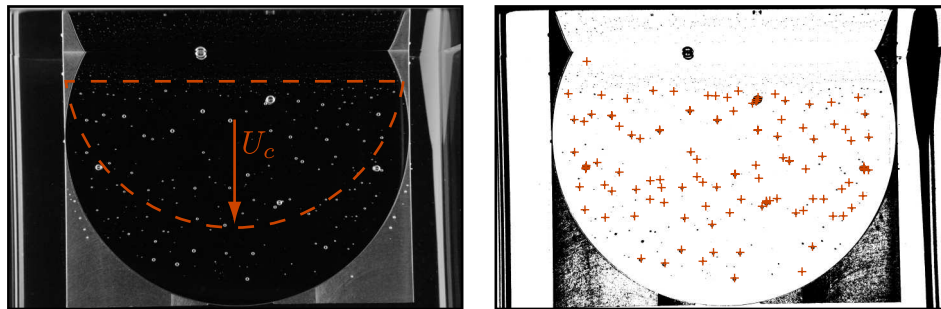
Nous pouvons alors utiliser la vitesse de croissance de ces trous de remouillage pour obtenir une mesure indépendante de la vitesse d'entraînement. Nous mesurons alors la moyenne entre la vitesse horizontale et la vitesse verticale du trou dans le référentiel où le centre du trou est fixe. Cette mesure indépendante de la vitesse  $U_e$  est représentée par les triangles sur la Figure 5.14 en fonction de la viscosité. Pour les faibles viscosités la mesure est cohérente avec la mesure de la vitesse de la ligne de contact (les ronds noirs), mais pour de plus grandes viscosités la mesure diffère. Puisque la mesure du front est plus difficile, nous considérons que la mesure de la vitesse de remouillage des trous est plus fiable pour ces grandes viscosités.

#### Hauteur du film d'air

Ensuite, nous pouvons mesurer la hauteur moyenne du film d'air en effectuant un comptage de la surface des bulles à la fin de la plongée lorsque la plaque est immobile. En effet, si l'on suppose que le volume de l'air entraîné est en grande partie récupéré par les bulles, et que seule une faible partie a été chassée par le haut, ce qui semble être raisonnablement le cas lorsque l'on observe les séquences, alors le volume total



des gouttes représente le volume du film. Et, de la même façon, la surface du film créé peut être aisément mesurée. Pour cela, nous utilisons non plus la caméra rapide qui ne possède que  $1024 \times 1024$  pixels mais un appareil photographique *D300S* qui possède un capteur de  $3264 \times 4928$  pixels, ce qui permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de  $30 \mu\text{m pix}^{-1}$  au lieu de  $100 \mu\text{m pix}^{-1}$  précédemment avec la caméra rapide. De plus cette fois-ci, pour bien décrire le bord des bulles, nous modifions l'éclairage. Pour cette visualisation, la caméra est perpendiculaire au *wafer*, donc le fond du *wafer* est noir, et nous créons un éclairage diffus tout autour de la cuve de sorte que les bulles sont blanches. Il reste évidemment une tâche noire centrale sur les bulles (le reflet de l'appareil photographique) ce qui peut être aisément supprimé par traitement après coup. Nous réalisons alors un seuil de l'image pour repérer les bulles et un algorithme d'analyse de particule repère d'une part chacune de leur position et d'autre part chacune de leur surface pour en déduire leur volume. Si la surface de chaque particule est notée  $S_i$ , leur volume vaut en supposant qu'elles sont sphériques  $V_i = 4S_i^{3/2}/3\sqrt{\pi}$ . La surface du film  $S$  est ensuite déterminée par la surface que ferait le film entraîné s'il n'avait pas été déstabilisé. En effet, nous l'avons vu, celui-ci se déstabilise en bulles, et lorsqu'une bulle est créée à l'avant du front, celle-ci reste accrochée au substrat, et s'éloigne du front car le substrat va plus vite que la ligne de contact : la différence entre les deux vitesses est justement la vitesse critique que nous avons mesurée. La position finale du front est donc évaluée par extrapolation grâce à la vitesse du front jusqu'à la position d'arrêt de la plaque, bien qu'il existe des bulles à l'avant de la position extrapolée du front. Il existe donc une assez grande erreur sur cette détermination, d'autant plus que l'air à l'arrière du film, proche du bain n'est pas comptabilisé puisqu'il ne forme pas de goutte. La surface  $S$  prise en compte pour une viscosité  $\eta_\ell = 0,1 \text{ Pa s}$  est représentée sur la Figure 5.16. On obtient alors l'épaisseur moyenne du film généré par  $h = \sum_i V_i/S$ . Nous pouvons observer sur la Figure 5.16 une image de ces bulles, ainsi que la détection effectuée.



**FIGURE 5.16** Détection des bulles. À gauche, image d'un *wafer* immergé dans un bain d'huile de viscosité  $\eta_\ell = 0,1 \text{ Pa s}$ , après y être rentré à une vitesse supérieure à la vitesse critique (à  $U_p = 67 \text{ cm s}^{-1}$ ), donc après avoir entraîné un film d'air à la vitesse  $U_c \approx 57 \text{ cm s}^{-1}$ . Le film d'air s'est déstabilisé en bulles à l'avant du front, et celles-ci ont été entraînées plus vite par la plaque une fois formées. La surface du film correspondante est donc représentée par les pointillés. À droite, après un filtrage par seuil de l'image, un algorithme de détection de particules les sélectionne, en rouge, et mesure la surface de chacune. Ici, 115 bulles ont été détectées, et leur volume total correspondant, si elles sont sphériques, fait environ  $1,5 \times 10^6 \text{ pix}^3$ . La surface couverte par les particules est d'environ  $3,6 \times 10^6 \text{ pix}^2$ , ce qui représente pour une échelle de  $28 \mu\text{m pix}^{-1}$  une épaisseur de l'ordre de  $h \approx 12 \mu\text{m}$ .

Les épaisseurs mesurées sont de l'ordre de la dizaine de microns, et cette épaisseur diminue lorsque l'on augmente la viscosité du fluide comme on peut le constater sur la Figure 5.17 pour une vitesse de plaque constante  $U_p = 0,67 \text{ m s}^{-1}$ . Sur ce graphe est de plus présentée en comparaison l'épaisseur du film obtenu lorsqu'un jet de glycérol de même vitesse entraîne de l'air dans un réservoir du même liquide, et l'épaisseur entraînée est identique à viscosité équivalente.



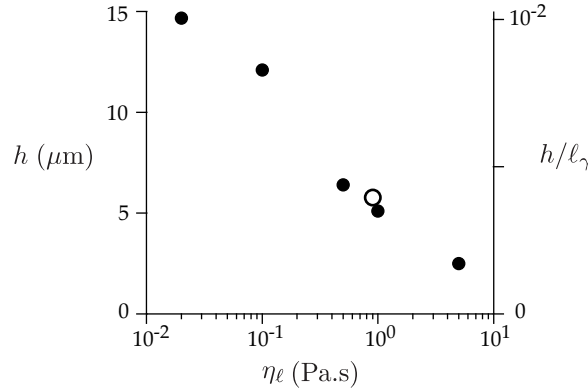


FIGURE 5.17 Épaisseur du film  $h$  entraîné pour différentes viscosités  $\eta_\ell$  et pour une vitesse de la plaque constante  $U_p = 0,67 \text{ m s}^{-1}$ . Le point blanc correspond à l'épaisseur de film entraîné par un jet de glycérol dans du glycérol à la même vitesse d'après les données de Lorenceau *et al.* [219].

### 5.3 Dissipation dans la phase vapeur

#### 5.3.1 Analyse dimensionnelle

Bien que la vitesse d'entraînement  $U_e$  décroisse avec la viscosité  $\eta_\ell$  du liquide comme nous l'avons observé sur la Figure 5.14, la dépendance est beaucoup plus faible qu'attendue. En effet, si les seuls paramètres qui interviennent dans le problème sont la viscosité du liquide, la tension de surface  $\gamma$  et la vitesse  $U_e$  de la ligne de contact, alors nous ne pouvons former qu'un seul nombre sans dimension : le nombre capillaire  $\text{Ca} = \eta_\ell U_e / \gamma$ . Cela suppose en fait d'une part que la dissipation lorsque la ligne de contact avance est uniquement dans le liquide et que l'inertie est négligeable, comme c'est bien le cas lorsque la ligne de contact recule. Le problème devrait donc posséder une invariance d'échelle en nombre capillaire, et la vitesse d'entraînement se comporte alors de la manière suivante :

$$U_e \propto \frac{1}{\eta_\ell} . \quad (5.30)$$

Or pour nos expériences, la vitesse d'entraînement est réduite d'un facteur 10 lorsque la viscosité varie d'un facteur 250. Cela signifie que le nombre capillaire possède en fait une forte dépendance avec d'autres facteurs que nous n'avons pas pris en compte tels que la viscosité de l'air  $\eta_g$ . Nous avons déjà calculé précédemment le nombre de Reynolds et il est en effet plus petit que un : l'inertie ne doit pas intervenir. Un autre paramètre adimensionné doit donc avoir, en plus du nombre capillaire, une influence : le rapport des viscosités, que nous appelons  $R$  :

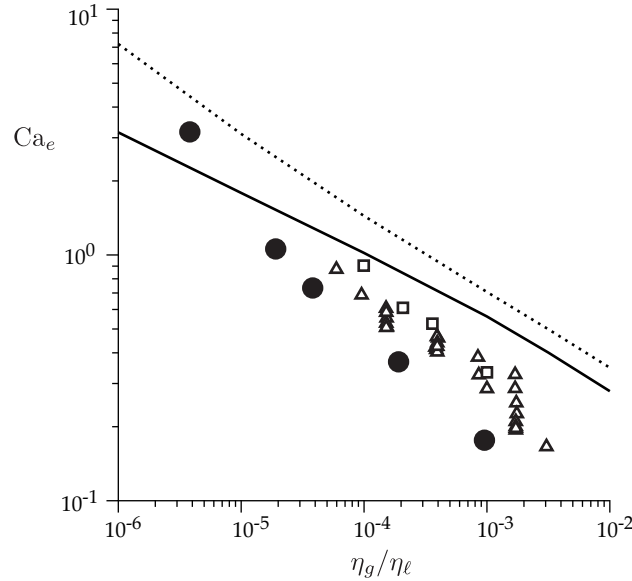
$$R = \frac{\eta_g}{\eta_\ell} . \quad (5.31)$$

Nous pouvons alors présenter sur la Figure 5.18 nos résultats expérimentaux (cercles gris) en nombre capillaire critique d'entraînement  $\text{Ca}_e$  basé sur la viscosité du liquide en fonction de ce paramètre  $R$  adimensionné.

Il y a eu d'autres études expérimentales de l'étude de l'entraînement d'air. Burley et Kennedy ont fait se déplacer un ruban de polyester dans un réservoir rempli de liquide. Leurs données sont représentées sur la Figure 5.18 par des triangles. Elles couvrent environ deux décades de viscosité, et l'inertie pourrait avoir un rôle dans leurs expériences. Dans une autre étude, Benkreira et Khan ont étudié l'entraînement d'air dans le même type de configuration en étudiant aussi la dépendance avec la pression de l'air. Les données représentées sur la Figure 5.18 par des carrés sont celles à pression atmosphérique, et sont aussi très proches des nôtres. Bien que les viscosités étudiées ne couvrent qu'une décade, la même dépendance

du nombre capillaire critique d'entraînement  $Ca_e$  avec la viscosité est observée. Notamment, un important résultat de leurs études, est qu'il existe une forte dépendance de la vitesse critique avec la pression de l'air, qui est considérablement augmentée lorsque la pression diminue en-dessous de 200 mbar.

Dans les expériences d'impact d'un jet de liquide sur un réservoir de ce même liquide, les seuils d'entraînements observés n'ont qu'une faible dépendance logarithmique avec le rapport des viscosités en  $\ln(\eta_\ell/\eta_g)$  qui correspond à la loi attendue pour des jets de liquides [218, 219] et à la prédiction de Cox [186]. Ce n'est clairement pas le cas dans nos expériences. L'entraînement d'air avec un solide semble donc beaucoup plus influencé par le flux d'air confiné à l'intérieur du coin. De récentes expériences où l'air est confiné entre deux plaques élastiques ont aussi montré l'influence de la dissipation dans l'air [242].



**FIGURE 5.18** Vitesse d'entraînement adimensionnée  $Ca_e = U_e \eta_\ell / \gamma$  en fonction du rapport de viscosités  $R = \eta_g / \eta_\ell$ . Nos résultats expérimentaux pour l'air entraîné dans les huiles silicones sont les cercles noirs (●). Les résultats de Benkreira et Khan [235] sont en (□), et les résultats de Burley et Kennedy [233] sont en (△). Les résultats de l'intégration numérique du modèle explicité à la sous-section 5.3.2 par l'équation (5.42) sont les deux courbes pour les paramètres  $\lambda_\ell = 10^{-5} \ell_\gamma$  pour la longueur de glissement dans le liquide et  $\lambda_g = 10^{-4} \ell_\gamma$  (en trait plein) pour la longueur de glissement dans l'air et  $\lambda_g = 10^{-2} \ell_\gamma$  (en pointillés).

### 5.3.2 Modèle hydrodynamique

Dans le but de mieux comprendre l'influence de l'air, nous pouvons exprimer les écoulements dans les deux phases à l'approche de la ligne de contact en utilisant et prolongeant la théorie de la lubrification. Dans l'esprit de [243, 244], on peut écrire les solutions analytiques des écoulements dans un coin dues à Huh et Scriven [183], dans l'approximation de faibles courbures de l'interface (mais pas de faible pente). Le nombre de Reynolds est supposé être nul, donc nous pouvons utiliser l'équation de Stokes pour l'écoulement : Nous cherchons les profils d'interfaces stationnaires à nombre capillaire donné, de sorte que lorsqu'aucune solution n'est trouvée, nous pouvons déterminer le nombre capillaire critique. L'équation de Stokes s'écrit :

$$\eta_i \Delta \mathbf{v}_i = \text{grad } p_i, \quad (5.32)$$

dans chacune des phases  $i = \ell, g$ . Et, l'écoulement est incompressible donc  $\text{div } \mathbf{v} = 0$ .

Pour trouver le profil de l'interface, nous devons exprimer les conditions aux limites à l'interface, qui elles-mêmes dépendent de l'écoulement, ce qui en fait un problème particulièrement difficile. Pour simplifier, nous supposons que localement, proche de l'interface, l'écoulement est donné par la solution de

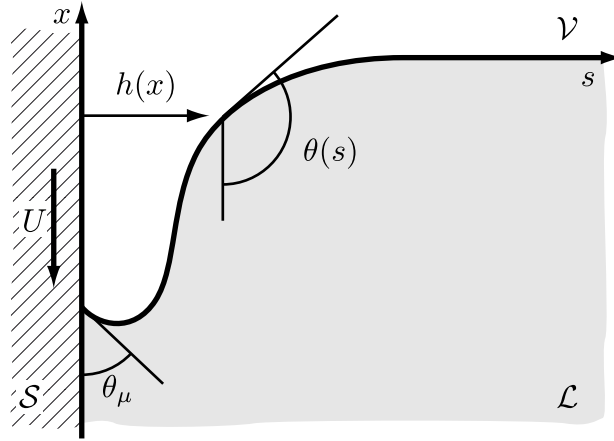


FIGURE 5.19 Notations pour le modèle hydrodynamique de l'entraînement.

l'écoulement d'un coin de même pente résolu analytiquement par Huh et Scriven [183]. À partir du champ des vitesses de cette solution, nous pouvons calculer la vitesse à l'interface et déterminer les contraintes. Notamment, pour cet écoulement, les contraintes se réduisent aux contraintes de pression à l'interface. Ainsi, la condition à l'interface est donnée par l'équation de Laplace qui relie la courbure et la différence des pressions :

$$\gamma \kappa = \Delta P, \quad (5.33)$$

où  $\kappa$  est la courbure, définie en coordonnées curvilignes (voir la Figure 5.19) par :

$$\kappa = \frac{d\theta}{ds}. \quad (5.34)$$

En combinant l'équation de Stokes (5.32) évaluée à l'interface et projetée selon la tangente à l'interface (de vecteur unitaire  $\mathbf{e}_t$ ), et la dérivée de l'équation (5.33), on obtient :

$$\gamma \frac{d^2\theta}{ds^2} = [\eta_g \Delta \mathbf{v}_g - \eta_\ell \Delta \mathbf{v}_\ell - \text{grad}(\Phi_g - \Phi_\ell)] \cdot \mathbf{e}_t, \quad (5.35)$$

où  $\Phi_i$  correspond au potentiel de la force volumique de gravité dans chaque phase. En utilisant la solution de Huh et Scriven (décrite sur la Figure 5.20), le terme visqueux de l'équation (5.35) s'écrit :

$$\eta_\ell [R \Delta \mathbf{v}_g - \Delta \mathbf{v}_\ell] \cdot \mathbf{e}_t = \frac{3\eta_\ell U f(\theta, R)}{h^2}, \quad (5.36)$$

où on a fait apparaître  $R = \eta_g/\eta_\ell$  et où on a défini :

$$f(\theta, R) = \frac{2 \sin^3 \theta \left[ R^2 (\theta^2 - \sin^2 \theta) + 2R [\theta(\pi - \theta) + \sin^2 \theta] + [(\pi - \theta)^2 - \sin^2 \theta] \right]}{3 \left[ R(\sin^2 \theta - \theta^2) [(\pi - \theta) + \sin \theta \cos \theta] + [\sin^2 \theta - (\pi - \theta)^2] (\theta - \sin \theta \cos \theta) \right]}. \quad (5.37)$$

Le terme gravitaire se simplifie lui en :

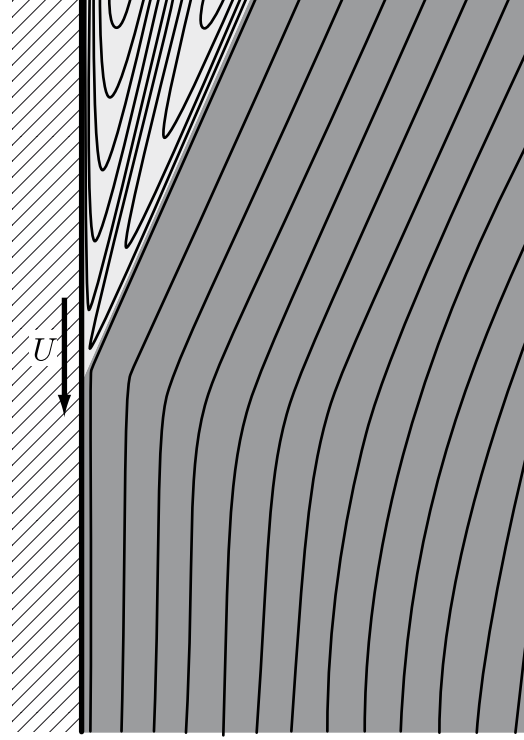
$$-\text{grad}(\Phi_g - \Phi_\ell) \cdot \mathbf{e}_t = -(\rho_\ell - \rho_g)g \cos \theta. \quad (5.38)$$

Finalement l'équation de l'interface où les longueurs  $h$  et  $s$  sont adimensionnées par la longueur capillaire  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/(\rho_\ell - \rho_g)g}$  est donnée par :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = \frac{3Ca}{h^2} f(\theta, R) - \cos \theta. \quad (5.39)$$

où on voit apparaître le nombre capillaire  $Ca = \eta_\ell U / \gamma$ . Cette équation doit être complétée par la relation géométrique :

$$\frac{dh}{ds} = \sin \theta . \quad (5.40)$$



**FIGURE 5.20** Écoulement de Huh et Scriven dans un coin. Les lignes de courant sont représentées. Notons que les lignes sont extrêmement resserrées dans la phase vapeur lorsque l'angle du coin d'air est faible, c'est-à-dire lorsque l'écoulement est confiné, ce qui indique un fort gradient de vitesse, et donc une forte dissipation dans la phase vapeur.

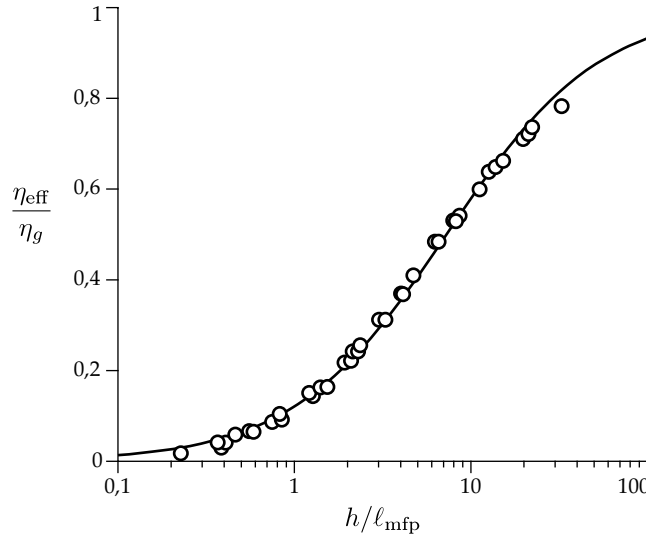
Dans ce modèle, pour éviter la singularité de la dissipation au coin, nous introduisons la longueur de glissement dans le liquide  $\lambda_\ell = \ell_\ell / \ell_\gamma$  (adimensionnée). Ainsi, cette équation se résume à l'équation de lubrification standard (5.23) lorsque  $R \rightarrow 0$  et  $\theta \rightarrow 0$ . De plus, lorsque l'air est confiné en un film d'épaisseur  $h$  comparable au libre parcours moyen  $\ell_{\text{mfp}}$ , la viscosité diminue. En effet, le nombre de collisions par unité de temps, et donc la friction visqueuse, diminue. Pour prendre en compte cet effet, nous pouvons nous rattacher à l'étude de Andrews et Harris [245], qui ont étudié la viscosité effective  $\eta_{\text{eff}}$  d'un gaz confiné entre deux parois distantes de  $h$ . La Figure 5.21 montre les points expérimentaux obtenus, et nous observons que la viscosité effective dépend du nombre de Knudsen  $K = h / \ell_{\text{mfp}}$ . L'ajustement de la courbe expérimentale peut être décrit en faisant l'hypothèse que l'air possède lui aussi une longueur de glissement  $\ell_g$  :

$$\frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_g} = \frac{h}{h + 3\ell_g} . \quad (5.41)$$

On obtient alors la relation entre la longueur de glissement de l'air et le libre parcours moyen :  $\ell_g = 2,4 \ell_{\text{mfp}}$ . Nous pouvons alors introduire cette nouvelle longueur de glissement en utilisant la viscosité effective  $\eta_{\text{eff}}$  de l'air au lieu de  $\eta_g$  :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = \frac{3Ca}{h(h + 3\lambda_\ell)} f\left(\theta, \frac{\eta_{\text{eff}}}{\eta_\ell}\right) - \cos \theta . \quad (5.42)$$

Les conditions aux limites de cette équation sont les conditions aux limites de l'interface, où on fixe la position de la ligne de contact à  $x = 0$ , pour laquelle on a  $h = 0$  et  $\theta = \theta_\mu$ , indépendant de  $Ca$  (et égal à l'angle d'Young si le substrat est homogène). Au niveau du bain, l'interface tend vers l'horizontale, donc  $\theta = \pi/2$  pour  $s \rightarrow \infty$ . De plus, à la transition d'entraînement, on s'attend à trouver une solution où un film d'épaisseur constante est entraîné, de type film de Delon [203]. Cette condition correspond à  $h = \sqrt{3\eta_{\text{eff}}U/\gamma} = \sqrt{3RCa}$  pour  $x \rightarrow \infty$ .



**FIGURE 5.21** Rapport entre la viscosité effective d'un gaz confiné entre deux parois distantes de  $h$  et la viscosité dynamique macroscopique  $\eta_g$ , en fonction du nombre de Knudsen  $K = h/\ell_{\text{mfp}}$ , où  $\ell_{\text{mfp}}$  est le libre parcours moyen. Les données expérimentales sont extraites de [245]. La courbe représente le meilleur ajustement avec l'équation (5.41).

### Solution numérique

Nous pouvons intégrer cette équation (5.42) avec les conditions aux limites explicitées plus haut, et pour un jeu de paramètres  $Ca$ ,  $R$ ,  $\lambda_\ell$ ,  $\lambda_g$  et  $\theta_\mu$ . Nous trouvons alors les profils statiques pour différents  $Ca$ , jusqu'à une valeur seuil pour laquelle plus aucun profil ne correspond aux conditions aux limites, ce qui détermine le nombre capillaire critique  $Ca_e$ .

Finalement, comme pour le cas d'une ligne de contact en reculée [202, 203], la solution numérique de ce modèle permet d'exprimer le nombre capillaire critique pour l'entraînement, ce qui est représenté par les deux courbes de la Figure 5.18 pour différentes longueurs de glissement. Nous observons alors que ce modèle rend compte assez bien de l'ordre de grandeur et de la forte dépendance de  $Ca_e$  avec le rapport  $R$  des viscosités. Toutefois, le profil généré numériquement a en réalité une forte courbure, ce qui sort de l'approximation de faible courbure utilisée pour écrire les équations. De plus, probablement pour la même raison, les solutions numériques au-delà de la transition, les films épais, ne décrivent pas les structures de bourrelet observées expérimentalement. Ce résultat numérique n'est donc pas quantitatif, mais décrit bien l'ordre de grandeur et la dépendance de la vitesse critique d'entraînement.

### 5.3.3 Taux de dissipation de l'énergie

Tentons maintenant d'interpréter la dépendance du nombre capillaire avec  $R$  en réalisant un bilan d'énergie. Dans le même esprit des modèles de De Gennes [33], nous considérons que le travail des forces capillaires est dissipé uniquement par la viscosité. Nous appelons  $\dot{E}$  le taux de dissipation visqueuse dans l'écoulement. Puisque nos expériences suggèrent que l'écoulement d'air est crucial, nous le comptons donc dans la dissipation :

$$U\gamma(1 + \cos \theta_e) = \dot{E} = \dot{E}_g + \dot{E}_\ell. \quad (5.43)$$

Pour le travail des forces capillaires, nous faisons ensuite l'hypothèse que l'angle de contact dynamique  $\theta_d$  est proche de  $\pi$  ( $180^\circ$ ), ce qui est la limite attendue pour des lignes de contact en avancée. Ensuite, pour estimer la dissipation visqueuse, nous faisons l'hypothèse que le profil de l'interface est un coin d'angle  $\theta_d$ . En négligeant l'inertie dans chacune des deux phases, l'écoulement visqueux dans un coin d'angle arbitraire est décrit par la solution classique de Huh et Scriven, telle que nous l'avons utilisée ci-dessus.

### Dissipation dans un écoulement de Huh et Scriven

Considérons une région circulaire de rayon  $L$  autour de la ligne de contact apparente (voir Figure 5.22). Puisque la dissipation diverge à l'approche de la ligne de contact, nous introduisons une longueur de coupure  $\lambda$ , typiquement la longueur de glissement. Le taux de dissipation visqueuse  $\dot{E}_{vis}$  dans les deux phases s'exprime de la façon suivante :

$$\dot{E}_{vis} = 2\eta_\ell \int_\lambda^L \int_0^{\theta_d} \epsilon_{ij} \epsilon_{ij} r d\theta dr + 2\eta_g \int_\lambda^L \int_{\theta_d}^\pi \epsilon_{ij} \epsilon_{ij} r d\theta dr , \quad (5.44)$$

où  $\epsilon_{ij}$  est l'élément du tenseur des contraintes dans le fluide, basé sur l'écoulement de Huh et Scriven. Dans cet écoulement, le champ des vitesses ne dépend pas de  $r$ , donc :

$$e_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + U_r \right) = 0 , \quad (5.45)$$

$$e_{rr} = 0 , \quad (5.46)$$

$$e_{r\theta} = \frac{r}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{U_\theta}{r} \right) + \frac{1}{2r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} . \quad (5.47)$$

On trouve alors après quelques simplifications :

$$\dot{E}_{vis} = 3\eta_\ell U^2 \ln \frac{L}{\lambda} K(\theta_d, R) , \quad (5.48)$$

où :

$$K(\theta_d, R) = - \frac{f(\theta_d, R)}{\sin \theta_d} . \quad (5.49)$$

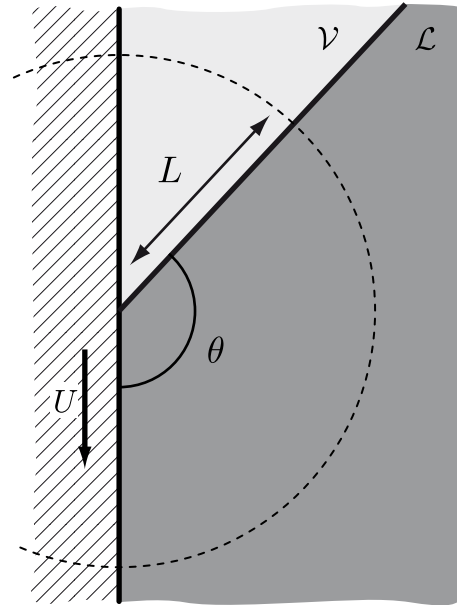


FIGURE 5.22 Notations pour le calcul de la dissipation de chacune des phases de l'écoulement dans un coin.

### Comportements asymptotiques

Puisque l'entraînement d'air apparaît lorsque l'angle apparent  $\theta_d$  est proche de  $\pi$ , examinons le comportement de cette loi dans cette limite. Lorsque  $\pi - \theta$  est beaucoup plus grand que  $R^{1/3}$ , alors  $\dot{E}_{vis}$  se comporte de la façon suivante :

$$\dot{E}_{vis}^{\ell} = 3\eta_{\ell}U^2 \ln \frac{L}{\lambda} (\pi - \theta)^2 . \quad (5.50)$$

Dans ce cas, on voit donc que la dissipation dans la phase gazeuse n'intervient plus, et c'est le liquide qui domine. Toutefois, dans l'autre limite, lorsque  $\pi - \theta$  est beaucoup plus petit que  $R^{1/3}$ ,  $\dot{E}_{vis}$  se comporte en :

$$\dot{E}_{vis}^g = \frac{12\eta_g U^2 \ln \frac{L}{\lambda}}{\pi - \theta} . \quad (5.51)$$

Dans ce cas, c'est la viscosité dans la phase gazeuse qui importe. Ainsi, malgré un rapport  $R = \eta_{\ell}/\eta_g$  très petit devant un, nous voyons que la dissipation peut dominer dans la phase gazeuse. On ne peut donc pas négliger l'influence de l'air dans cette limite. C'est bien l'effet de confinement de l'air dans un coin d'angle faible qui fait que l'écoulement dans l'air possède un fort gradient de vitesse et dissipe énormément d'énergie. La vitesse d'avancée de la ligne de contact peut donc être limitée par la dissipation dans la phase gazeuse, sans laquelle elle ne serait pas contrebalancée, et on ne verrait pas de transition.

### Vitesse critique

Au final, l'énergie dissipée à l'équilibre est injectée par la force capillaire qui fait bouger le coin, en  $\gamma(\cos \theta_d - \cos \theta_e)$ , ce qui s'exprime d'après l'équation (5.48) :

$$3\eta_{\ell}U^* \ln \frac{L}{\lambda} K(\theta_d, R) = \gamma(\cos \theta_d - \cos \theta_e) , \quad (5.52)$$

c'est-à-dire :

$$3Ca_e \ln \frac{L}{\lambda} = \frac{(\cos \theta_d - \cos \theta_e)}{K(\theta_d, R)} . \quad (5.53)$$

Cette équation détermine la vitesse critique lorsque l'énergie dissipée est minimisée par un coin d'angle  $\theta_d$ . À la vitesse critique, nous avons vu que nous attendons  $\theta_d$  proche de  $\pi$ . En effet, pour  $R = 0$ , la fonction  $K(\theta_d, 0)$  atteint un minimum en  $\theta_d = \pi$ , et on obtient une vitesse  $Ca_e$  critique infinie. Lorsque  $R \neq 0$ , nous devons calculer quand le minimum de la fonction  $K(\theta_d, R)$  en  $\theta_d$  est atteint, ce qui détermine la vitesse critique. On a alors :

$$Ca_e = \frac{(\cos \theta_d - \cos \theta_e)}{3 \ln \frac{L}{\lambda} K_{min}(\theta_d, R)} . \quad (5.54)$$

Pour de petits  $R$ , on trouve le comportement  $K_{min}(\theta, R) \sim R^{2/3}$ , et le préfacteur nous donne l'approximation suivante :

$$Ca_e = 0,1183 \frac{(\cos \theta_d - \cos \theta_e) R^{-2/3}}{\ln \frac{L}{\lambda}} . \quad (5.55)$$

Nous voyons que ce régime correspond à la situation où la dissipation dans les deux phases est équivalente  $\dot{E}_{vis}^g \sim \dot{E}_{vis}^{\ell}$ . En effet dans ce cas, d'après les équations (5.50) et (5.51), on a :

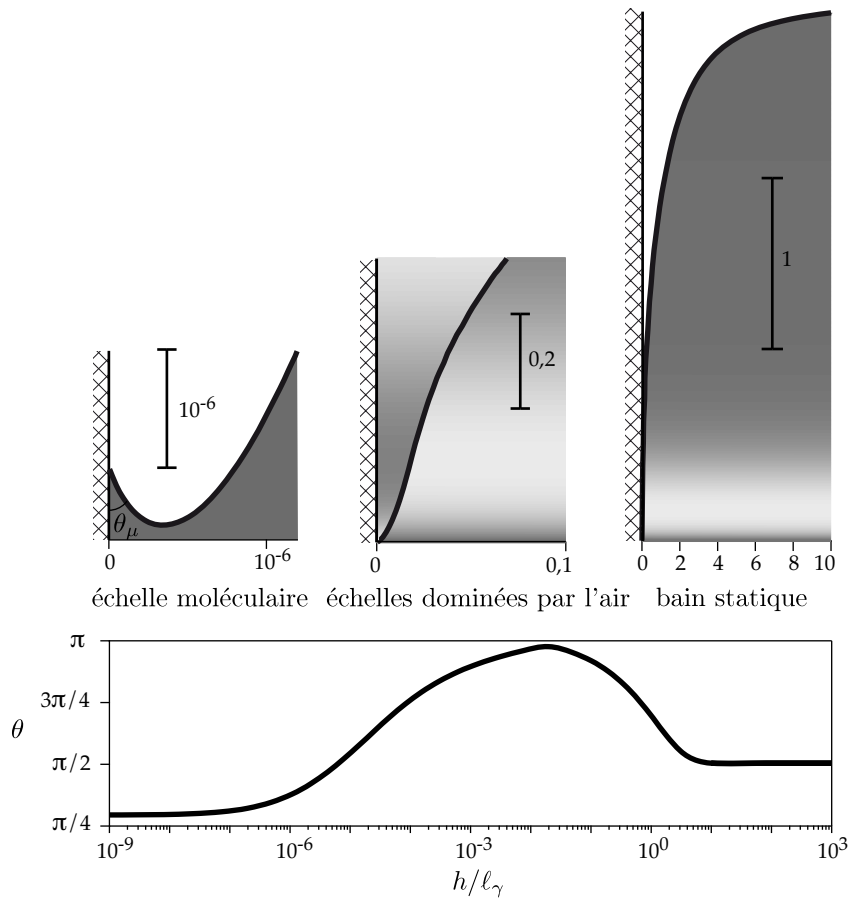
$$(\pi - \theta_d)^3 \sim \frac{\eta_g}{\eta_{\ell}} . \quad (5.56)$$

Ainsi, si l'on remplace dans (5.43), nous retrouvons la loi d'échelle :

$$Ca_e \sim \left( \frac{\eta_g}{\eta_{\ell}} \right)^{-2/3} . \quad (5.57)$$

### Zones de dissipation

À partir des solutions numériques du profil de l'interface, nous pouvons alors identifier dans quelles zones de l'écoulement la dissipation est prépondérante. Sur la Figure 5.23 sont représentées plusieurs régions de l'interface, où les zones grisées correspondent aux dissipations dans chaque phase donnée par les équations (5.50) et (5.51). Nous observons que la dissipation passe par trois phases. D'une part, d'un point de vue macroscopique, lorsque  $h \approx \ell_\gamma$ , l'interface est celle du bain statique, où la forme de l'interface résulte de l'équilibre entre les forces capillaires et la dissipation dans le liquide. La dissipation dans la phase gazeuse est négligeable. Ensuite, l'interface commence à confiner la phase gazeuse, et l'angle local du profil s'approche de  $\pi$  lorsque l'épaisseur du film d'air est comprise entre  $h = 10^{-5}\ell_\gamma$  et  $10^{-5}\ell_\gamma$ . Dans ce cas, la dissipation est prépondérante dans le film d'air. Enfin, aux échelles moléculaires, pour  $h \lesssim 10^{-6}\ell_\gamma$ , l'angle local est donné par  $\theta_\mu$ , condition aux limites aux échelles moléculaires, et la dissipation dans l'air redevient négligeable.



**FIGURE 5.23** Zones de dissipation prépondérantes dans les deux phases. En haut, différentes régions de l'interface calculée numériquement à des vues de plus en plus rapprochées de la ligne de contact vers la gauche. Plus la phase est foncée dans chaque phase, plus la dissipation donnée par les équations (5.50) et (5.51) est grande. En bas, on observe la pente de l'interface en fonction de la distance au solide. On observe alors trois régimes. À l'échelle macroscopique, le profil correspond à un bain statique et la dissipation est prépondérante dans le liquide. Aux échelles intermédiaires, le profil est vertical et la dissipation dans l'air confiné dans le film devient prépondérante. Enfin, aux échelles moléculaires, l'angle se raccorde à l'angle microscopique au solide, et la dissipation dans le liquide redevient prépondérante par rapport à la celle dans l'air.



### 5.3.4 Influence de la pression de l'air

Nous n'avons pas pu avec notre dispositif étudier l'influence de l'air, mais des expériences ont montré que le seuil d'entraînement dépend de la pression de l'air. Pouvons-nous expliquer cette dépendance ? Baisser la pression  $P$  de l'air n'affecte pas sa viscosité, mais a une influence sur le libre parcours moyen des molécules. Le libre parcours moyen est donné pour un gaz par :

$$\ell_{\text{mfp}} \approx \frac{1}{n\sigma} , \quad (5.58)$$

$$\approx \frac{k_B T}{P\sigma} , \quad (5.59)$$

où  $\sigma$  représente la section efficace de collision d'une molécule, de l'ordre de son diamètre au carré. Dans les conditions normales de température et de pression, ce libre parcours moyen vaut pour l'air :

$$\ell_{\text{mfp}} \approx 70 \text{ nm} . \quad (5.60)$$

Lorsque la pression baisse, le libre parcours moyen baisse d'un facteur  $\sim P_{\text{atm}}/P$ , ce qui, lorsque la pression est baissée d'un facteur 100 comme l'ont fait Benkreira *et al.* [235, 236], vaut 7  $\mu\text{m}$ . Or, cette longueur est comparable aux épaisseurs des films d'air observés dans nos expériences. En interprétant le libre parcours moyen comme étant la longueur de glissement effective [245, 246], cela mène à un réhaussement du seuil d'entraînement comme nous l'avons fait numériquement sur la Figure 5.18 avec la courbe en pointillés, en multipliant par 100 la longueur de glissement dans l'air.

Cela suggère que l'air dépressurisé agit comme un gaz de Knudsen lorsqu'il est confiné, où il n'y a plus de collisions dans le film, mais où les molécules rebondissent entre la paroi du solide et l'interface liquide, abaissant ainsi grandement la viscosité effective du liquide, et remontant le seuil d'entraînement.

## 5.4 Conclusion

Nous venons de montrer dans ce chapitre le comportement tout à fait particulier de la transition de dé-mouillage. En effet, cette transition n'est pas le symétrique de la transition de mouillage, déjà étudiée par le passé. La vitesse critique d'entraînement d'un film d'air par un solide dans un liquide n'est pas d'ordre  $\gamma/\eta_\ell$  car sa variation avec la viscosité  $\eta_\ell$  du liquide est expérimentalement beaucoup plus faible qu'attendu. Nous expliquons ce comportement par le fait que l'écoulement de l'air est confiné par le liquide lorsque la pente locale de l'interface est parallèle au solide. Nous avons pu développer un modèle qui détermine la forme de l'interface, et celui-ci confirme ce fait, et prévoit une dépendance de la vitesse critique en  $(\eta_g/\eta_\ell)^{-2/3}$ . Expérimentalement cette dépendance semble être confirmée qualitativement bien que le modèle ne puisse pas être quantitatif car nous avons fait une approximation de faible courbure qui est trop forte. De plus, la solution est très sensible à l'angle microscopique. Ainsi, il est probable que l'angle microscopique de raccordement possède une dépendance avec la vitesse de la ligne de contact. Toutefois, un effet de confinement de la phase gazeuse aux échelles micrométriques est probant.

Des expériences ont montré que le seuil d'entraînement dépend de la pression de l'air. Or la viscosité d'un gaz ne dépend pas de sa pression. Seule la viscosité effective d'un gaz confiné peut en dépendre car le libre parcours moyen du gaz peut devenir plus grand que l'échelle sur laquelle il est confiné. Ainsi, lorsque la pression est baissée d'un facteur 100 par rapport à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen de l'air devient de l'ordre des épaisseurs de films d'air entraînés au-delà du seuil que nous avons mesurés.

Encore une fois, nous voyons l'influence de paramètres microscopiques sur le mouvement d'une interface, qui s'explique par un phénomène géométrique de confinement de l'écoulement de l'air. Lorsque l'échelle de l'écoulement devient comparable à l'échelle microscopique, le seuil en vitesse de la transition de dé-mouillage est considérablement remonté car la viscosité effective du gaz s'effondre.

### En résumé

- La vitesse critique  $U_e$  de la transition de démouillage, l'entraînement d'air, possède une dépendance beaucoup plus faible qu'attendue avec la viscosité du liquide  $\eta_\ell$ .
- Cela met en évidence le rôle de la dissipation dans la phase gazeuse, qui est géométriquement confinée dans un coin d'angle très faible à la transition.
- Un modèle hydrodynamique prenant en compte l'écoulement dans la phase gazeuse, de viscosité  $\eta_g$  montre que :

$$\text{Ca}_e \propto \left( \frac{\eta_\ell}{\eta_g} \right)^{2/3}.$$

- Ce modèle rend compte des bons ordres de grandeur de la vitesse mesurée expérimentalement, et de la dépendance avec  $\eta_\ell$ , mais l'approximation de faible courbure réalisée est trop forte.
- Les épaisseurs des films entraînés suggèrent que la viscosité effective du gaz est abaissée car le gaz peut lorsqu'il est confiné rentrer dans un régime de Knudsen.
- Le régime de Knudsen peut être décrit par une longueur de glissement.
- Ce régime explique les dépendances en pression, qui n'a pourtant aucune influence sur la viscosité dynamique, observée par Benkreira *et al.* [235, 236].
- L'entraînement d'air montre la forte dépendance de la transition avec le libre parcours moyen des molécules de gaz.



## **Conclusion**



# Conclusion

*The most exciting phrase to hear in science,  
the one that heralds new discoveries,  
is not “Eureka!” (I’ve found it!),  
but “That’s funny...”*

ISAAC ASIMOV

## 1 Résumé des travaux

### **Théorie moléculaire de la capillarité**

La description microscopique de la ligne de contact est d’une grande importance. Nous avons dans cette thèse développé un modèle simplifié de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant de décrire les interactions à l’échelle microscopique. L’élaboration du modèle de DFT simplifiée a été l’occasion de réinterpréter la théorie moléculaire de la capillarité au [chapitre 1](#). Ce modèle met en évidence le rôle, dans les liquides, d’une répulsion isotrope et d’une attraction fortement anisotrope aux interfaces, à l’origine des forces capillaires, ce qui permet la détermination de la distribution des contraintes capillaires dans un liquide, et dans un solide. Il permet alors d’interpréter simplement pourquoi les forces de tension de surface sont tangentielles à l’interface du point de vue moléculaire, et de mettre en évidence la pression de Laplace aux interfaces liquide-vapeur, mais aussi aux interfaces liquide-solide.

### **Distribution des forces dans un coin de liquide**

Nous avons ensuite étudié les phénomènes moléculaires qui prennent place à la ligne de contact au [chapitre 2](#). Le modèle de DFT simplifiée permet, pour des liquides homogènes, de redémontrer la construction d’Young déterminant l’angle de contact d’un liquide à l’équilibre sur un substrat plan en tant que bilan des forces sur le coin de liquide à l’échelle microscopique. Il met alors en évidence le rôle de la force attractive et répulsive exercée par un solide plan sur un coin de liquide, permettant de démontrer l’existence de la force verticale manquante dans la construction classique d’Young. De plus, ce bilan ne dépend pas des interactions réelles du liquide, ni de la forme exacte du coin qui résulte de ces interactions. Les interactions sont en effet normalisées par les tensions de surface, et tout se ramène donc aux mesures de ces tensions. Il met toutefois en évidence une force non classique exercée par le liquide sur le solide, possédant une composante tangentielle supplémentaire, mais compatible avec les bilans énergétiques si l’on prend en compte la force de pression de Laplace supplémentaire aux interfaces liquide-solide courbées. Cette force tangentielle supplémentaire est la conséquence de l’attraction du liquide, ce qui se traduit par une force résultante sous la ligne de contact orientée vers le liquide dans la direction de la bissectrice du coin de liquide.

En outre, des simulations de dynamique moléculaire montrent qu'il existe un fort effet de stratification de la densité des molécules à l'approche de l'interface liquide-solide, alors que la loi d'Young reste vérifiée dans ce cas. Cela indique que ces effets sont déjà inclus dans la mesure usuelle des interactions par des mesures de forces et que les tensions de surface doivent être calibrées dans ce sens : en tant que mesures des contraintes de surface et non de l'énergie associée. Il existe en effet une différence entre les énergies de surface et les contraintes de surface aux interfaces liquide-solide, et aux interfaces solide-vapeur. Nous avons pu ainsi vérifier que la loi de Neumann est valide, aux erreurs expérimentales près, pour des gouttes d'hexane sur de l'eau. Enfin, lorsque nous ajoutons, dans ce modèle, des interactions électrostatiques, alors, au-delà d'un potentiel, nous montrons que la formation d'un film précurseur permet de minimiser l'énergie électro-capillaire. Les expériences classiques d'électromouillage sont cohérentes avec l'existence d'un film d'une épaisseur de l'ordre d'une à deux molécules, et certains signes expérimentaux de Verheijen *et al.* vont dans ce sens.

### Tension de ligne

La tension de ligne a ensuite été étudiée au [chapitre 3](#) à l'aide de simulations de dynamique moléculaire et de simulations dans le cadre de la DFT simplifiée. Nous montrons que la tension de ligne est toujours négative pour des liquides de type Lennard-Jones, indépendamment de l'angle d'Young. Son ordre de grandeur est très faible :  $\tau \approx -10^{-11}$  N. Le modèle de DFT nous permet de l'interpréter de façon géométrique. La tension de ligne représente en effet une énergie par unité de longueur de ligne de contact, et correspond donc aux interactions du coin de liquide qui ne peuvent pas être décrites par des effets capillaires purement surfaciques, donc de tension de surface. Nous pouvons alors la caractériser par deux longueurs caractéristiques du potentiel intermoléculaire, selon qu'il s'agisse des interactions liquide-liquide ou liquide-solide, et deux fonctions géométriques dépendant uniquement de l'angle de contact à l'équilibre. En dynamique moléculaire, l'interaction liquide-solide semble être complètement écrantée par les effets de stratification, et la contribution liquide-liquide à la tension de ligne est suffisante pour expliquer les effets observés.

### Substrats déformables

Nous avons étudié les effets des forces capillaires sur les solides déformables au [chapitre 4](#). En effet, nous avons mis auparavant en évidence l'existence d'une composante tangentielle supplémentaire à la force exercée par le liquide sur le solide au voisinage d'une ligne de contact. Cette force s'accompagne d'une pression de Laplace proportionnelle à la tension de surface liquide-vapeur, qui appuie sur le solide lorsque le solide est convexe. Nous montrons que la résultante de la pression de Laplace équivaut tant du point de vue des résultantes que des moments à des forces tangentielles à l'interface liquide-solide à la ligne de contact, qui viennent annuler la composante tangentielle supplémentaire dues à la présence de la ligne de contact. Cela signifie qu'une pression de Laplace ne peut pas mener à un flambage à l'intérieur d'un liquide. Nous montrons au contraire expérimentalement qu'elle mène à une compression, faible mais mesurable dans des élastomères de faible module d'Young de l'ordre de 40 kPa.

Pour examiner le comportement de l'ensemble des forces résultantes à la ligne de contact, nous avons étudié théoriquement le fléchissement d'une plaque élastique qui pend par gravité et dont le bout est en contact avec un liquide. Lorsque l'angle d'Young est inférieur à  $\pi/2$ , les forces normales à la plaque à la ligne de contact sont déstabilisantes alors que les forces verticales sont dans ce cas dirigées vers le liquide, et ont au contraire un effet stabilisant. Il existe donc un seuil au-delà duquel la plaque se fléchit. Lorsque l'angle d'Young est supérieur à  $\pi/2$ , les forces verticales sont dirigées vers le haut de la plaque, et il y a alors une instabilité de flambage lorsque la plaque n'est pas assez rigide.

Ensuite, nous avons tenté d'étudier la déformation induite par la distribution non-classique des forces sous la ligne de contact. Nous montrons que la déformation induite par les forces tangentielles peut être très grande, notamment pour de faibles angles d'Young. Seulement le modèle reste trop simple pour pouvoir décrire convenablement la déformation d'un solide, car celle-ci influe grandement sur la distribution des forces capillaires. Nous avons enfin réalisé une étude expérimentale qualitative de la dissipation induite

dans le substrat lorsque la ligne de contact se déplace. Nous mettons en évidence le fait que l'épaisseur du substrat joue un rôle crucial à la fois pour déterminer la taille du bourrelet de solide qui est déplacé, mais aussi pour sélectionner les fréquences d'excitation du solide et donc la dissipation qui en résulte.

### Transition de démouillage dynamique

Enfin, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement la transition de démouillage dynamique par entraînement d'air à la ligne de contact. Nous mesurons une dépendance de la vitesse critique d'entraînement avec la viscosité du liquide beaucoup plus faible qu'attendue. Cette différence est attribuée à la présence d'un film d'air confiné sur une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques microns. Nous avons alors développé un modèle hydrodynamique prenant en compte l'écoulement dans les deux phases, qui permet d'obtenir le bon ordre de grandeur pour la transition et le bon comportement qualitatif, mais ses approximations sont trop fortes. Il met en évidence le fait que la dissipation dans ce film ne peut plus être négligée, et que la longueur de glissement, comparable au libre parcours moyen dans l'air, a une importance cruciale. Ainsi, si cette longueur devient de l'ordre de l'épaisseur du film lorsque la pression baisse, alors la dissipation dans le film d'air est réduite, et le seuil d'entraînement d'air remonte, ce qui a été observé expérimentalement par Benkreira *et al.*.

## 2 Influences géométriques aux échelles moléculaires

### Le modèle de DFT simplifiée

Ce modèle met en évidence le rôle dans les liquides d'une répulsion isotrope qui détermine sa structure, et régularise les interactions à l'échelle d'une molécule. Il souligne aussi le rôle distinct des attractions, fortement anisotropes aux interfaces. Cette distinction permet d'interpréter aisément l'ensemble des effets capillaires aux interfaces mais aussi dans les coins de liquide. En effet, cela permet de ramener le calcul des interactions à des intégrales sur des volumes, et donc d'effectuer des calculs géométriques. Ainsi, la démonstration microscopique de la loi d'Young repose sur la détermination de l'interaction entre un coin de liquide et un espace semi-infini. En séparant les effets de répulsion aux interfaces, des effets d'attractions volumiques, nous avons alors à notre disposition un formidable outil pour déterminer la distribution des forces capillaires à l'échelle moléculaire, pour une géométrie donnée.

### Localisation des forces capillaires

Certains des résultats de cette thèse peuvent paraître contre-intuitifs, notamment lorsque l'on regarde la force exercée par un coin de liquide sur un solide, au voisinage de la ligne de contact. Toutefois, ces résultats ne sont pas en contradiction avec les bilans énergétiques. En général, l'approche énergétique fournit des preuves beaucoup plus directes pour déterminer des forces résultantes, mais elle ne peut pas statuer sur la distribution exacte des forces.

La distribution particulière des forces capillaires que nous avons mise ici en évidence repose sur l'existence commune d'une force tangentielle supplémentaire à la ligne de contact, ainsi que d'une force de pression de Laplace supplémentaire aux interfaces liquide-solide courbées. Insistons sur le fait que ces résultats ne dépendent pas de la forme exacte des potentiels d'interactions, car ce sont leurs intégrales, normalisées par les tensions de surface, qui comptent.

### Effets géométriques

Finalement, nous avons pu mettre en évidence divers effets d'origines géométriques mettant en jeu les échelles microscopiques. D'une part, nous pouvons interpréter la tension de ligne en tant qu'énergie liée aux interactions entre des coins. D'autre part, lorsque les substrats sont déformables, la géométrie bourrelet

de solide, créé par le coin de liquide, dépend à la fois des paramètres du liquide mais aussi du solide. Ainsi, la force tangentielle exercée par le liquide a une forte influence sur la forme du bourrelet. Et, du point de vue du solide, les déformations peuvent être coupées lorsque l'on réduit l'épaisseur du substrat, ce qui permet notamment de baisser la dissipation lorsque la ligne de contact se déplace.

Ensuite, ces effets géométriques se manifestent lorsque d'autres énergies sont à prendre en compte. Ainsi, lorsque l'on ajoute une énergie électrostatique, il existe une singularité au coin du liquide. L'interface du liquide se réorganise alors en un film, ce qui permet de baisser l'énergie électrostatique, mais qui a un coût en terme d'énergie capillaire. La transition à partir de laquelle cette configuration est favorable permet d'expliquer le phénomène de saturation.

Nous avons mis enfin en évidence le rôle de l'énergie dissipée dans un film d'air d'épaisseur micro-métrique à la transition de démouillage dynamique. Dans ce cas, c'est le confinement de l'écoulement qui permet d'expliquer que la dissipation n'y est plus négligeable, ce qui a une influence sur le mouvement de la ligne de contact. De plus, lorsque l'échelle de confinement devient comparable au libre parcours moyen, la dissipation baisse et le seuil de la transition remonte.

### 3 Perspectives

#### Description des substrats déformables

Nous avons vu que la distribution des forces capillaires dans un solide déformable crée un bourrelet sous la ligne de contact. Une perspective de recherche intéressante concerne la prédiction quantitative de cette déformation. En effet, nous avons décrit un modèle pour le liquide, permettant de connaître la forme de l'interface lorsque les conditions aux limites sont fixes. Il s'agirait alors de prédire l'influence de cette distribution sur la forme du solide, qui possède alors une influence sur la forme du liquide, et change les interactions. En effet, plus on tire sur le solide, plus celui-ci se déforme localement en un coin d'angle de plus en plus aigu, ce qui réduit l'attraction du solide sur le liquide. Nous espérons alors dans un modèle complet de DFT simplifiée, et prenant en compte le comportement du solide, associer les variations de l'angle macroscopique apparent avec l'angle d'équilibre microscopique. Pour décrire le comportement d'un élastomère incompressible, nous pouvons utiliser les lois de l'élasticité :

$$\sigma_{ij} = -p_r \delta_{ij} + 2G \epsilon_{ij} , \quad (6.1)$$

Dans le modèle de DFT simplifiée, si nous prenons en compte les forces à longue distance dans le solide, les contraintes sur la surface orientée par le vecteur unitaire normal  $\mathbf{n}$  s'écrivent :

$$\tilde{\sigma}[\mathbf{n}] = \mathbf{t} \cdot \text{grad} \left[ \int_0^\infty \phi_{LS} dh \right] \mathbf{t} + (\phi_{LS} + \phi_{SS} - \phi_{SL} - \phi_{LL} + \Pi_{LL}(0) - \Pi_{SS}(0)) \mathbf{n} , \quad (6.2)$$

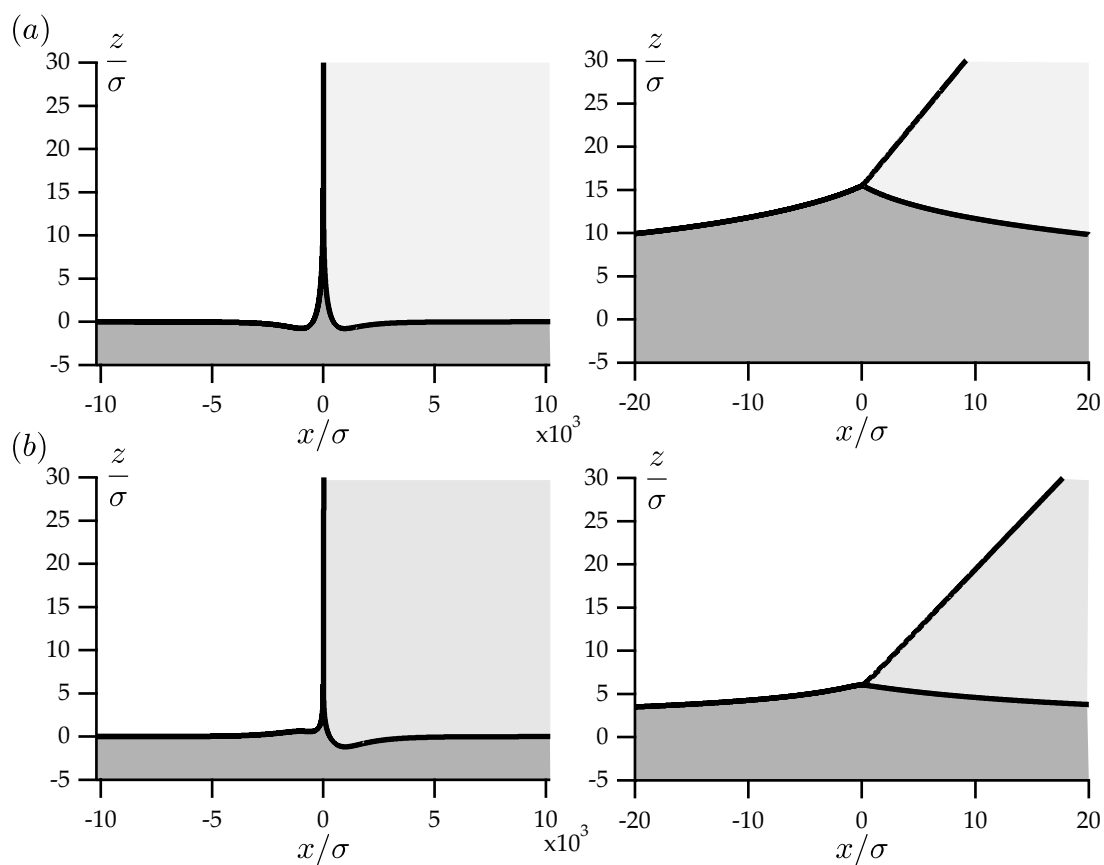
ce qui se réduit dans une région courbée à distance de la ligne de contact à :

$$\tilde{\sigma}[\mathbf{n}] = (\gamma_{SV} + \gamma_{LV}) \kappa \mathbf{n} . \quad (6.3)$$

Nous pouvons observer l'effet du branchement de ces interactions sur les intégrations numériques préliminaires de la [Figure 6.1](#). Dans un cas, les forces tangentielles qui en résultent sont absentes du calcul, et on observe une déformation symétrique. À l'échelle de quelques atomes, on observe que le substrat forme un coin à la ligne de contact. À plus grande échelle, le substrat est soulevé par la ligne de contact, ce qui résulte par incompressibilité en un léger creux de part et d'autre de la ligne de contact. Dans l'autre cas, les forces tangentielles brisent la symétrie et font tourner le solide vers le liquide, alors que localement à la ligne de contact, le solide reste un coin, mais d'angle plus obtus.

Finalement, nous espérons pouvoir calculer la dissipation dans le solide grâce à ce modèle, ce qui pourrait ensuite s'appliquer alors aisément au cas solide-solide, et avoir des répercussions, par exemple, sur la description des vitesses de pelage d'élastomères ou d'adhésifs.





**FIGURE 6.1** Profil de l'interface d'un solide élastique sous l'effet d'un liquide. (a) Les forces tangentielles sont absentes. (b) Les forces tangentielles sont présentes. À droite dans les deux cas, on peut observer une vue détaillée du profil à la ligne de contact. L'échelle verticale est constante pour la vue détaillée. Le calcul a été effectué pour un substrat d'épaisseur  $h = 1000\sigma$ .





## **Annexes**



## Annexe *A*

# Méthode précise de mesure d'une tension de surface

### A.1 Méthodes connues

Plusieurs méthodes sont envisageables pour mesurer les tensions de surface de liquides, ou les tensions interfaciales entre ces deux liquides. Le choix de la méthode de mesure est déterminé par plusieurs contraintes, selon que l'on souhaite avoir une mesure précise, il faut connaître la gamme de ce que l'on mesure (pour des suspensions ou des liquides non standards, cela peut être compliqué), et le type de mesure (temporelle ou ponctuelle, la viscosité, la diffusion peuvent influencer). Les deux stratégies sont les suivantes.

#### Mesures optiques

On analyse la forme d'une interface, qui doit dépendre de la tension de surface. Une première méthode très répandue et facile à mettre en oeuvre est la méthode de la goutte pendante. On crée une goutte de liquide qui pend d'un capillaire circulaire de diamètre connu. La compétition entre la tension de surface et le poids contraint directement la forme de la goutte créée. Il suffit alors d'analyser cette forme pour en déduire la tension de surface. En pratique, on prend une photo de la goutte pendante, et la forme est comparée avec le résultat numérique directement calculé à partir de l'équation différentielle qui régit la forme de l'interface de cette goutte.

Cette méthode est limitée par le pouvoir de résolution de l'appareil photo. Plus fondamentalement encore, un éclairage parallèle rend le bord de la goutte flou car l'intensité lumineuse décroît progressivement à mesure que l'on s'approche du bord. Les bords sont donc mal définis quoi qu'il arrive.

De la même manière, on peut analyser des formes de gouttes tournantes : une bulle est insérée dans un réservoir de liquide qui tourne selon un axe horizontal, sa forme résulte d'une compétition entre l'inertie et la tension de surface. On peut encore analyser la hauteur d'un ménisque ou de la montée capillaire. L'intérêt de la goutte tournante par exemple est de ne pas avoir d'interface avec un solide. Au contraire, avec la goutte pendante ou la hauteur d'un ménisque, il y a une ligne de contact, donc il faut corriger les effets dus à un angle de contact avec le solide qui interagit avec le liquide.

Enfin, on peut aussi mesurer la relation de dispersion des petites ondes capillaires (devant la hauteur de la cuve utilisée) de la forme  $\omega^2 \sim \gamma k^3 / \rho$ .

#### Mesures de force

Un autre type de méthode envisagé est basé sur des mesures de force. La méthode de la plaque consiste à plonger verticalement une plaque de platine de dimensions connues dans un bain du liquide considéré. Au contact avec la plaque, l'interface du liquide se déforme et monte sur la plaque. Avec les liquides usuels,

l'angle de contact est considéré comme nul avec le platine, solide très cohésif. La plaque est donc aspirée vers le liquide, et il suffit de mesurer la force verticale pour en déduire directement la tension de surface.

Cette méthode est très courante car elle ne nécessite pas de corrections comme les méthodes suivantes, et elle est statique, ce qui peut avoir un intérêt, soit pour les liquides visqueux, soit lorsque des mesures temporelles sont nécessaires. Toutefois, sa précision n'est pas très grande, et elle peut dépendre de l'angle de contact. Elle est de plus beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre pour des mesures de tensions interfaciales.

Un autre type de géométrie est envisageable : il s'agit d'utiliser un anneau fin. Son volume est suffisamment petit pour que les problèmes directs de poussée d'Archimède soient aisément rattrapables. De plus, pour éviter les problèmes d'angle de contact, c'est la force maximale que l'on mesure, lorsque l'interface est vertical à la ligne de contact. Enfin, elle est plus précise car la longueur de la ligne de contact est en général plus grande que dans le cas d'une plaque. Cette méthode, connue depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, a été décrite par Lecomte du Noüy [67], et est très largement utilisée dans la littérature.

On peut enfin aussi envisager par exemple la mesure de la pression à l'intérieur d'une bulle. D'après la loi de Laplace, en mesurant aussi son diamètre, on peut en tirer la tension de surface.

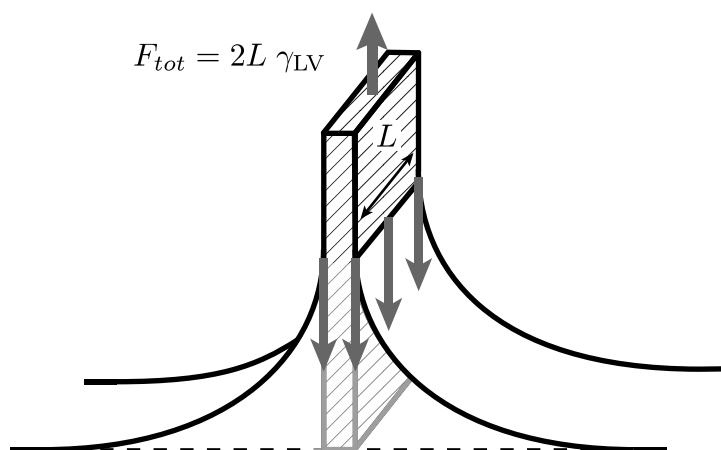
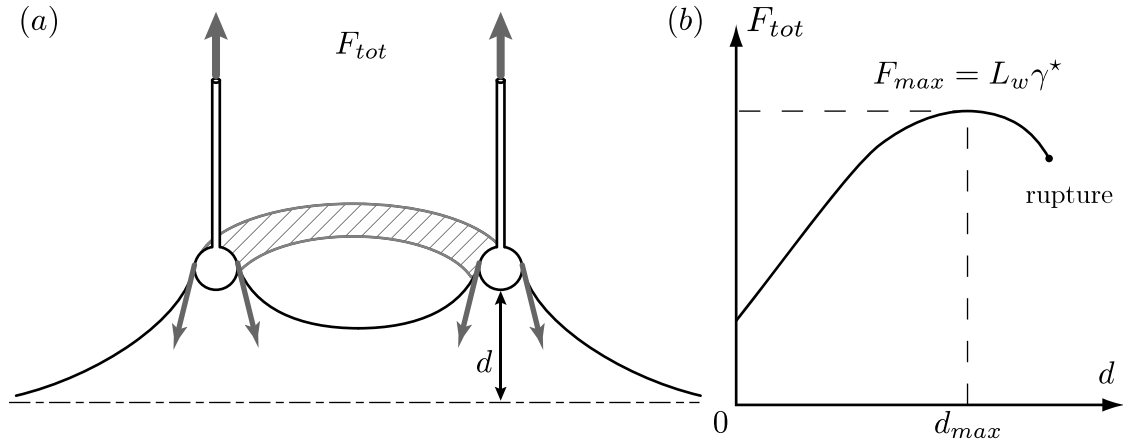


FIGURE A.1 Résultante des forces capillaires exercées par le liquide sur une plaque de platine.

## A.2 Mesures à l'anneau

La mise en place de cette mesure est simple. Un anneau de platine de dimensions connues est relié à une balance de précision de position contrôlée. Un plateau motorisé permet d'amener les récipients contenant le liquide près de l'anneau. À vitesse très faible (de l'ordre du  $\text{mm min}^{-1}$ ) le liquide se rapproche de l'anneau jusqu'au contact, et ensuite la force appliquée sur l'anneau par la déformation de l'interface est enregistrée en fonction de la distance.

Cette force atteint un maximum lorsque l'interface se raccorde verticalement à l'anneau, voir Figure A.2. Ensuite, l'interface se courbe vers l'intérieur sous l'anneau, et la force diminue. Cette valeur de force maximum est celle utilisée pour le calcul de la tension de surface. Cependant, il est absolument nécessaire de réaliser une correction sur le résultat brut de la force mesurée. Dans l'état actuel des choses, la tension de surface mesurée est  $\gamma^* = F_{\text{max}}/L_w$  où  $L_w$  est la longueur de la ligne de contact avec l'anneau de platine,  $L = 2\pi(R_i + R_o)$ ,  $R_i$  et  $R_o$  représentant les rayons internes et externes respectivement de l'anneau. Mais cet anneau, étant au dessus de la surface libre subit une force supplémentaire de pression, qui s'applique sur la partie inférieure de l'anneau, plongée dans le liquide, où la pression  $y$  est inférieure à celle de la surface libre. C'est l'équivalent du poids du liquide déplacé. Au point de force maximum, il peut représenter jusqu'à 20% de la force appliqué sur l'anneau. La connaissance du volume déplacé n'est malheureusement



**FIGURE A.2** (a) Résultantes des forces capillaires  $F_{tot}$  exercées par le liquide sur l'anneau de platine à une distance  $d$  au-dessus du bain. (b) Courbe typique de la force  $F_{tot}$  exercée sur l'anneau en fonction de la hauteur  $d$  au dessus du bain. La force est maximale lorsque les forces résultantes aux lignes de contact sont purement verticales.

pas possible expérimentalement, et par conséquent des méthodes empiriques de corrections ont été développées. Les premières tables de correction ont été développées par Harkins et Jordan en 1930 [76]. Elles se basent sur des mesures pour différentes géométries d'anneau. Par la suite, Zuidema et Waters ont créé une interpolation de ces tables [77]. Ils ont appliqué un facteur correctif multiplicatif à la valeur de la force totale  $F_{max}$  mesurée, connaissant la différence de densité  $\Delta\rho$  entre les deux phases en jeu en  $\text{kg L}^{-1}$ , et la géométrie de l'anneau  $R$  le rayon principal du tore, et  $r$  le rayon de section du tore, et  $L_w$  étant la longueur mouillée comme précédemment, en cm. La tension de surface en  $\text{mN m}^{-1}$  est alors donnée par,  $F_{max}$  étant en mN :

$$\gamma = \frac{F_{max}}{10^{-2}L_w} \left[ 0,725 + \left( 5,808 \frac{F_{max}}{L_w^3 \Delta\rho} - 1,679 \frac{r}{R} + 0,04534 \right)^{0,5} \right]. \quad (\text{A.1})$$

La géométrie utilisée par le tensiomètre que nous utilisons est caractérisée par  $R = 9,545 \text{ mm}$  et  $r = 0,185 \text{ mm}$ , ce qui donne  $L_w = 4\pi R = 11,9946 \text{ cm}$ . Ces méthodes de corrections possèdent toutes différentes gammes de validité, et différents intervalles de confiance. On peut citer une dernière méthode standard : Huh et Mason [78, 79], utilisée préférentiellement, car elle a un intervalle de validité plus grand (de 1 à  $1000 \text{ mN m}^{-1}$ ) mais un intervalle de confiance un peu moins bon (0,19 % contre 0,08 % pour Zuidema et Waters).

L'avantage de cette méthode par rapport à la plaque est qu'elle offre une longueur de mouillage sur la sonde est bien supérieure, ce qui augmente la précision de la mesure. En outre, les effets d'angle de contact éventuellement non nul sur le platine sont restreints du fait de la géométrie. Toutefois, cette méthode nécessite de connaître les densités des liquides utilisés, et de ne pas faire bouger trop rapidement le liquide par rapport à l'anneau pour éviter des problèmes d'hystérésis de l'angle de contact, et les problèmes d'ajout de contraintes visqueuses. Cela devient crucial pour les mesures de tensions interfaciales, lorsque deux phases liquides sont mises en jeu.

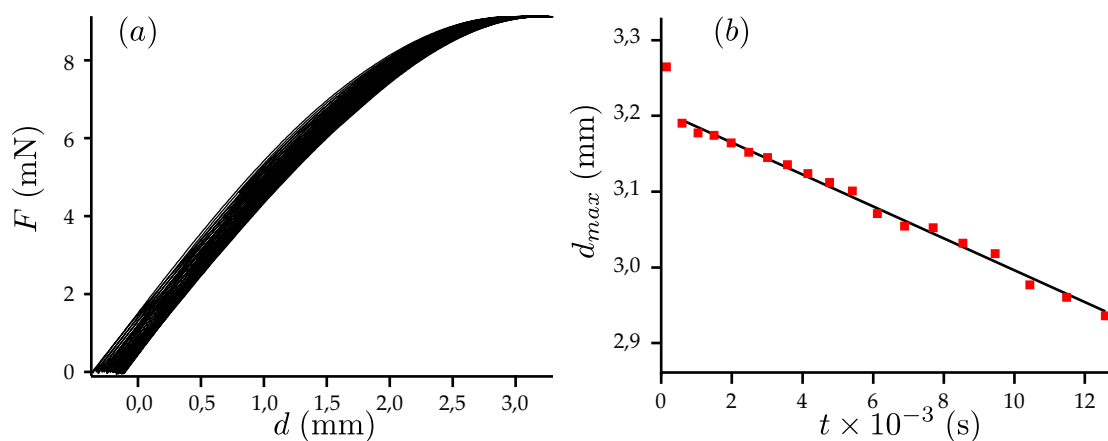
Nous avons utilisé un appareil de mesure de tension de surface qui utilise cette méthode. L'appareil, un Krüss *K100 MK2*, possède une balance optique de position fixe de sensibilité  $10 \mu\text{g}$  dans la gamme 0–210 g, et un plateau motorisé qui se déplace sur 110 mm avec une résolution de  $0,1 \mu\text{m}$  et une vitesse de  $0,1$  à  $500 \text{ mm min}^{-1}$ . Le logiciel qui pilote son fonctionnement réalise des aller-retours autour du maximum de force mesurée, et calcule la valeur de la tension de surface après chaque maximum trouvé, suivant la correction de Huh and Mason. Ce modèle possède de plus un porte-échantillon thermalisé : nous avons effectué toutes nos mesures à  $25^\circ\text{C}$ .

## Problématique

L'intérêt de cet appareil est qu'il possède une balance non déformable extrêmement précise. Toutefois, les valeurs de tensions de surface corrigées *empiriquement* sont sujettes à discussion, et surtout, la variabilité des tensions de surface mesurées sont de l'ordre de 1 %. Les problèmes courants de cette méthode sont les problèmes dus à la poussée d'Archimède, les effets de volume finis du réservoir et de l'anneau, les phénomènes d'évaporation, et enfin de diffusion d'un liquide dans l'autre dans le cas des mesures interfaciales, ou encore d'impuretés. Certaines de ces corrections ont été par le passé tabulées empiriquement avec différentes formules comme nous l'avons vu. Nous pouvons cependant atteindre une précision plus grande sur les valeurs de tensions de surface en exploitant toutes les données de la courbe force-déplacement.

## A.3 Protocole expérimental

Le réservoir contenant la solution est un cristalliseur de 50 mm de diamètre. Leur taille est un compromis entre un volume pas trop grand pour éviter l'utilisation d'une trop grande quantité de liquide, et une surface assez grande pour se rapprocher du cas idéal d'un bain de surface infinie. L'anneau de platine possède un diamètre d'environ 2 cm, ce qui fait une longueur de mouillage de  $L_w = 119,9$  mm. Il est nettoyé à la flamme puis fixé sur la balance, et le liquide est versé dans le cristalliseur. Le logiciel du tensiomètre prend ensuite tout en main. Lors de la première approche du plateau, l'appareil détecte la surface du liquide lorsque l'anneau est soudainement aspiré dans le liquide, ce qui définit le zéro de l'échelle des  $z$ . Ensuite il plonge d'une certaine longueur dans le bain, en général 2 mm, et commence à remonter pour faire l'acquisition des valeurs de force et de déplacement, et pour trouver le maximum. Une fois le premier maximum dépassé, le plateau est éloigné encore un peu puis il fait des aller-retours autour de la position du maximum, pour enregistrer dans le temps les valeurs successives de la force à son maximum. L'idée pour nous est maintenant d'enregistrer toute la courbe force-déplacement pour pouvoir exploiter toutes les informations qu'elle contient, et pas seulement la valeur de la force au maximum, comme c'est représenté sur la Figure A.3(a).



**FIGURE A.3** (a) Force mesurée par le tensiomètre en fonction du déplacement vertical du plateau pour de multiples allers-retours du plateau dans le temps. On observe un maximum vers  $d_{max} \approx 3$  mm. La largeur observée dans le sens horizontal est due à l'évaporation, qui fait baisser le niveau du bain. (b) Représentation de l'évaporation pendant les 3h20min de l'expérience. Le niveau où la force atteint son maximum  $d_{max}$  baisse régulièrement dans le temps au taux de  $21 \text{ nm s}^{-1}$ .

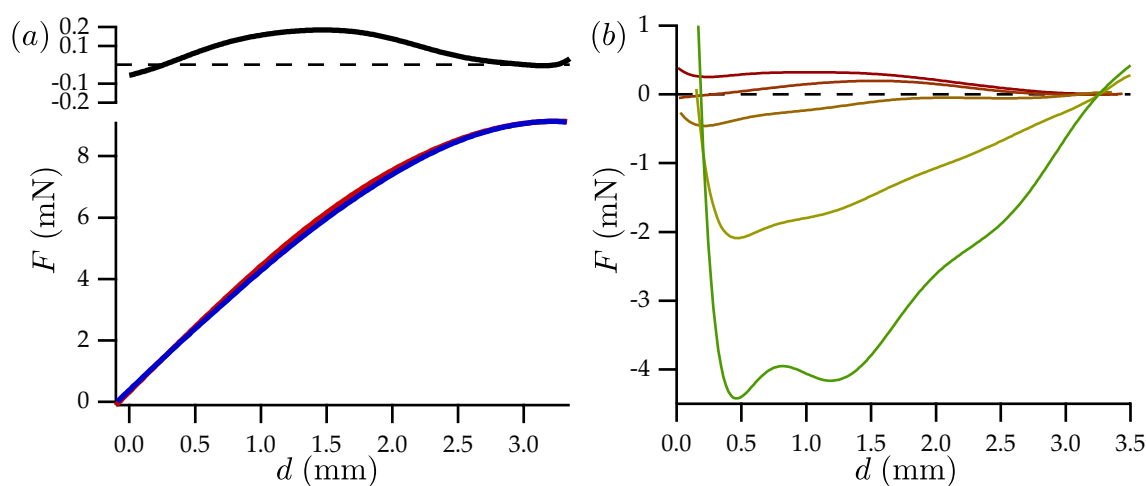


## Évaporation

Nous pouvons observer notamment qu'il y a des problèmes d'évaporation du liquide. En effet la courbe est progressivement au cours des aller-retour translatée horizontalement. Pour l'eau, le taux d'évaporation est assez important, contrairement aux alcanes par exemple. Cela a pour conséquence de baisser le niveau du bain, et de décaler la mesure de hauteur, calculée par rapport au niveau de référence détecté à la première approche. Pour s'en affranchir, nous avons pris la valeur de la hauteur aux maxima, et, en supposant celle ci constante, nous avons approximé ces valeurs dans le temps en prenant en compte un taux d'évaporation constant. Un ajustement de cette valeur est présenté sur la Figure A.3(b).

## Hystérésis

Nous pouvons ensuite retirer cette dérive des données brutes des courbes forces déplacement, et représenter la force en fonction de la distance corrigée sur la Figure A.4(a). On observe alors l'apparition d'une faible hystérésis entre les déplacements aller et retour du plateau. Pour cette effet, la vitesse d'approche du plateau est cruciale. On peut constater que pour différentes vitesses sur la Figure A.4(b), la différence de force mesurée entre un aller et un retour peut être très grande si la vitesse d'approche est augmentée. En effet, dans l'exemple (a), la vitesse d'approche est de  $0,7 \text{ mm min}^{-1}$ . Pour la suite, le choix de  $0,7 \text{ mm min}^{-1}$  est raisonnable car cette vitesse est basse mais pas excessivement pour que les mesures d'une dizaine de maxima s'effectuent en un temps raisonnable. Pour les mesures de tension interfaciale toutefois, pour lesquelles la viscosité a un rôle encore plus important, il peut être nécessaire de réduire la vitesse au minimum soit  $0,1 \text{ mm min}^{-1}$ . Il faut noter que cet effet n'a pas d'influence sur le maximum de la force, toutes les courbes sur la Figure A.4(b) s'annulent à ce maximum, mais l'hystérésis peut avoir une influence si l'on veut exploiter toute la courbe autour du maximum.



**FIGURE A.4** (a) Force en fonction de la distance corrigée du plateau, en corrigeant l'évaporation. On voit apparaître faiblement un hystérésis entre les approches croissantes et décroissantes du plateau par rapport à l'anneau, en rouge le plateau s'éloigne, la distance est croissante, et en bleu il s'approche. (b) Différence de force observée en (a) en fonction de la distance en faisant varier la vitesse d'approche du plateau. Les vitesses de déplacement du plateau sont successivement 0,1 ; 0,7 ; 7 ; 30 et 70  $\text{mm min}^{-1}$  pour des différences de forces de plus en plus grandes (à gauche en (a), la vitesse est de  $0,7 \text{ mm min}^{-1}$ ). Pour 70  $\text{mm min}^{-1}$ , la mesure est très hasardeuse car l'interface se casse très rapidement, toutefois cela donne une idée du sens d'évolution, et de l'ordre de grandeur des forces visqueuses.

### Quelques point expérimentaux importants

- Bien nettoyer l'anneau : il faut le porter au rouge avec un chalumeau. Eventuellement le rincer à l'eau millipure avant et après, ou à d'autres solvants si nécessaire, (mais remettre de l'eau avant de le passer au chalumeau !)
- Ne pas déformer l'anneau ! Cela modifierait la géométrie et donc la valeur de la force au maximum, et donc la mesure. Et ces anneaux sont chers, donc il faut être délicat dans sa manipulation, à la fois lorsqu'on l'accroche à la balance, ou lorsqu'on le nettoie, ou qu'on le range.
- Mettre suffisamment de liquide, car le protocole de déplacement de la cuve fait mouiller totalement l'anneau en l'enfonçant en général de 5 mm dans le liquide, une fois l'interface détecté, avant de commencer la procédure complète. Il ne faudrait pas que l'anneau vienne s'écraser contre le fond de la cuve, cela endommagerait la balance de précision.

### Comportement au maximum

Les valeurs de tension de surface données par le logiciel, et calculées par la méthode de Huh et Mason, sont toujours légèrement surévaluées car elle prennent en compte la valeur du maximum absolu de la force mesurée, qui est contraint au bruit. D'autre part, on peut observer une évolution de la valeur ponctuelle de la force maximum avec le temps, au fur et à mesure que les cycles s'enchaînent. Pour s'affranchir des problèmes de bruit et gagner en confiance sur le résultat, nous avons donc réalisé des ajustements au voisinage du maximum de la courbe force-déplacement mesurée pour en tirer trois informations : la force maximum  $F_m$ , la hauteur au maximum  $z_m$ , et la courbure au maximum  $C_m$ . De ces trois informations, on s'attend à ce que la force soit le principal paramètre dépendant de la tension de surface, et que la hauteur et la courbure soient des paramètres d'ajustement fins sur la physique du problème, comme par exemple un angle de contact éventuel avec le platine. L'ajustement du second ordre réalisé est le suivant :

$$F = F_m (1 - (z - z_m)^2 C_m^2) . \quad (\text{A.2})$$

		Eau	Hexadécane	Eau/Hexadécane
	$F_m$ (mN)	9,112 ( $\pm 0,002$ )	3,6051 ( $\pm 0,0004$ )	5,5741 ( $\pm 0,0002$ )
$\gamma$ Huh et Mason	(mN/m)	71,40	26,82	51,01
	$Z_m$ (mm)	3,416 ( $\pm 0,007$ )	2,518 ( $\pm 0,001$ )	3,716 ( $\pm 0,002$ )
	$C_m$ (mm <sup>-1</sup> )	0,350 ( $\pm 0,003$ )	0,446 ( $\pm 0,001$ )	0,2427 ( $\pm 0,0001$ )

TABLE A.1 Résultats expérimentaux de mesure de force pour le couple hexadécane/eau.

On présente les résultats ici pour le couple hexadécane/eau, rappelés dans le tableau (A.1). Les valeurs de tension de surface indiquées sont calculées selon les corrections de Huh et Mason, précise à 1 % dans notre cas. De plus, elles sont prises sur le maximum de la force qui est soumis au bruit, de l'ordre de 3 % de la valeur du maximum, cette valeur est donc surévaluée de 3 %. Ces résultats d'ajustements ne donnent pas encore directement les valeurs de la tension de surface, car nous souhaitons nous affranchir des méthodes de corrections empiriques (que nous avons néanmoins rappelées dans le tableau des résultats à titre de comparaison). Nous allons donc maintenant voir comment calculer précisément cette tension de surface.

## A.4 Solution numérique

Nous souhaitons dans cette section calculer précisément le profil de l'interface en fonction de tous les paramètres du problème. Les paramètres géométriques retenus sont ceux de l'anneau utilisé (voir Figure A.5),

soit  $b = 9,545$  mm et  $a = 0,185$  mm. Enfin, nous faisons l'hypothèse que l'angle de contact sur le platine est nul.

#### A.4.1 Équations de l'interface

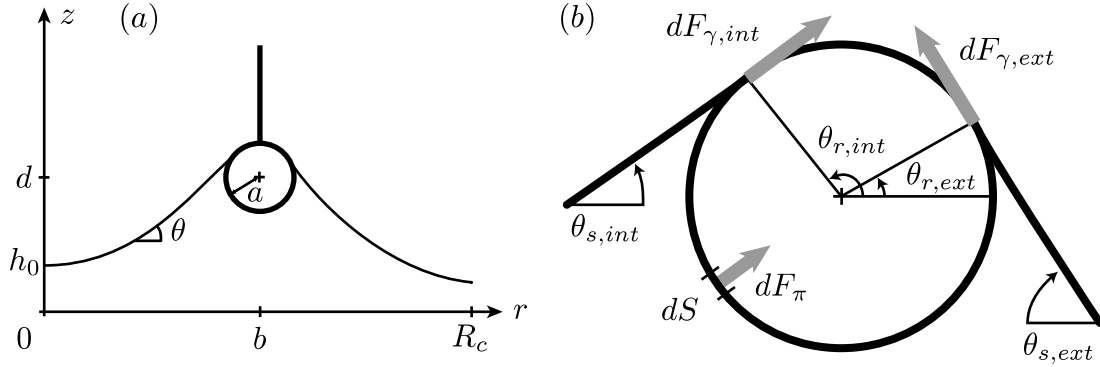


FIGURE A.5 (a) Profil de l'interface, notations. (b) Forces exercées sur l'anneau.

Le problème possède une axisymétrie, donc nous paramétrons le profil de l'interface par  $z(r)$ . Or, les équations s'expriment aisément en coordonnées curvilignes. Les coordonnées curvilignes du profil sont reliées aux coordonnées cartésiennes  $(r, z)$  par :

$$\frac{dz}{ds} = \sin(\theta) , \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{dr}{ds} = \cos(\theta) . \quad (\text{A.4})$$

Le profil de l'interface liquide-vapeur est gouverné par l'équilibre entre la pression hydrostatique et la pression de Laplace. Elle s'exprime dans nos notations :

$$z = \ell_\gamma^2 \left( \frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin(\theta)}{r} \right) , \quad (\text{A.5})$$

où le second membre représente la courbure en coordonnées curvilignes, et où on a défini la longueur capillaire  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$ . Pour une interface liquide/liquide (A/B), l'équation est identique en prenant  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma_{AB}/(\rho_B - \rho_A)g}$ , la phase A étant moins dense que la phase B. L'équation de l'interface se réécrit de la façon suivante :

$$\frac{d\theta}{ds} = -\frac{\sin(\theta)}{r} + \frac{z}{\ell_\gamma^2} . \quad (\text{A.6})$$

Nous ne l'adimensionnons pas par la longueur capillaire car la longueur imposée du système est le rayon de l'anneau, qui va intervenir dans la force. C'est en fait une équation du second ordre car la relation entre  $z$  et  $s$  est aussi une équation différentielle du premier ordre, il faut donc dériver cette équation du profil pour obtenir une équation explicite. Il faut donc exprimer deux conditions aux limites pour chacune des parties de l'interface, à l'intérieur de l'anneau, et à l'extérieur.

##### Conditions aux limites

Pour la partie à l'intérieur de l'anneau, par symétrie, nous avons en  $r = 0$   $dz/dr = 0$ . La hauteur  $h_0$  du profil en  $r = 0$  est déterminé par la position de l'anneau. Sur l'anneau, la condition aux limites du profil intérieur de l'interface est que le profil est tangent à l'anneau en un point de l'intérieur de l'anneau. Nous allons exprimer plus bas cette condition. Pour la partie extérieure du profil, c'est en  $r = \infty$  que nous avons  $z = 0$ . Et, de la même façon, le profil doit être tangent à l'anneau en un point de la partie externe de l'anneau.

### Développement asymptotique du bain

Numériquement, nous commençons à intégrer loin du centre, à un rayon donné  $R_c = 10R$ . À cet endroit, pour pouvoir intégrer, nous cherchons une solution formelle asymptotique  $z_{out}$  de l'équation de l'interface en coordonnées cylindriques (A.6). Dans la partie extérieure, loin de l'anneau, la pente est très faible donc  $\theta \rightarrow 0$  et  $r \approx s$  et  $\theta \approx dz/ds$ . L'équation (A.6) se réécrit donc :

$$r^2 \frac{d^2 z}{dr^2} + r \frac{dz}{ds} - r^2 \frac{z}{\ell_\gamma^2} = 0 . \quad (\text{A.7})$$

ce qui constitue l'équation différentielle de Bessel d'ordre 0, et dont l'ensemble des solutions est donné par les fonctions de Bessel de première et seconde espèce, et donc aussi d'ordre 0. La solution recherchée est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce  $K_0(r)$  qui ne diverge pas en  $r = \infty$ . Le comportement asymptotique est alors donné en coordonnées cylindriques par :

$$z_{out}(R_c) = A \frac{\ell_\gamma^{3/2}}{\sqrt{R_c}} \exp\left(-\frac{R_c}{\ell_\gamma}\right) , \quad (\text{A.8})$$

$$z'_{out}(R_c) = -A \frac{\ell_\gamma^{1/2}}{2R_c^{3/2}} (2R_c + \ell_\gamma) \exp\left(-\frac{R_c}{\ell_\gamma}\right) = -\frac{z_{out}(R_c)}{\ell_\gamma} \left(1 + \frac{\ell_\gamma}{2R_c}\right) , \quad (\text{A.9})$$

où  $A$  est une constante adimensionnée, et définit l'amplitude de la solution recherchée.

En coordonnées curvilignes, pour la partie externe,  $s$  est comptée dans le sens inverse. On commence à intégrer à partir de  $R_c$  jusqu'à ce qu'on rencontre l'anneau. Avec le changement de variable  $s \rightarrow -s$  et  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ , la condition initiale devient donc finalement :

$$\theta(s_0) = -\arctan\left(\frac{z_0}{\ell_\gamma} \left(1 + \frac{\ell_\gamma}{2R_c}\right)\right) , \quad (\text{A.10})$$

$$z(s_0) = z_0 , \quad (\text{A.11})$$

$$r(s_0) = R_c . \quad (\text{A.12})$$

Enfin, pour le centre de l'anneau en  $r = 0$ , on a les mêmes conditions que juste au-dessus, mais cette fois ci en coordonnées curvilignes,  $s \ll 1$  donc  $z(s) = h_0$ ,  $r(s) = s$  et  $\theta(s) = d\theta/ds(0)s$  au premier ordre. D'où :

$$\frac{d\theta}{ds}(s) = -\frac{d\theta}{ds}(0) + \frac{h_0}{\ell_\gamma^2} . \quad (\text{A.13})$$

C'est-à-dire dans l'approximation  $s \ll 1$  :

$$\theta(s) = \frac{h_0}{2\ell_\gamma^2} s . \quad (\text{A.14})$$

### Contacts avec l'anneau

Au contact de l'interface et de l'anneau, la pente de l'anneau est notée  $\theta_s$ , et l'angle du point de contact sur l'anneau est noté  $\theta_r$ . Le point de contact vérifie donc  $z = d + b \sin(\theta_r)$  et  $r = a + b \cos(\theta_r)$ . Or, nous avons fait l'approximation que l'angle de contact est nul, ce qui impose [voir Figure A.5(b)] que  $\theta_r = \theta_s + \frac{\pi}{2}$ , ce qui reste valable à la fois pour le profil intérieur, et pour le profil extérieur. Rappelons en effet que l'angle  $\theta$  n'est pas défini dans le même sens dans ces deux cas du fait du changement de variable que nous avons effectué pour l'extérieur.

### Force Résultante

Les deux composantes de la force sur l'anneau sont la pression et la résultante des forces de tension de surface. La pression sur l'anneau est  $P_0 - \rho g z$ . La contrainte de pression est normale à l'interface de l'anneau, donc, la composante verticale sur tout l'anneau est :

$$F_\pi = \oint -P 2\pi r \sin(\theta_r) dS, \quad (\text{A.15})$$

avec  $P = P_0 - \rho g z$  si la surface locale de l'anneau est dans le liquide ou  $P_0$  si elle est dans l'air, et,  $r = a + b \cos(\theta_r)$ ,  $z = d + b \sin(\theta_r)$  et  $dS = b d\theta_r$ . La contribution de  $P_0$  s'annule tout autour de l'anneau, donc :

$$F_\pi = 2\pi \rho g b \int_{\theta_{r,int}}^{\theta_{r,ext}} (d + b \sin(u))(a + b \cos(u)) \sin(u) du, \quad (\text{A.16})$$

$$= 2\pi \rho g b \left[ -ad \cos(u) + \frac{1}{2}abu - \frac{1}{4}ab \sin(2u) + \frac{1}{2}bd \sin(u)^2 + \frac{1}{3}b^2 \sin(u)^3 \right]_{\theta_{r,int}}^{\theta_{r,ext}}. \quad (\text{A.17})$$

Ensuite, la résultante des forces capillaires de tension de surface peut se réduire à deux termes, provenant chacun des lignes de contact à l'intérieur et à l'extérieur de l'anneau, et ils dépendent de la pente de l'interface à ces endroits. La composante verticale résultante est donc :

$$F_\gamma = 2\pi \gamma (r_{int} \sin(\theta_{s,int}) + r_{ext} \sin(\theta_{s,ext})). \quad (\text{A.18})$$

### Stratégies de l'algorithme

Les variables d'intégration sont  $R_c$  et  $z_0$  pour l'extérieur et  $h_0$  pour l'intérieur. On travaille à  $R_c$  fixé assez grand tel que l'approximation de faible pente  $\theta \ll 1$  y soit toujours valable, même pour de grandes distances de l'anneau au dessus du bain, notamment pour des liquides à fortes tensions de surfaces, qui se déforment plus facilement, tels que l'eau. Nous avons pris  $R_c = 20$  mm, soit deux fois la taille de l'anneau. Nous parcourons donc par exemple l'ensemble des  $z_0$ , et déterminons les positions de l'anneau compatibles avec les profils d'interfaces trouvés, et faisons de même avec  $h_0$ . Notamment, dans certains cas, il y a deux positions d'anneau pour un même profil d'interface qui peuvent convenir (voir [Figure A.6](#)). Une fois que l'on a associé une forme d'interface compatible avec une position d'anneau, nous pouvons alors calculer les forces résultantes, et ainsi construire progressivement la courbe de force-déplacement pour les paramètres de l'expérience donnés, c'est-à-dire  $\gamma$  et  $\rho$ , qui interviennent indépendamment dans l'expression des forces.

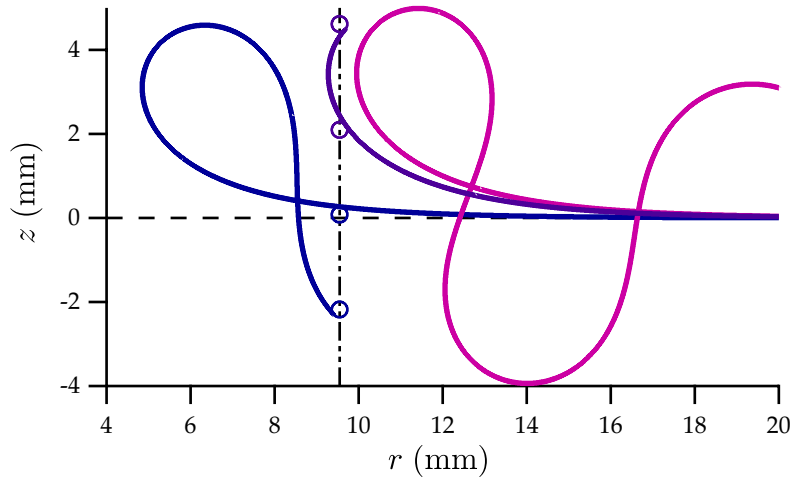
L'algorithme d'intégration de l'équation différentielle est un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4, et le pas d'intégration pour la coordonnée curviligne est de  $10^{-4}$  mm.

### Volume fini

Dans l'expérience, le volume du réservoir est fini. Donc lorsque l'interface est déformé, le volume déplacé abaisse le niveau de référence du bain. Plus la surface du cristalliseur est petite, plus ce niveau est déplacé. Le volume créé par l'interface est donc déterminé lors de l'intégration et la correction suivante est appliquée à la distance au dessus du bain :  $\Delta d = V_{interface} / S_{cristalliseur}$ .

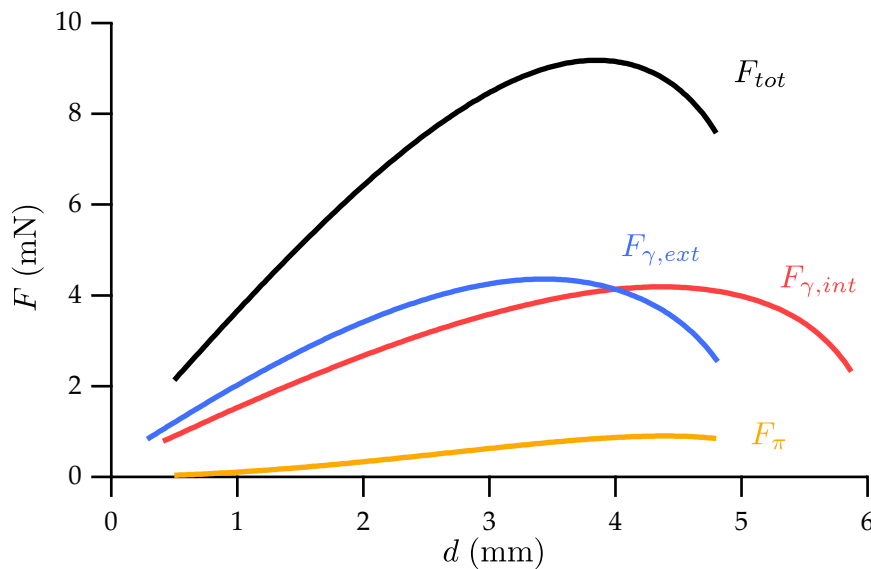
### Courbes force-déplacement

Finalement, les courbes force-déplacement sont extraites des données de l'intégration pour un couple de paramètres  $(\gamma, \rho)$ . Un exemple pour l'eau est présenté sur la [Figure A.7](#), où sont représentées les forces capillaires dues à l'interface intérieur et l'interface extérieur. Les parties de la courbe où les forces sont négatives n'ont pas de sens car l'interface fait une boucle sur lui-même, comme nous pouvons le voir sur la



**FIGURE A.6** Solutions de l'intégration pour l'interface externe. Chaque courbe croise au plus deux fois l'axe de l'anneau, en fonction du paramètre d'intégration initial. L'anneau est représenté tangent à la courbe lorsque la solution existe. Pour de trop faibles paramètres, la deuxième solution devient non physique car l'interface se coupe lui même. Pour des paramètres trop grands, il n'y a pas de solution. Les paramètres utilisés ici sont ceux de l'eau, c'est-à-dire  $\gamma = 71 \text{ mN m}^{-1}$  et  $\rho = 996 \text{ kg m}^{-3}$ .

Figure A.6. L'intégration devient difficile proche du maximum car la position de l'interface est très sensible aux conditions initiales, lorsque l'interface devient verticalement tangente à l'anneau. Nous pouvons remarquer que les forces intérieures et extérieures sont dissymétriques. En effet, pour l'eau, la longueur capillaire est de 2,7 mm, ce qui est comparable à la taille de l'anneau. Le centre de l'anneau n'est pas à hauteur nulle, et la pente de l'interface au contact intérieur de l'anneau a un retard par rapport à la pente extérieure, elle est plus horizontale et atteint son maximum plus tard. Pour des tensions de surface plus petites nous observons une différence moins nette.

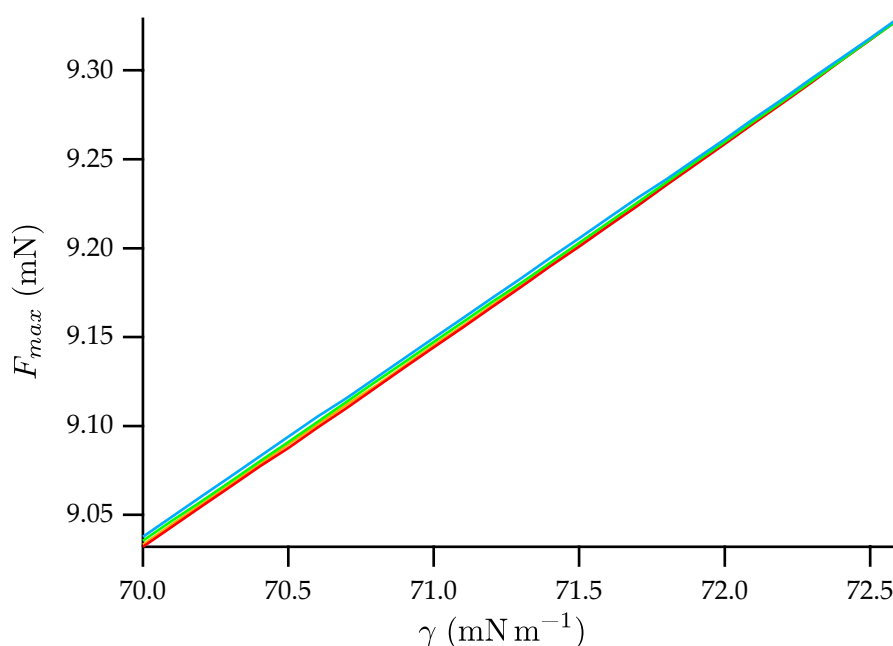


**FIGURE A.7** Forces agissant sur l'anneau en fonction de la distance pour  $\gamma = 71 \text{ mN m}^{-1}$  et  $\rho = 996 \text{ kg m}^{-3}$ . En rouge, la force capillaire agissant à l'intérieur de l'anneau, en bleu à l'extérieur et en jaune, la force de pression qui agit sous l'anneau. La force totale est en noir.

### A.4.2 Comparaisons avec l'expérience

Tout d'abord, étudions la correction de la force due à la pression. Dans notre modèle, nous pouvons facilement connaître la part de la force qui est due aux forces de tension de surface. Dans l'exemple d'une tension de surface à  $71 \text{ mN m}^{-1}$ , au point de force totale maximum, cette part est de 90,9 %. Lorsqu'on fait le calcul inverse, pour une force totale obtenue numériquement de 9,18 mN, la formule de correction de Zuidema (A.1) nous donne un facteur de 93,4 % et semble donc sous-estimer la force de pression. Cette différence induit donc une erreur de 2,5 % du protocole de correction classique.

Ensuite, nous pouvons faire varier les deux paramètres  $\gamma$  et  $\rho$  pour comparer les mesures expérimentales avec les courbes numériques obtenues. La densité étant mesurée indépendamment de façon assez précise, nous ne cherchons qu'à mesurer la tension de surface de la solution. Pour cela, nous pouvons utiliser par exemple les abaques générées de la Figure A.8 qui déterminent la tension de surface en fonction de la force maximale mesurée pour plusieurs densités. Enfin, la mesure de la distance maximale est trop dépendante de la surface du réservoir utilisé et ne peut pas servir pour mesurer précisément la tension de surface.



**FIGURE A.8** Variation de la force maximale en fonction de la tension de surface pour différentes densités  $\rho = 995 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $997 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  et  $1004 \text{ kg m}^{-3}$ , de bas en haut (de rouge à bleu).

Par exemple une mesure de tension de surface de l'eau nous donne avec ces abaques  $\gamma = 70,70 \pm 0,02 \text{ mN m}^{-1}$ , alors que les tables de corrections donnent  $71,4 \text{ mN m}^{-1}$  à 1% près, ce qui est parfaitement compatible avec notre mesure qui est cependant plus précise.





# Annexe *B*

## Données physico-chimiques

densité ( $\rho$ , kg m <sup>-3</sup> )	997,0	$\left[1 + 2,7 \times 10^{-4} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$
tension de surface ( $\gamma_{\text{LV}}$ , mN m <sup>-1</sup> )	71,91	$\left[1 - 2,1 \times 10^{-3} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$
viscosité dynamique ( $\eta$ , mPa s)	0,891	$\left[1 - 2,4 \times 10^{-2} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$

TABLE B.1 Données tabulées pour l'eau pure, d'après [166].

densité ( $\rho$ , kg m <sup>-3</sup> )	783,9	$\left[1 + 1,3 \times 10^{-3} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$
tension de surface ( $\gamma_{\text{LV}}$ , mN m <sup>-1</sup> )	21,97	$\left[1 - 3,8 \times 10^{-3} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$
viscosité dynamique ( $\eta$ , mPa s)	1,101	$\left[1 - 1,8 \times 10^{-2} \times (T(^{\circ}\text{C}) - 25)\right]$

TABLE B.2 Données tabulées pour l'éthanol pur, d'après [166].

	décane	dodécane	hexadécane
densité à 20 °C ( $d = \rho/\rho_{\text{eau}}$ )	0,73	0,75	0,77
tension de surface à 20 °C ( $\gamma_{\text{LV}}$ , mN m <sup>-1</sup> )	23,83	25,35	27,47

TABLE B.3 Données tabulées pour quelques alcanes purs, d'après [247].

	V20	V100	V500	V1000	V5000
viscosité dynamique ( $\eta$ , Pa s)	0,02	0,1	0,5	1	5
masse molaire ( $M$ , kg mol <sup>-1</sup> )	3	11	29	39	60
densité ( $\rho$ , kg m <sup>-3</sup> )	0,950	0,965	0,970	0,970	0,970
dilatation thermique ( $10^3 \times d\rho/\rho dT$ , K <sup>-1</sup> )	1,07	0,945	0,945	0,945	0,945
tension de surface ( $\gamma_{\text{LV}}$ , mN m <sup>-1</sup> )	20,6	20,9	21,1	21,1	21,1

TABLE B.4 Données tabulées pour les huiles silicones *Rhodorsil 47V* (données fabricant BLUESTAR).

Huiles silicone sur <i>wafer</i> + FC725	$50 \pm 5^\circ$
Eau sur élastomère 40 kPa	$100 \pm 50^\circ$
Ethanol sur élastomère 40 kPa	$40 \pm 15^\circ$
Eau-DMSO 90/10 sur élastomère 40 kPa	$90 \pm 15^\circ$

**TABLE B.5** Ordre de grandeur des angles de contact mesurés dans cette thèse. L'élastomère dont il est question est l'RTV EC00 décrit à la [section 4.2](#). Le FC725 est décrit à la [sous-section 5.1.4](#).

Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/2\pi = 1,1 \times 10^{-34} \text{ J s}$

**TABLE B.6** Les constantes universelles utilisées dans ce mémoire (il y a bien du  $\hbar$  je vous assure, [page 49](#)).

## Annexe



# Analyse d'image

## C.1 Utiliser les 16 bits des capteurs CMOS des appareils photographiques

### C.1.1 Format RAW

Les capteurs CMOS des appareils photos enregistrent les données en 16 bits or les formats de fichiers d'image tels le JPEG ou le TIFF (la plupart du temps) enregistrent les données en 8 bits soit un octet. Il y a donc une perte d'information à la conversion lors de l'enregistrement des données du CMOS en fichier image lisible standard. Pour utiliser toute la dynamique des valeurs enregistrées sur le capteur, il est nécessaire de décoder le format de fichier du constructeur, appelé RAW, qui peut être aussi NEF sur les appareils photographiques NIKON. Les appareils photographiques sont en général livrés avec un lecteur de RAW, qui permet par exemple de régler la luminosité et les contrastes plus finement après la prise de vue, mais la seule possibilité après coup est de les convertir dans les formats d'image standard. Or, nous souhaitons utiliser les données brutes des images pour faire de l'analyse plus finement.

Pour cela, nous utilisons un petit décodeur libre, appelé *Dcraw*, développé par Dave Coffin, et disponible sur <http://www.cybercom.net/~dcoffin/dcraw/>. Ce décodeur permet de convertir le RAW en TIFF monochromes 16 bits à partir des données du CMOS. La conversion peut être linéaire, ce qui permet d'avoir un signal exactement proportionnel au nombre d'électron porté par chaque pixel du CMOS, lui aussi proportionnel au flux de photon recueilli. Notamment, la commande que nous utilisons est la suivante :

```
dcraw -v -j -4 -T -d -D *.nef
```

### C.1.2 Matrice de Bayer

Les appareils photographiques actuels utilisent des matrices de Bayer pour recréer les couleurs avec un seul capteur. Une grille de filtre s'adapte sur chaque pixel avec des couleurs successives rouge, vert, bleu, vert, etc. Il y a deux fois plus de vert car l'œil est plus sensible aux longueurs d'ondes moyennes vert le jaune, qu'aux longueurs d'ondes extrêmes du bleu ou du rouge. Ainsi, la couleur est recrée en affectant une conversion entre cette matrice de Bayer et trois matrices représentant le rouge, le vert et le bleu classiques d'un fichier d'image type TIFF.

Le décodeur *Dcraw* permet d'avoir accès aux valeur brutes du capteur derrière cette matrice. Pour recomposer une image monochromatique, il suffit alors de convoluer la matrice de valeurs par :

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{C.1})$$

Toute autre matrice pourrait convenir, mais elle mettrait en valeur plus une couleur qu'une autre. Il est ici absolument nécessaire de travailler en 32 bits si les données de l'appareil photo sont en 16 bits, car cette

opération de convolution nécessite 4 bits supplémentaires. En effet, on fait une sorte de moyenne sur les différentes couleurs pour avoir un gris moyenné sur 9 pixels, ce qui contient donc une information un peu plus précise.

### C.1.3 Table de correspondance

Pour pouvoir profiter pleinement de la dynamique des données, il est nécessaire d'effectuer une conversion des données sur 16 bits (ou 20) à des données sur 8 bits. En effet, nous avons vu que les fichiers image classiques codent en 8 bits, mais aussi les systèmes d'affichage classique, qui possèdent 16 millions de couleur, c'est-à-dire  $(2^8)^3$ . La conversion se fait par ce qu'on appelle une LUT (*lookup table*) ou table de correspondance : à chaque valeur de la matrice est associée une valeur d'affichage en 8 bits monochrome ou  $8^3$  bits couleur. Elle est en général représentée par une courbe de l'ensemble des valeurs de la matrice d'entrée vers l'ensemble des valeurs de l'image de sortie. Si cette table d'association n'est pas linéaire, cela va permettre de mettre en valeur différentes zones de luminosité et s'approcher de ce que l'on appelle le HDR (*high dynamic range*, imagerie à grande gamme dynamique), pour permettre de profiter pleinement de la grande dynamique des données enregistrées. En effet, ce procédé permet de s'approcher de la dynamique de l'œil humain qui s'étend sur 6 décades de luminosité, alors qu'une image en 8 bits s'étend sur deux décades. À notre humble niveau, on peut par exemple associer une LUT avec une forte pente aux faibles valeurs va mettre en contraste les faibles luminosités, et faire saturer toutes les hautes luminosités. Si on choisit une courbe périodique, on va faire apparaître les dégradés de luminosités par des stries etc.

## C.2 Transformées en ondelettes

### C.2.1 Détection d'un grandissement

On a deux signaux périodiques  $f_0$  et  $f_s$  de périodes légèrement différentes. On appelle  $k_0$  la pulsation du signal de référence et  $k_s$  la pulsation de l'autre signal. On cherche à trouver le coefficient  $s$  de « stretch » entre les deux :  $k_s = sk_0$ . On sait artificiellement modifier la période d'un signal. Compressons par exemple le signal de référence :

$$f_t(x) = f_0(tx) , \quad (\text{C.2})$$

où  $t > 1$  par exemple. Ce signal est donc de pulsation  $tk_0 > k_0$ , donc la période est plus courte. On cherche alors à tracer un coefficient de corrélation entre les deux signaux en fonction de  $t$ . Celui ci sera maximal pour  $t = s$ . On a de plus accès à d'autres informations comme la fréquence  $k_0$ .

On mesure la covariance entre les deux par le coefficient suivant, appelé coefficient de Pearson :

$$r = \frac{\sigma_{ts}}{\sigma_t \sigma_s} , \quad (\text{C.3})$$

où pour des signaux centrés en 0 sur une largeur  $2L$  :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx f(x)^2} , \quad (\text{C.4})$$

$$\sigma_{ts} = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx f_t(x) f_s(x) . \quad (\text{C.5})$$

### Signal sinusoïdal

Prenons par exemple deux signaux sinusoïdaux, d'amplitude unité tous les deux, centrés en 0 pour fixer les idées.

$$f_t(x) = \cos tk_0x , \quad (C.6)$$

$$f_s(x) = \cos sk_0x . \quad (C.7)$$

En passant au continu, on a sur une taille  $2L$  pour un signal de pulsation  $k_0$  :

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx \cos^2 k_0x} = \sqrt{\frac{1}{2L} \left( L + \frac{\sin(2k_0L)}{2k_0} \right)} = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\sin(2k_0L)}{2k_0L}} . \quad (C.8)$$

On suppose pour la suite que  $k_0L \gg 1$  et  $k_1L \gg 1$ . Alors  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sqrt{2}/2$ . De plus :

$$\sigma_{ts} = \frac{1}{2L} \int_{-L}^L dx \cos(tk_0x) \cos(sk_0x) , \quad (C.9)$$

$$= \frac{1}{2L} \left[ \frac{\sin((s+t)k_0L)}{(s+t)k_0} + \frac{\sin((t-s)k_0L)}{(t-s)k_0} \right] , \quad (C.10)$$

$$\approx \frac{1}{2} \frac{\sin((t-s)k_0L)}{(t-s)k_0L} , \quad (C.11)$$

de sorte que finalement :

$$r(t) = \frac{\sin((t-s)k_0L)}{(t-s)k_0L} . \quad (C.12)$$

On trouve un sinus cardinal centré en  $s$ , de période  $2\pi/k_0L$  où  $L$  est la demi largeur du signal enregistré et  $k_0$  sa pulsation. C'est ce signal qu'on appelle l'ondelette.

### Signal harmonique

Le signal observé est en général plus proche d'un signal carré que d'un signal sinusoïdal. Ajoutons alors une deuxième harmonique impaire au signal.

$$f_t(x) = \cos tk_0x + \epsilon \cos 3tk_0x , \quad (C.13)$$

$$f_s(x) = \cos sk_0x + \epsilon \cos 3sk_0x . \quad (C.14)$$

Alors :

$$\sigma = \sqrt{\frac{6(\epsilon^2 + 1)kL + (6\epsilon + 3)\sin(2kL) + 3\epsilon\sin(4kL) + \epsilon^2\sin(6kL)}{12kL}} \approx \sqrt{\frac{1 + \epsilon^2}{2}} , \quad (C.15)$$

$$\sigma_{ts} \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{\sin[(t-s)k_0L]}{(t-s)k_0L} + \epsilon^2 \frac{\sin[(t-s)3k_0L]}{(t-s)3k_0L} \right] , \quad (C.16)$$

où l'approximation provient des bords, et non pas sur l'amplitude des harmoniques. Finalement :

$$r(t) = \frac{1}{1 + \epsilon^2} \left[ \frac{\sin[(t-s)k_0L]}{(t-s)k_0L} + \epsilon^2 \frac{\sin[(t-s)3k_0L]}{(t-s)3k_0L} \right] . \quad (C.17)$$

Dans le cas plus général d'un signal possédant une infinité d'harmoniques impaires :

$$f(x) = \sum_{i \geq 0} \epsilon_i \cos [(2i + 1)kx] , \quad (C.18)$$

alors, on trouve au passage le résultat classique ( $kL \gg 1$ ) :

$$\sigma \approx \sqrt{\frac{\sum_i \epsilon_i^2}{2}}, \quad (\text{C.19})$$

et :

$$r(t) = \frac{1}{\sum_i \epsilon_i^2} \sum_i \epsilon_i^2 \frac{\sin[(t-s)(2i+1)k_0L]}{(t-s)((2i+1)k_0L)}. \quad (\text{C.20})$$

En particulier, pour un signal carré d'amplitude 1, on a  $\epsilon_i = \frac{4}{\pi} \frac{(-1)^i}{2i+1}$ . On retrouve donc  $\sigma = 1$  et :

$$r(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i \geq 0} \frac{\sin[(t-s)(2i+1)k_0L]}{(t-s)(2i+1)^3 k_0L}. \quad (\text{C.21})$$

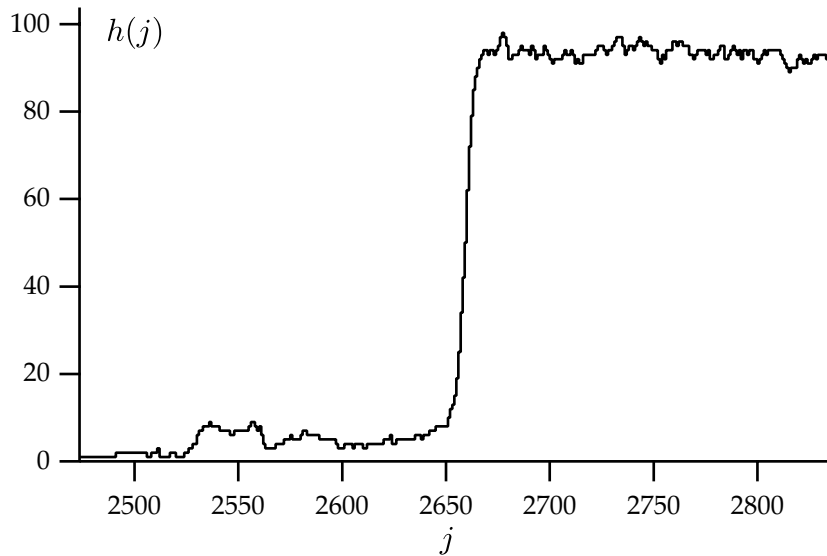
### Signal discret

$$r = \frac{\sum_i (f_0(i) - \bar{f}_0) (f_1(i) - \bar{f}_1)}{\sqrt{\sum_i (f_0(i) - \bar{f}_0)^2} \sqrt{\sum_i (f_1(i) - \bar{f}_1)^2}}. \quad (\text{C.22})$$

Pour le passage au discret et éviter les problèmes de repliements, on suppose que la période du signal est très grande devant la période d'échantillonnage, et que le stretch est bien d'ordre un.

## C.3 Détection de motifs

### C.3.1 Fonction analysatrice



**FIGURE C.1** Histogramme  $h_j$  d'un signal discret. Le zéro représente par exemple la valeur noir, et 255 la valeur blanche d'un signal codé sur 8 bits. On souhaite sur ce signal détecter la position  $j_0$  du maximum de la pente du signal.

On souhaite détecter le passage d'un niveau de gris à un autre, du noir (valeur 0) au blanc (valeur 255) par exemple (voir la Figure C.1). En particulier, c'est le maximum de la dérivée que nous voulons détecter précisément. La fonction analysatrice est donc la suivante :

$$f(x) = x \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{C.23})$$

ce qui représente un modèle continu de la dérivée seconde de la fonction que l'on souhaite analyser sur l'histogramme, la dérivée étant une gaussienne, et qui est présenté sur la Figure C.2.

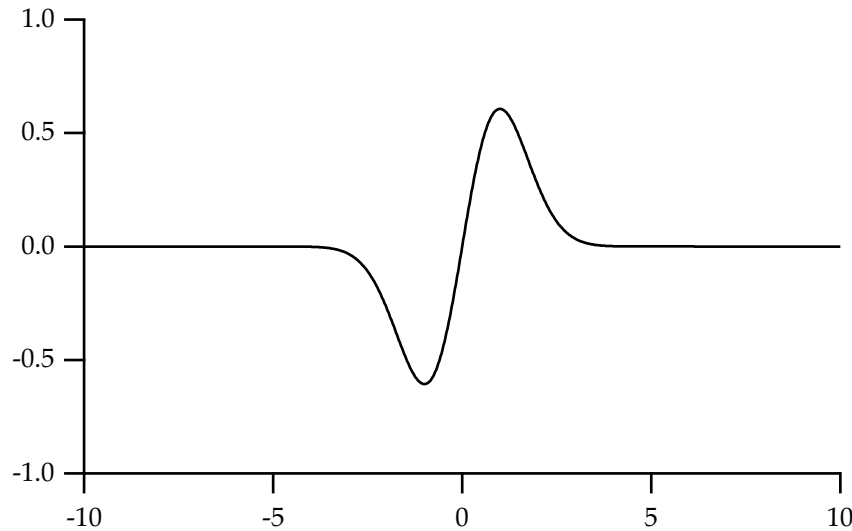


FIGURE C.2 Fonction analysatrice : ici un détecteur de pente de la forme  $x \exp(-x^2/2)$ .

L'objectif est d'essayer de trouver  $x_0$  et  $\sigma$  qui représentent au mieux à une précision subpixelaire le comportement de la fonction discrete  $h_j$ .

### C.3.2 Likelihood method

Imaginons que l'histogramme soit la fonction erf i.e. l'intégrale d'une gaussienne centrée en  $x_0$ , et de largeur  $\sigma$ . Alors, le produit de convolution de cette fonction avec la fonction analysatrice est non nul :

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) f''(x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} f'(x)^2 dx + [f(x) f'(x)]_{-\infty}^{\infty} . \quad (\text{C.24})$$

Au contraire, si ces deux fonctions sont décorréliées, ce produit est presque nul, car la fonction analysatrice possède une moyenne nulle. Le choix de la fonction analysatrice nous indique ce que l'on recherche. Ici, le produit de convolution d'une fonction avec une fonction de type dérivée de gaussienne est en quelque sorte l'opération dérivée (cf la fonction discrète). On cherche alors à maximiser le produit de convolution de l'histogramme avec la fonction analysatrice, en faisant varier les deux paramètres  $x_0$  et  $\sigma$ . Or la fonction analysatrice doit aussi être discrète. On la représente alors par  $f_j$ , centrée en  $j_0$ , de largeur  $\sigma$  (cf. Figure C.3). Dans un premier temps, on fait seulement varier  $j_0$ , à  $\sigma$  donné. C'est typiquement du Savitzky-Golay algorithm pour un lissage.

On construit alors le nombre représentant la probabilité pour que ces deux fonctions soient centrées en même temps, sur un intervalle donné  $[-J_m, J_m]$ , qui représente quelques fois la largeur  $\sigma$  que l'on souhaite détecter :

$$P(j_0) = \sum_{-J_m \leq j \leq +J_m} h_{j_0+j} f_j , \quad (\text{C.25})$$

représenté sur la Figure C.4.

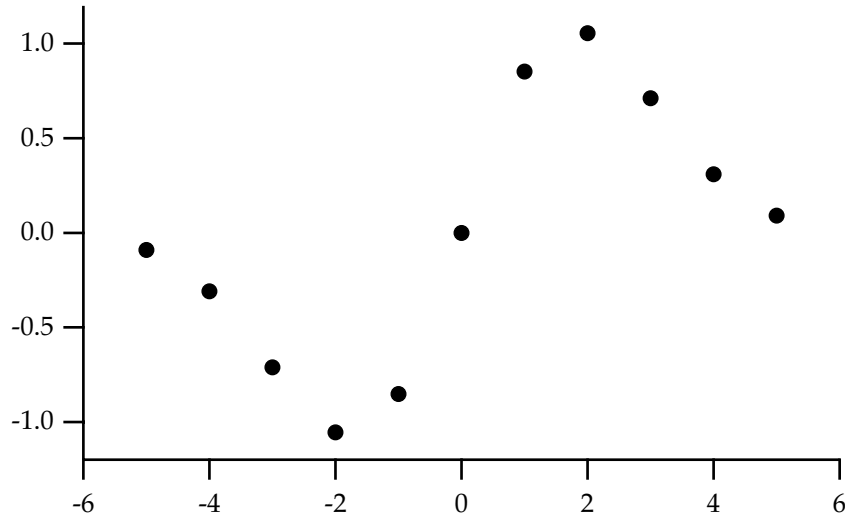


FIGURE C.3 Fonction analysatrice discrète. On la définit sur un intervalle court pour éviter les boucles trop longues. Ici  $\sigma = 5/2\sqrt{2} \approx 3.5$ , sur un intervalle allant de -5 à 5.

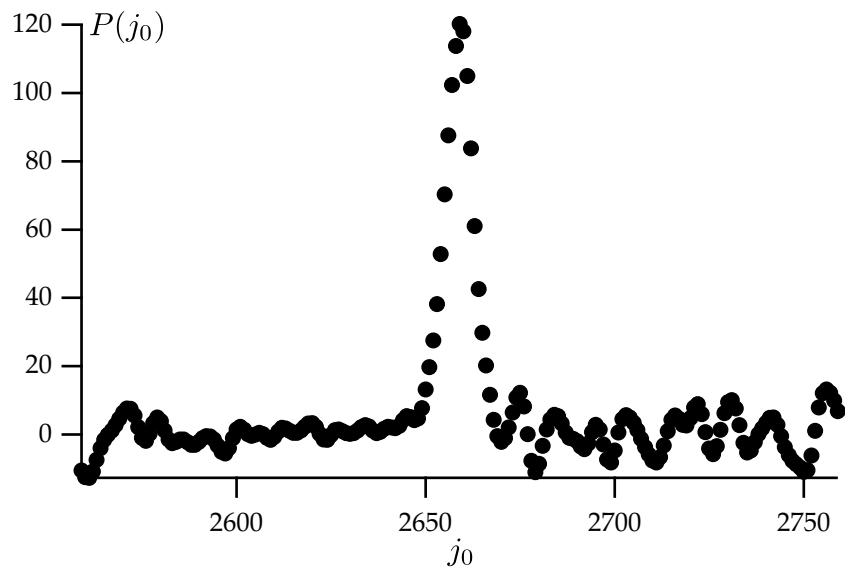


FIGURE C.4  $P(j_0)$  définie à l'équation (C.25). C'est une corrélation discrète du signal de la Figure C.1 et de la fonction analysatrice de la Figure C.3.

### C.3.3 Précision subpixellaire

On scanne en  $j_0$ , et on regarde la courbe obtenue, qui doit être maximale lorsque  $j_0$  est au plus près de la valeur attendue. On détecte la position du maximum par un fit du deuxième ordre autour de ce maximum pour obtenir une précision subpixellaire.

Ainsi, si le maximum est centré en  $P_0$  à un pixel près, c'est-à-dire autour de  $(P_{-1}, P_0, P_{+1})$ , on doit résoudre le système suivant :

$$P_0 = P_{max} - Adj^2, \quad (C.26)$$

$$P_{+1} = P_{max} - A(1 - dj)^2, \quad (C.27)$$

$$P_{-1} = P_{max} - A(1 + dj)^2, \quad (C.28)$$



et on trouve la demi courbure  $A = P_0 - (P_{+1} + P_{-1})/2$ . La solution s'écrit alors :

$$dj = \frac{P_{+1} - P_{-1}}{2(2P_0 - P_{+1} - P_{-1})} , \quad (\text{C.29})$$

$$P_{max} = P_0 + \frac{1}{2} (2P_0 - P_{+1} - P_{-1}) dj^2 . \quad (\text{C.30})$$

On peut retenir que  $dj = \text{pente}/2 \times \text{courbure}$ .

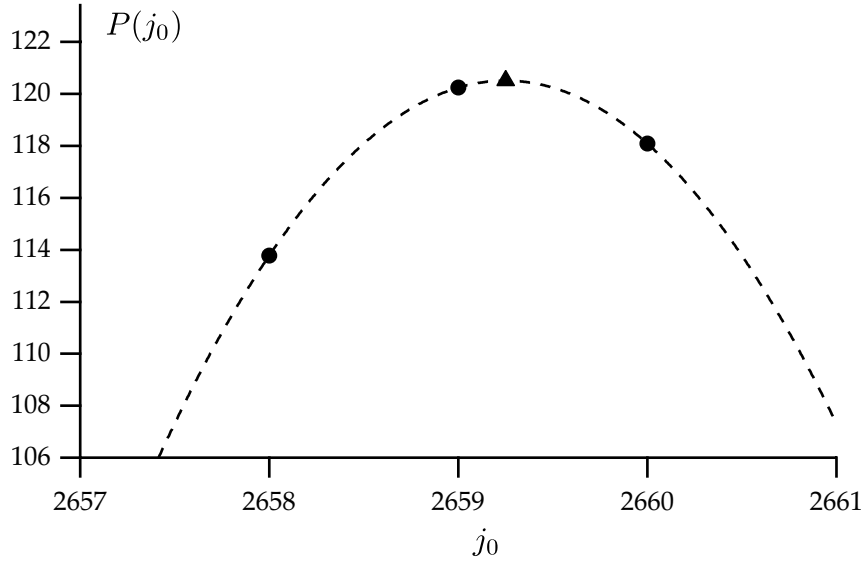


FIGURE C.5 Détail du maximum de  $P(j_0)$  de la Figure C.4. La courbe en pointillés représente un ajustement du second ordre sur les trois points autour du maximum. On trouve dans ce cas sa position à  $dj \approx +0,25$  autour de la valeur centrale, représentée par un triangle.

### C.3.4 Pattern en x

On cherche à mesurer le déplacement d'un motif entre deux signaux. Cela peut être le déplacement d'un motif dans le temps, lorsque le signal  $h_j$  évolue. De la même façon on peut analyser une image. Le but ici est de mesurer une vitesse sur une matrice d'un diagramme spatiotemporel. Le temps est alors représenté dans la direction  $i$ . On cherche donc à avoir la pente d'un motif donné sur l'image, que nous avons déjà détecté en  $j_0$  (entier) pour la colonne  $i$  grâce à l'algorithme précédent. On cherche ainsi à retrouver ce même motif dans l'histogramme  $h_{i+1,j}$  de la colonne suivante. On procède de la même façon que précédemment, mais la probabilité est recherchée dans l'autre direction, avec une pente. On cherche alors à minimiser le produit suivant :

$$P(v) = \frac{1}{2(2J_m + 1)} \sum_{-J_m \leq j \leq J_m} (h_{i+1,j_0+v+j} - h_{i,j_0+j})^2 + (h_{i-1,j_0-v+j} - h_{i,j_0+j})^2 , \quad (\text{C.31})$$

en scannant les différents  $v$ . En effet, si le motif est reconnu exactement pour une pente  $v$  sur les deux colonnes adjacentes, la somme doit être nulle, et tout autre défaut ne fera que s'additionner à cette somme est toujours positive. Puis, comme précédemment, on détecte le meilleur  $v$  autour du minimum de cette fonction  $P(v)$  par un ajustement du deuxième ordre, comme c'est représenté sur la Figure C.6.

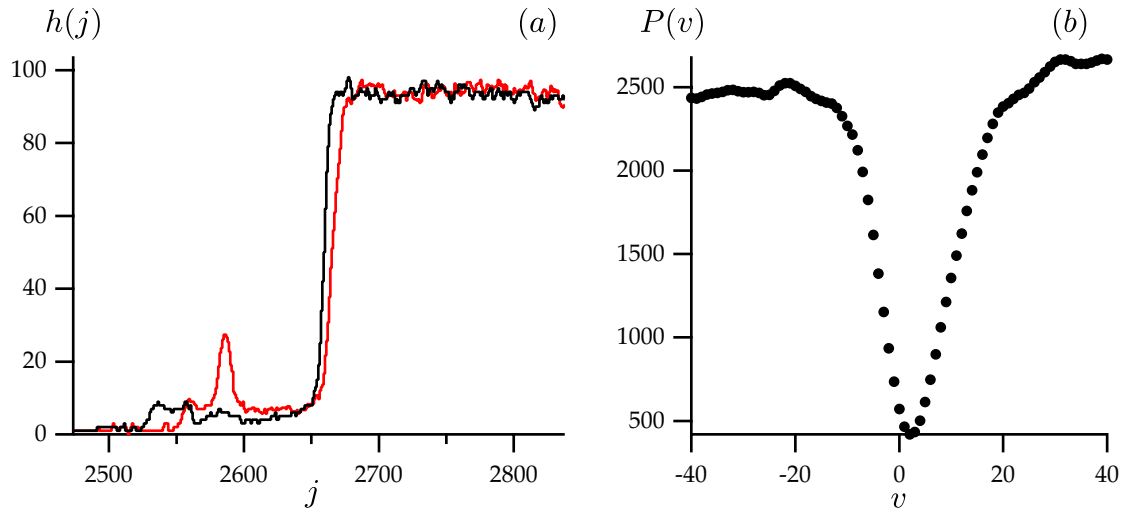


FIGURE C.6 (a) Deux signaux consécutifs. On voit que le motif centré auparavant en  $j_0$  s'est déplacé de quelques pixels vers la droite (en rouge). (b) Probabilité  $P(v)$  de déplacement du motif à partir de  $j_0$  définie à l'équation (C.31). Elle est minimale pour  $v = 2,28$ . Les deux motifs des histogrammes précédents sont donc séparés de 2,28 pixels.

## C.4 Géométrie projective

On rappelle la projection du point  $M(x, y, z)$  sur les deux écrans :

$$x_1 = \frac{f_1 x}{l_1 + z}, \quad (C.32)$$

$$y_1 = \frac{f_1 y}{l_1 + z}, \quad (C.33)$$

$$x_2 = \frac{f_2 z}{l_1 - x}, \quad (C.34)$$

$$y_2 = \frac{f_2 y}{l_1 - x}. \quad (C.35)$$

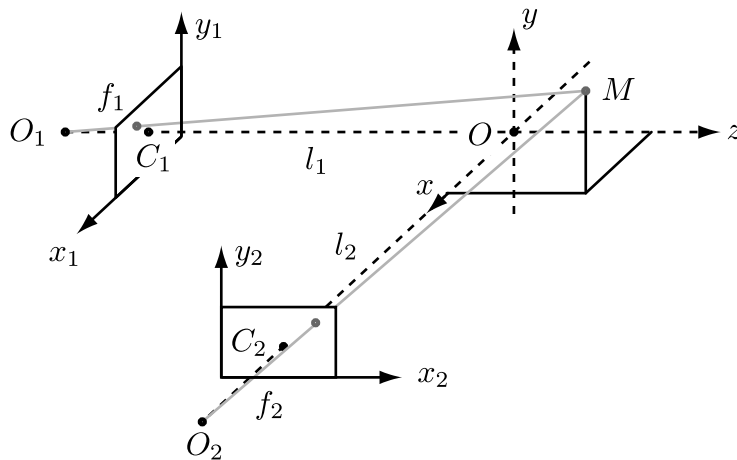


FIGURE C.7 Notations

On résout alors le système d'équations suivant, pour  $(x, y, z)$  inconnus :

$$f_1 x - x_1 z = x_1 l_1 , \quad (\text{C.36})$$

$$f_1 y - y_1 z = y_1 l_1 , \quad (\text{C.37})$$

$$x_2 x + f_2 z = x_2 l_2 . \quad (\text{C.38})$$

On a calibré auparavant  $f_1, l_1, f_2, l_2$ , et on a mesuré  $x_1(y_1)$  et  $x_2(y_2)$ . On souhaite avoir  $x(y)$  et  $z(y)$ . Et les origines sont centrées. Le système se résout alors :

$$x = x_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2}{f_1 f_2 + x_1 x_2} , \quad (\text{C.39})$$

$$y = y_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2}{f_1 f_2 + x_1 x_2} , \quad (\text{C.40})$$

$$z = x_2 \frac{f_1 l_2 - l_1 x_1}{f_1 f_2 + x_1 x_2} . \quad (\text{C.41})$$

Il reste une équation, qui va nous déterminer  $y_2(y_1)$  de façon implicite :

$$y_2 = \frac{f_2 y}{l_1 - x} , \quad (\text{C.42})$$

$$= \frac{y_1 x_2}{x_1} \frac{x}{z} , \quad (\text{C.43})$$

$$= y_1 \frac{f_2 l_1 + l_2 x_2(y_2)}{f_1 l_2 - l_1 x_1(y_1)} . \quad (\text{C.44})$$

On effectue un ajustement de  $x_2(y_2) = A + B y_2 + C y_2^2$ , ce qui nous donne une équation du second degré à résoudre pour  $y_2$ . On trouve une seule solution physique :

$$y_2(y_1) = \frac{f_1 l_2 - l_1 x_1(y_1) - B l_2 y_1 - \sqrt{(f_1 l_2 - l_1 x_1(y_1) - B l_2 y_1)^2 - 4 C l_2 y_1^2 (f_2 l_1 + A l_2)}}{2 C l_2 y_1} \quad (\text{C.45})$$

valable pour  $y_1 \neq 0$ , pour lequel  $y_2 = 0$ .



# Annexe $\mathcal{D}$

## Formulaire

### D.1 Interactions diverses

On rappelle que les tensions de surface sont des contraintes sur les intégrales des potentiels d'interactions entre un point et un demi-espace (voir le [chapitre 1](#)). On a notamment :

$$2\gamma_{LV} = - \int_0^\infty \Pi_{LL}(z) dz , \quad (D.1)$$

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = - \int_0^\infty \Pi_{LS}(z) dz , \quad (D.2)$$

où  $\Pi_{\alpha\beta}(z)$  est l'interaction entre un demi-espace infini de la phase  $\alpha$  sur un volume élémentaire de  $\beta$  à la distance  $z$  de l'interface. On peut relier aisément cette interaction avec le potentiel intermoléculaire, comme nous allons le voir dans ce qui suit. De plus, il est utile de s'intéresser à d'autres potentiels pour calculer des interactions plus compliquées, comme entre un point et un dièdre par exemple pour calculer les forces au voisinage de coins de liquides au [chapitre 2](#), ou des interactions entre coins de liquides pour la tension de ligne au [chapitre 3](#).

#### D.1.1 Point demi-espace

On rappelle la définition :

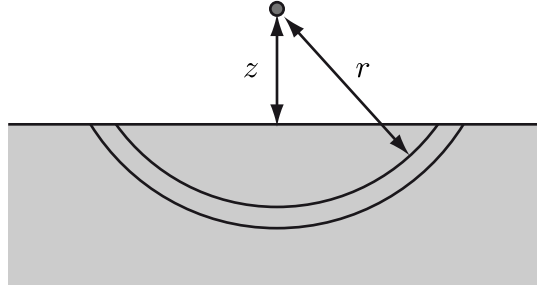
$$\Pi_{\alpha\beta}(z) = \rho_\alpha \rho_\beta \int_{-\infty}^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \int_z^\infty dz \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) , \quad (D.3)$$

$$(D.4)$$

où  $\varphi(r)$  est le potentiel intermoléculaire. Pour la suite, par simplicité de notation, on ne note plus ni les densités ni les indices de phases.  $\Pi$  n'est donc *pas* la pression de disjonction mais bien l'interaction d'un point avec un demi-espace.

$\varphi(r)$  n'est qu'une fonction d'une variable, on peut donc simplifier l'expression de l'intégrale en intégrant sur des sphères pour profiter de l'invariance axisymétrique de la situation, et on obtient la relation générale :

$$\Pi(z) = 2\pi \int_z^\infty dr r^2 \left( 1 - \frac{z}{r} \right) \varphi(r) \quad (D.5)$$



**FIGURE D.1** Interaction entre un point et un demi-espace infini. L'intégration se fait soit par des coquilles de rayon  $r$  si on utilise l'interaction entre deux points, soit par des portions de cylindres de rayon  $r$  si on utilise l'interaction entre un point et une ligne infinie, perpendiculaire au plan du schéma.

### Moments du potentiel

On a donc

$$\int_0^\infty \Pi(z) dz = 2\pi \int_0^\infty dz \int_z^\infty dr r^2 \left(1 - \frac{z}{r}\right) \varphi(r), \quad (\text{D.6})$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr \int_0^r dz r^2 \left(1 - \frac{z}{r}\right) \varphi(r), \quad (\text{D.7})$$

$$= \pi \int_0^\infty r^3 \varphi(r) dr. \quad (\text{D.8})$$

Et :

$$\int_0^\infty z \Pi(z) dz = 2\pi \int_0^\infty dz \int_z^\infty dr r^2 z \left(1 - \frac{z}{r}\right) \varphi(r), \quad (\text{D.9})$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr \int_0^r dz r^2 z \left(1 - \frac{z}{r}\right) \varphi(r), \quad (\text{D.10})$$

$$= \frac{\pi}{3} \int_0^\infty r^4 \varphi(r) dr. \quad (\text{D.11})$$

### Potentiel point-ligne

Il peut être utile d'utiliser l'invariance de géométries particulière dans une direction de l'espace. Pour cela, on utilise le potentiel entre un point et une ligne à la distance  $r$  du point. On note  $\phi^{PL}(r)$  cette interaction.

$$\phi^{PL}(r) = \int_{-\infty}^\infty \phi(\sqrt{x^2 + r^2}) dx. \quad (\text{D.12})$$

Ainsi, en intégrant sur des arcs de cercle, le potentiel point-demi-espace s'écrit :

$$\Pi(z) = 2 \int_z^\infty r \arccos \frac{z}{r} \phi^{PL}(r) dr. \quad (\text{D.13})$$

Ainsi :

$$\int_0^\infty \Pi(z) dz = 2 \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr, \quad (\text{D.14})$$

et :

$$\int_0^\infty z \Pi(z) dz = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty r^3 \phi^{PL}(r) dr. \quad (\text{D.15})$$

### D.1.2 Point dièdre

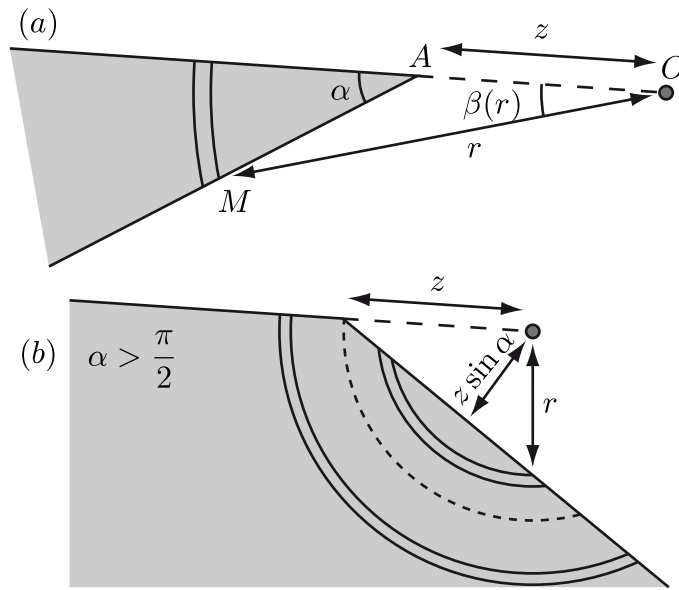
Comme pour un demi-espace, on utilise l'interaction point-ligne et on intègre sur des portions d'arc de cercle, mais cette fois-ci dont les bornes ne sont plus les mêmes. L'interaction entre un point dans le prolongement d'une des interfaces du dièdre d'angle  $\alpha < \pi/2$ , et à la distance  $z$  du coin s'écrit :

$$\Pi^{PD}(z, \alpha) = \int_z^\infty r \left[ \alpha - \arcsin \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \right] \phi^{PL}(r) dr . \quad (D.16)$$

En effet, sur la [Figure D.2](#), dans le triangle MOA, on a la relation :

$$\frac{\sin(\alpha - \beta)}{z} = \frac{\sin(\pi - \alpha)}{r} , \quad (D.17)$$

ce qui nous donne bien un angle  $\beta = \alpha - \arcsin(z \sin \alpha / r)$  pour  $0 < \beta < \alpha < \pi/2$ .



**FIGURE D.2** (a) Schéma de l'intégration de l'interaction entre un point et un dièdre pour un dièdre d'angle  $\alpha < \pi/2$ . Par symétrie, on utilise l'interaction entre un point et une ligne infinie  $\phi^{PL}(r)$  dans la direction normale au schéma. (b)  $\alpha > \pi/2$ , l'intégrale est donc séparée en deux parties, la première pour  $z \sin \alpha < r < z$ , où le calcul est identique à un espace semi-infini, la deuxième pour  $r > z$ , où le calcul est identique à (a).

On peut ensuite calculer :

$$\int_0^\infty \Pi^{PD}(z, \alpha) dz = \int_0^\infty dz \int_z^\infty dr r \left[ \alpha - \arcsin \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \right] \phi^{PL}(r) , \quad (D.18)$$

$$= \int_0^\infty dr \int_0^r dz r \left[ \alpha - \arcsin \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \right] \phi^{PL}(r) , \quad (D.19)$$

$$= \tan \frac{\alpha}{2} \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr . \quad (D.20)$$

Pour  $\alpha > \pi/2$ , on doit séparer l'intégration en deux parties, comme c'est indiqué sur la [Figure D.2\(b\)](#) :

$$\begin{aligned} \Pi^{PD}(z, \alpha) &= \int_{z \sin \alpha}^z dr 2r \arccos \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \phi^{PL}(r) \\ &\quad + \int_z^\infty r \left[ \alpha - \frac{\pi}{2} + \arccos \left( \frac{z}{r} \sin \alpha \right) \right] \phi^{PL}(r) dr . \end{aligned} \quad (D.21)$$

Et, l'intégrale sur  $z$  de cette interaction nous redonne la même chose que (D.20) :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \Pi^{PD}(z, \alpha) dz &= \int_0^\infty dr \int_r^{r/\sin \alpha} dz 2r \arccos\left(\frac{z}{r} \sin \alpha\right) \phi^{PL}(r) \\ &\quad + \int_0^\infty dr \int_0^r dz r \left[ \alpha - \frac{\pi}{2} + \arccos\left(\frac{z}{r} \sin \alpha\right) \right] \phi^{PL}(r), \end{aligned} \quad (D.22)$$

$$= \left[ 2 \left( \frac{\pi}{2} - \alpha - \frac{1}{\tan \alpha} \right) + 2\alpha - \pi + \frac{1}{\tan \alpha} + \frac{1}{\sin \alpha} \right] \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr, \quad (D.23)$$

$$= \left[ \frac{1}{\sin \alpha} - \frac{1}{\tan \alpha} \right] \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr = \tan \frac{\alpha}{2} \int_0^\infty r^2 \phi^{PL}(r) dr. \quad (D.24)$$

### D.1.3 Dièdre-dièdre

Pour  $\alpha < \pi/2$ , l'interaction se calcule grâce à l'interaction entre un point et un dièdre (D.16) :

$$\Pi^{DD}(\alpha) = \int_0^\alpha d\beta \int_0^\infty r dr [\Pi^{PD}(r, \beta) + \Pi^{PD}(r, \alpha - \beta)], \quad (D.25)$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty r \phi^{PL}(r) dr \int_0^\alpha d\beta \int_0^r dz z \left[ \beta - \arcsin\left(\frac{z}{r} \sin \beta\right) \right. \\ &\quad \left. + \alpha - \beta - \arcsin\left(\frac{z}{r} \sin(\alpha - \beta)\right) \right], \end{aligned} \quad (D.26)$$

$$= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\alpha}{\tan \alpha} \right) \int_0^\infty r^3 \phi^{PL}(r) dr, \quad (D.27)$$

$$= \frac{2}{\pi} \left( 1 - \frac{\alpha}{\tan \alpha} \right) \int_0^\infty z \Pi(z) dz. \quad (D.28)$$

La dernière égalité vient de l'équation (D.15)

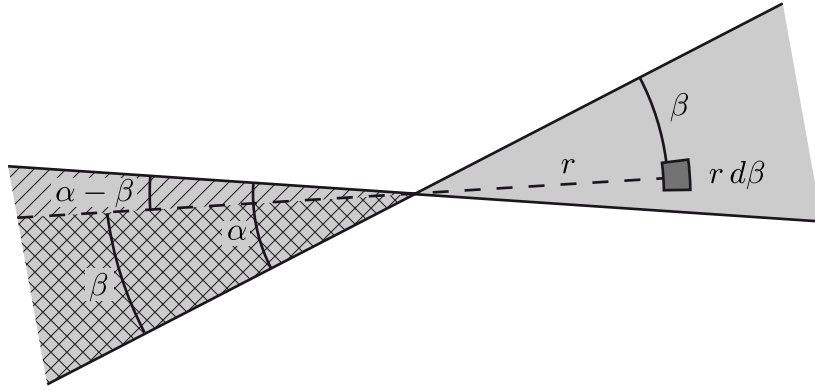


FIGURE D.3 Schéma de l'intégration de l'interaction entre deux dièdres opposés de même angle  $\alpha$ . On se ramène au calcul d'un point avec un dièdre aligné  $\Pi^{PD}(r, \alpha)$  donné à la Figure D.2.

## D.2 Interactions pour le code numérique

L'interaction entre deux points est de la forme suivante :

$$\varphi_{\alpha\beta}(r) = \frac{-c_{\alpha\beta}}{(a^2 + r^2)^3}, \quad (D.29)$$



où  $a$  est une distance moléculaire. Typiquement pour le code, on fixe  $a = 1$  ce qui nous définit l'échelle des longueurs.

### D.2.1 Interaction point/demi-espace

$$\Pi(h) = \int_h^\infty dz \int_{-\infty}^\infty dy \int_{-\infty}^\infty dx \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) , \quad (\text{D.30})$$

$$= -\frac{\pi c_{\alpha\beta}}{4a^2} \left[ \frac{1}{a} \cot^{-1} \left( \frac{h}{a} \right) - \frac{h}{a^2 + h^2} \right] . \quad (\text{D.31})$$

Cette interaction permet notamment de fixer les tensions de surface grâce aux propriétés intégrales (D.1) et (D.2) :

$$2\gamma_{LV} = -\int_0^\infty \Pi_{LL}(z) dz = \frac{\pi c_{LL}}{8} , \quad (\text{D.32})$$

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = -\int_0^\infty \Pi_{LS}(z) dz = \frac{\pi c_{LS}}{8} . \quad (\text{D.33})$$

### D.2.2 Interaction point bande

Pour une bande infinie de largeur  $x$ , commençant en 0, et un point à l'altitude  $y$ , aligné avec l'abscisse 0 :

$$\Xi^{PB}(x, y) = \int_{-\infty}^\infty dz \int_0^x dx \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \right) , \quad (\text{D.34})$$

$$= \frac{-\pi c_{\alpha\beta}}{8} \frac{x (3(a^2 + y^2) + 2x^2)}{(a^2 + y^2)^2 (y^2 + a^2 + x^2)^{3/2}} . \quad (\text{D.35})$$

On en déduit donc l'interaction entre un point en  $(x_C, y_C)$  et une bande horizontale infinie dans la profondeur, et comprise entre 0 et  $x_S$  à l'ordonnée  $y_S$  :

$$\Pi^{PB}(x_C, x_S, y_C - y_S) = \Xi^{PB}(x_C, y_C - y_S) + \Xi^{PB}(x_S - x_C, y_C - y_S) . \quad (\text{D.36})$$

### D.2.3 Point disque

Le disque est horizontal et possède un rayon  $R$ , de centre O, et le point est en  $(x, y)$ . L'interaction entre les deux s'écrit donc :

$$\Xi^{PP}(x, y, R) = \int_0^R r dr \int_{-\pi}^\pi d\theta \varphi_{\alpha\beta} \left( \sqrt{(x - r \cos \theta)^2 + y^2 + (z - r \sin \theta)^2} \right) . \quad (\text{D.37})$$

On définit :

$$d^2 = a^2 + x^2 + y^2 , \quad (\text{D.38})$$

$$\epsilon = \frac{x^2}{d^2} , \quad (\text{D.39})$$

$$\alpha = \frac{R^2}{d^2} . \quad (\text{D.40})$$

Alors l'interaction entre le disque et le point s'écrit de façon condensée :

$$\Xi^{PP}(\alpha, \epsilon, d) = \frac{-\pi c_{\alpha\beta} a^2}{4d^4(1 - \epsilon)^2} \left( 1 + \frac{\alpha^3 + 3\alpha^2(1 - 2\epsilon) + \alpha(1 - 2\epsilon(1 - 2\epsilon)) - 1}{(\alpha^2 + 2\alpha(1 - 2\epsilon) + 1)^{3/2}} \right) . \quad (\text{D.41})$$

On peut alors exprimer l'interaction entre un point en  $(x_C, y_C)$  et un disque horizontale de centre sur l'axe des  $y$  à la hauteur  $y_S$ , et de rayon  $x_S$  :

$$\Pi^{PP}(x_S, x_C, y_S - y_C) = \Xi^{PP} \left( \frac{x_S^2}{a^2 + x_C^2 + (y_S - y_C)^2}, \frac{x_C^2}{a^2 + x_C^2 + (y_S - y_C)^2}, \frac{a^2 + x_C^2 + (y_S - y_C)^2}{a^2 + x_C^2 + (y_S - y_C)^2} \right). \quad (D.42)$$

### D.3 Un peu de géométrie

Une calotte sphérique, de rayon au sol  $R_g$  et d'angle  $\theta_Y$  (qu'on peut aussi caractériser par son rayon de courbure  $R = R_g / \sin \theta_Y$  et sa hauteur  $h = R(1 - \cos \theta_Y)$ ) possède la paramétrisation polaire  $(r, \theta)$  suivante :

$$r = \frac{R_g}{\sin \theta_Y} \left( \sqrt{1 - (\cos \theta \cos \theta_Y)^2} - \sin \theta \cos \theta_Y \right). \quad (D.43)$$

Le volume de la goutte est :

$$\begin{aligned} V &= \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h) = \frac{4\pi R^3}{3} (2 + \cos \theta_Y) \sin^4 \frac{\theta_Y}{2}, \\ &= \frac{2\pi R_g^3}{3} \frac{1 - \frac{3}{2} \cos \theta_Y + \frac{1}{2} \cos^3 \theta_Y}{\sin^3 \theta_Y}. \end{aligned} \quad (D.44)$$

La surface de révolution est :

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta_Y). \quad (D.45)$$

La surface de coupe est :

$$\begin{aligned} S &= R^2 (\theta_Y - \sin \theta_Y \cos \theta_Y), \\ &= R_g^2 \left( \frac{\theta_Y}{\sin^2 \theta_Y} - \frac{\cos \theta_Y}{\sin \theta_Y} \right). \end{aligned} \quad (D.46)$$

Enfin la longueur de l'arc de la coupe est :

$$L = 2R\theta_Y = \frac{2R_g\theta_Y}{\sin \theta_Y}. \quad (D.47)$$

### D.4 Paramétrisation polaire

#### Calotte sphérique

La paramétrisation en polaire d'une calotte sphérique de rayon au sol  $R_g$  et d'angle de contact  $\theta_Y$  est donné par la formule suivante :

$$r(\theta) = \frac{R_g}{\sin \theta_Y} \left( \sqrt{1 - (\cos \theta \cos \theta_Y)^2} - \sin \theta \cos \theta_Y \right). \quad (D.48)$$

**Courbure**

Pour une description  $r(\theta)$  dans le plan 2D, on a :

$$\kappa_{2D} = \frac{2r'^2 + r^2 - rr''}{(r'^2 + r^2)^{3/2}} . \quad (\text{D.49})$$

Alors que pour une description  $h(x)$  on rappelle qu'elle s'écrit :

$$\kappa_{2D} = \frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} . \quad (\text{D.50})$$

Pour une forme axisymétrique, on préférera la description en  $h(r)$  ( $r$  est la distance à l'axe). La courbure s'exprime alors :

$$\kappa_{3D} = \frac{h'' + h'(1 + h'^2)/r}{(1 + h'^2)^{3/2}} . \quad (\text{D.51})$$

**Volume, surface**

La surface d'un courbe polaire  $r(\theta)$  symétrique par rapport à l'axe vertical est donnée par :

$$S = \int_0^{\pi/2} r(\theta)^2 d\theta , \quad (\text{D.52})$$

et le volume d'une surface axisymétrique par :

$$V = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\pi/2} r(\theta)^3 \cos \theta d\theta . \quad (\text{D.53})$$

**D.5 Fonctions d'Airy**

Les fonctions d'Airy Ai et Bi sont les deux classes de solutions de l'équation différentielle ordinaire linéaire homogène (à coefficients non-constants) du second-ordre suivante :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - x f = 0 \quad (\text{D.54})$$

Elles peuvent être écrites notamment en fonction des fonctions de Bessel ou de développements en série, et sont représentées sur la figure [Figure D.4](#).

Leur développement asymptotique en  $x \rightarrow \infty$  est donné par :

$$\text{Ai}(x) = \exp \left[ -\frac{2x^{3/2}}{3} \right] \left[ \frac{1}{2\sqrt{\pi}x^{1/4}} - \frac{5}{96\sqrt{\pi}x^{7/4}} + O \left( \frac{1}{x^{9/4}} \right) \right] , \quad (\text{D.55})$$

$$\text{Bi}(x) = \exp \left[ \frac{2x^{3/2}}{3} \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}x^{1/4}} + \frac{5}{48\sqrt{\pi}x^{7/4}} + O \left( \frac{1}{x^{9/4}} \right) \right] . \quad (\text{D.56})$$

Et,

$$\frac{\text{Ai}'(x)}{\text{Ai}(x)} = -\sqrt{x} + O \left( \frac{1}{x} \right) . \quad (\text{D.57})$$

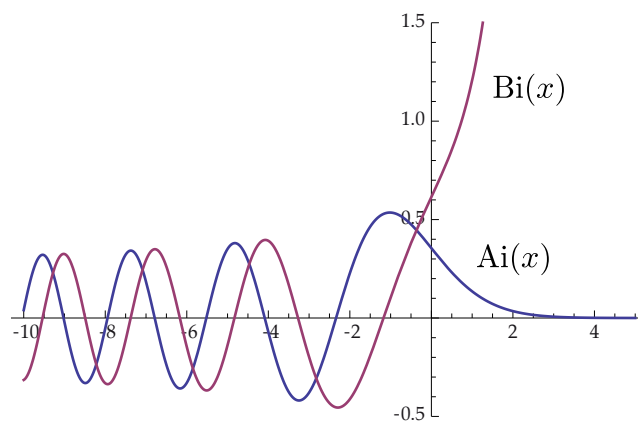


FIGURE D.4 Fonctions d'Airy  $\text{Ai}(x)$  et  $\text{Bi}(x)$ .

En zéro, on a :

$$\frac{\text{Ai}'(0)}{\text{Ai}(0)} = -\frac{3^{1/3} \Gamma_E\left(\frac{2}{3}\right)}{\Gamma_E\left(\frac{1}{3}\right)} = -\frac{2\pi}{3^{1/6} \Gamma_E\left(\frac{1}{3}\right)^2} \approx -0,7290, \quad (\text{D.58})$$

où  $\Gamma_E(x)$  est la fonction d'Euler. Le développement au premier ordre s'écrit :

$$\frac{\text{Ai}'(x)}{\text{Ai}(x)} = \frac{\text{Ai}'(0)}{\text{Ai}(0)} - 4 \left( \frac{\text{Ai}'(0)}{\text{Ai}(0)} \right)^2 x + O(x^2). \quad (\text{D.59})$$



**Postliminaires**



# Résumés des articles

## 1 Origin of line tension for a Lennard–Jones nanodroplet (2011) [1]

PHYSICS OF FLUIDS **23**, 022001 (2011)

### Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet

Joost H. Weijs,<sup>1</sup> Antonin Marchand,<sup>2</sup> Bruno Andreotti,<sup>2</sup> Detlef Lohse,<sup>1</sup>  
and Jacco H. Snoeijer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Physics of Fluids Group and J. M. Burgers Centre for Fluid Dynamics, University of Twente,  
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

<sup>2</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI-CNRS, Université Paris-Diderot,  
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

(Received 1 October 2010; accepted 4 January 2011; published online 1 February 2011)

The existence and origin of line tension has remained controversial in literature. To address this issue, we compute the shape of Lennard-Jones nanodrops using molecular dynamics and compare them to density functional theory in the approximation of the sharp kink interface. We show that the deviation from Young's law is very small and would correspond to a typical line tension length scale (defined as line tension divided by surface tension) similar to the molecular size and decreasing with Young's angle. We propose an alternative interpretation based on the geometry of the interface at the molecular scale. © 2011 American Institute of Physics. [doi:[10.1063/1.3546008](https://doi.org/10.1063/1.3546008)]

## 2 Elastic deformation due to tangential capillary forces (2011) [2]

PHYSICS OF FLUIDS **23**, 072006 (2011)

### Elastic deformation due to tangential capillary forces

Siddhartha Das,<sup>1</sup> Antonin Marchand,<sup>2</sup> Bruno Andreotti,<sup>2</sup> and Jacco H. Snoeijer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Physics of Fluids Group and J. M. Burgers Centre for Fluid Dynamics, University of Twente,  
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

<sup>2</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI-CNRS,  
Univ. Paris-Diderot, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris*

(Received 16 March 2011; accepted 30 June 2011; published online 27 July 2011)

A sessile liquid drop can deform the substrate on which it rests if the solid is sufficiently “soft.” In this paper we compute the detailed spatial structure of the capillary forces exerted by the drop on the solid substrate using a model based on Density Functional Theory. We show that, in addition to the normal forces, the drop exerts a previously unaccounted tangential force. The resultant effect on the solid is a pulling force near the contact line directed towards the interior of the drop, i.e., not along the interface. The resulting elastic deformations of the solid are worked out and illustrate the importance of the tangential forces. © 2011 American Institute of Physics. [doi:[10.1063/1.3615640](https://doi.org/10.1063/1.3615640)]

### 3 Why is surface tension a force parallel to the interface ? (2011) [3]

#### Why is surface tension a force parallel to the interface?

1 Antonin Marchand

2 *Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI - CNRS, Université Paris-Diderot,*  
3 *10 rue Vauquelin, 75005, Paris, France*

4 Joost H. Weijs and Jacco H. Snoeijer

5 *Physics of Fluids Group and J. M. Burgers Centre for Fluid Dynamics, University of Twente, P.O. Box 217,*  
6 *7500 AE Enschede, The Netherlands*

7 Bruno Andreotti

8 *Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI - CNRS, Université Paris-Diderot,*  
9 *10 rue Vauquelin, 75005, Paris, France*

10 (Received 9 November 2011; accepted 10 July 2011)

11 A paperclip can float on water. Drops of mercury do not spread on a surface. These capillary  
12 phenomena are macroscopic manifestations of molecular interactions and can be explained  
13 in terms of surface tension. We address several conceptual questions that are often encountered  
14 when teaching capillarity and provide a perspective that reconciles the macroscopic viewpoints  
15 from thermodynamics and fluid mechanics and the microscopic perspective from statistical  
16 physics. © 2011 American Association of Physics Teachers.  
[DOI: 10.1119/1.3619866]

### 4 Elastocapillary instability of a thin plate: bending versus buckling (2011) [4]

PHYSICAL REVIEW E **84**, 061601 (2011)

#### Elastocapillary instability under partial wetting conditions: Bending versus buckling

Bruno Andreotti,<sup>1</sup> Antonin Marchand,<sup>1</sup> Siddhartha Das,<sup>2</sup> and Jacco H. Snoeijer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI - CNRS, Université Paris-Diderot,*  
*10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France*

<sup>2</sup>*Physics of Fluids Group and J. M. Burgers Centre for Fluid Dynamics, University of Twente, P.O. Box 217,*  
*NL-7500 AE Enschede, The Netherlands*

(Received 14 September 2011; published 1 December 2011)

The elastocapillary instability of a flexible plate plunged in a liquid bath is analyzed theoretically. We show that the plate can bend due to two separate destabilizing mechanisms, when the liquid is partially wetting the solid. For contact angles  $\theta_e > \pi/2$ , the capillary forces acting tangential to the surface are compressing the plate and can induce a classical buckling instability. However, a second mechanism appears due to capillary forces normal to surface. These induce a destabilizing torque that tends to bend the plate for any value of the contact angle  $\theta_e > 0$ . We denote these mechanisms as “buckling” and “bending,” respectively and identify the two corresponding dimensionless parameters that govern the elastocapillary stability. The onset of instability is determined analytically and the different bifurcation scenarios are worked out for experimentally relevant conditions.

DOI: [10.1103/PhysRevE.84.061601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.061601)

PACS number(s): 68.03.-g, 46.32.+x



## 5 Air entrainment by viscous contact lines (submitted to PRL)

### Air Entrainment by Viscous Contact Lines

Antonin Marchand<sup>1</sup>, Tak Shing Chan<sup>2</sup>, Jacco H. Snoeijer<sup>2</sup> and Bruno Andreotti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI -CNRS,  
Univ. Paris-Diderot, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris.*

<sup>2</sup>*Physics of Fluids Group, Faculty of Science and Technology and Mesa+ Institute,  
University of Twente, 7500AE Enschede, The Netherlands.*

(Dated: December 1, 2011)

The entrainment of air by advancing contact lines is studied by plunging a solid plate into a very viscous liquid. Above a threshold velocity, we observe the formation of an extended air film, typically 10 microns thick, which subsequently decays into air bubbles. Exploring a large range of viscous liquids, we find an unexpectedly weak dependence of entrainment speed on liquid viscosity, pointing towards a crucial role of the flow inside the air film. This induces a striking asymmetry between wetting and dewetting: while the breakup of the air film strongly resembles the dewetting of a liquid film, the wetting speeds are larger by orders of magnitude.

## 6 Capillary pressure and contact line force on a soft solid (submitted to PRL)

### Capillary Pressure and Contact Line Force on a Soft Solid

Antonin Marchand<sup>1</sup>, Siddhartha Das<sup>2</sup>, Jacco H. Snoeijer<sup>2</sup> and Bruno Andreotti<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI -CNRS,  
Univ. Paris-Diderot, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris*

<sup>2</sup>*Physics of Fluids Group and Mesa+ Institute, University of Twente,  
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

(Dated: November 26, 2011)

The surface free energy, or surface tension, of a liquid interface gives rise to a pressure jump when the interface is curved. Here we show that a similar capillary pressure arises at the interface of soft solids. We present experimental evidence that immersion of a thin elastomeric wire into a liquid induces a substantial elastic compression due to the solid capillary pressure at the bottom. We quantitatively determine the effective surface tension from the elastic displacement field, and find a value comparable to the liquid-vapor surface tension. These results also reveal the way the liquid pulls on the solid close to the contact line: the capillary force is not oriented along the liquid-air interface, nor perpendicularly to the solid surface, as previously hypothesized, but towards the interior of the liquid.



# Bibliographie

- [1] J. H. WEIJS, A. MARCHAND, B. ANDREOTTI, D. LOHSE et J. H. SNOEIJER, Origin of line tension for a lennard-jones nanodroplet. *Physics of fluids*, 2011, volume 23, numéro 2, page 022001(11), DOI : [10.1063/1.3546008](https://doi.org/10.1063/1.3546008), [URL direct]. Référencé aux pages 13, 37, 39, 40, 55 et 309.
- [2] S. DAS, A. MARCHAND, B. ANDREOTTI et J. H. SNOEIJER, Elastic deformation due to tangential capillary forces. *Physics of fluids*, 2011, volume 23, page 072006(11), DOI : [10.1063/1.3615640](https://doi.org/10.1063/1.3615640), [URL direct]. Référencé aux pages 13, 122 et 309.
- [3] A. MARCHAND, J. H. WEIJS, J. H. SNOEIJER et B. ANDREOTTI, Why is surface tension a force parallel to the interface ? *American Journal of Physics*, 2011, volume 79, numéro 10, pages 999–1008, DOI : [10.1119/1.3619866](https://doi.org/10.1119/1.3619866). Référencé aux pages 13 et 310.
- [4] B. ANDREOTTI, A. MARCHAND, S. DAS et J. SNOEIJER, Elastocapillary instability under partial wetting conditions : Bending versus buckling. *Physical Review E*, 2011, volume 84, pages 061601–061611, DOI : [10.1103/PhysRevE.84.061601](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.061601), [URL direct]. Référencé aux pages 13 et 310.
- [5] J. J. L. de LALANDE et F. B. de FELICE : *Encyclopédie ou dictionnaire universel raisonné des connoissances humaines*, volume VII. Yverdon, 1771, 337–351 pages, <http://books.google.fr/books?id=2U8VAAAQAAJ>. Référencé aux pages 24 et 26.
- [6] T. YOUNG, An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transcriptions of the Royal Society of London*, 1805, volume 95, pages 65–87, DOI : [10.1098/rstl.1805.0005](https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005). Référencé aux pages 24 et 88.
- [7] P. S. de LAPLACE : *Exposition du système du monde*, volume 2. Courcier (Paris), 1808, 316 pages, <http://books.google.fr/books?id=JTEAAAAQAAJ>. Référencé aux pages 24 et 26.
- [8] A. DUPRÉ : *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars (Paris), 1869, 484 pages, <http://books.google.com/books?id=qD4JAAAAIAAJ>. Référencé à la page 24.
- [9] J. S. ROWLINSON et B. WIDOM : *Molecular Theory of Capillarity*. Dover Publications (London), 1982, 327 pages, ISBN : 0-486-42544-4, [http://books.google.com/books?id=\\_ydSF\\_XUVEEC](http://books.google.com/books?id=_ydSF_XUVEEC). Référencé aux pages 25, 26, 28, 34, 38, 46, 51 et 96.
- [10] X. GAO et L. JIANG, Biophysics : water-repellent legs of water striders. *Nature*, 2004, volume 432, page 36, DOI : [10.1038/432036a](https://doi.org/10.1038/432036a), [URL direct]. Référencé à la page 25.
- [11] J. BUSH et D. HU, Walking on water : biolocomotion at the interface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2006, volume 38, pages 339–369, DOI : [10.1146/annurev.fluid.38.050304.092157](https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092157), [URL direct]. Référencé aux pages 25 et 199.
- [12] G. LIGER-BELAIR, La physique des bulles de champagne. une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de champagne. *Annales de Physique*, 2002, volume 27, numéro 4, pages 1–106, DOI : [10.1051/anphys:2002004](https://doi.org/10.1051/anphys:2002004). Référencé à la page 26.

- [13] R. FOWLER, A tentative statistical theory of macleod's equation for surface tension, and the parachor. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1937, volume 159, numéro 897, pages 229–246, DOI : [10.1098/rspa.1937.0069](https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0069), [URL direct]. Référencé aux pages 26 et 49.
- [14] J. G. KIRKWOOD et F. P. BUFF, The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of chemical physics*, 1949, volume 17, numéro 3, pages 338–343, DOI : [10.1063/1.1747248](https://doi.org/10.1063/1.1747248), [URL direct]. Référencé aux pages 26 et 32.
- [15] J. W. GIBBS : *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, volume 3. Transactions of the Connecticut Academy of Art and Sciences, 1878, 329 pages, [http://web.mit.edu/jwk/www/docs/Gibbs1875-1878-Equilibrium\\_of\\_Heterogeneous\\_Substances.pdf](http://web.mit.edu/jwk/www/docs/Gibbs1875-1878-Equilibrium_of_Heterogeneous_Substances.pdf). Référencé aux pages 27, 28, 32 et 140.
- [16] R. E. JOHNSON, Jr, Conflicts between gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, volume 63, numéro 10, pages 1655–1658, DOI : [10.1021/j150580a021](https://doi.org/10.1021/j150580a021), [URL direct]. Référencé aux pages 28 et 86.
- [17] G. NAVASCUES, Liquid surfaces : theory of surface tension. *Reports on Progress in Physics*, 1979, volume 42, pages 1131–1186, DOI : [10.1088/0034-4885/42/7/002](https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/7/002). Référencé aux pages 28, 86 et 133.
- [18] R. DEFAY et I. PRIGOGINE, Traité de thermodynamique, conformément aux méthodes de gibbs et de donder. volume 2 : Tension superficielle et adsorption. *Desoer (Liège)*, 1951, page 296, [URL direct]. Référencé à la page 28.
- [19] L. BRILLOUIN, Nécessité de distinguer deux définitions différentes de la tension superficielle. *J. Phys. Radium*, 1938, volume 9, numéro 11, pages 462–464, DOI : [10.1051/jphysrad:01938009011046200](https://doi.org/10.1051/jphysrad:01938009011046200), [URL direct]. Référencé à la page 32.
- [20] R. SHUTTLEWORTH, The surface tension of solids. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1950, volume 63, pages 444–457, DOI : [10.1088/0370-1298/63/5/302](https://doi.org/10.1088/0370-1298/63/5/302), [URL direct]. Référencé aux pages 32, 33, 85 et 95.
- [21] P. MULLER et A. SAUL, Elastic effects on surface physics. *Surf Sci Rep*, 2004, volume 54, numéro 5-8, pages 157–258, DOI : [10.1016/j.surfrep.2004.05.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2004.05.001). Référencé aux pages 32 et 95.
- [22] J.-P. HANSEN et I. R. McDONALD : *Theory of Simple Liquids*. Academic Press (London), 2006, 416 pages, ISBN : 9780123705358, <http://books.google.com/books?id=Uhm87WZBnxEC>. Référencé aux pages 34, 50, 51, 53, 54 et 71.
- [23] J. ISRAELACHVILI : *Intermolecular and surface forces*. Academic Press (London), 1992, 480 pages, ISBN : 978-0123751812, <http://books.google.com/books?id=bUNHAAACAAJ>. Référencé aux pages 34, 36, 43, 45, 58, 71, 72, 75, 76 et 109.
- [24] W. KEESOM, On waal's cohesion forces. *Physikalische Zeitschrift*, 1921, volume 22, pages 129–141. Référencé à la page 36.
- [25] P. DEBYE, The van der waals cohesion forces. *Physikalische Zeitschrift*, 1920, volume 21, pages 178–187. Référencé à la page 36.
- [26] F. LONDON, On the theory and systematic of molecular forces. *Zeitschrift Für Physik*, 1930, volume 63, numéro 3-4, pages 245–279, DOI : [10.1007/BF01421741](https://doi.org/10.1007/BF01421741). Référencé à la page 36.
- [27] E. LIFSHITZ, The theory of molecular attractive forces between solids. english translation of zh. eksp. teor. fiz. 29, 94-110 (1955). *Soviet Physics JETP*, 1956, volume 2, numéro 1, pages 73–83, [URL direct]. Référencé à la page 36.

- [28] J. O. INDEKEU, Line tension near the wetting transition - results from an interface displacement model. *Physica A*, 1992, volume 183, numéro 4, pages 439–461, DOI : [10.1016/0378-4371\(92\)90294-Z](https://doi.org/10.1016/0378-4371(92)90294-Z), [URL direct]. Référencé aux pages 37, 143 et 161.
- [29] M. NIJMEIJER, C. BRUIN, A. BAKKER et J. V. LEEUWEN, Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Physical Review A*, 1990, volume 42, numéro 10, pages 6052–6059, DOI : [10.1103/PhysRevA.42.6052](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.6052), [URL direct]. Référencé aux pages 37, 43 et 145.
- [30] T. IKESHOJI, B. HAFSKJOLD et H. FURUHOLT, Molecular-level calculation scheme for pressure in inhomogeneous systems of flat and spherical layers. *Molecular Simulation*, 2003, volume 29, numéro 2, pages 101–109, DOI : [10.1080/102866202100002518](https://doi.org/10.1080/102866202100002518). Référencé à la page 38.
- [31] J. H. IRVING et J. G. KIRKWOOD, The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *The Journal of chemical physics*, 1950, volume 18, numéro 6, pages 817–829, DOI : [10.1063/1.1747782](https://doi.org/10.1063/1.1747782), [URL direct]. Référencé à la page 38.
- [32] M. BERRY, The molecular mechanism of surface tension. *Physics Education*, 1971, volume 6, numéro 2, pages 79–84, DOI : [10.1088/0031-9120/6/2/001](https://doi.org/10.1088/0031-9120/6/2/001), [URL direct]. Référencé aux pages 40, 83, 95 et 104.
- [33] P. G. D. GENNES, Wetting : statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 1985, volume 57, numéro 3, pages 827–863, DOI : [10.1103/RevModPhys.57.827](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827), [URL direct]. Référencé aux pages 43, 44, 58, 85, 90, 109, 143, 236 et 259.
- [34] H. FOX et W. ZISMAN, The spreading of liquids on low energy surfaces. i. polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*, 1950, volume 5, pages 514–531, DOI : [10.1016/0095-8522\(50\)90044-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(50)90044-4), [URL direct]. Référencé aux pages 44, 82, 90 et 92.
- [35] P. S. de LAPLACE : *Traité de mécanique céleste; supplément au dixième livre, Sur l'action capillaire*, volume 4. Courcier (Paris), 1806, 552 pages, <http://books.google.fr/books?id=50xRAAAAYAAJ&pg=PA389>. Référencé à la page 45.
- [36] S. D. POISSON : *Nouvelle théorie de l'action capillaire*. Bachelier (Paris), 1831, 300 pages, <http://books.google.fr/books?id=8N4EAAAAYAAJ>. Référencé à la page 45.
- [37] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET : *Éléments de physique statistique*. Hermann (Paris), 1989, 1008 pages, ISBN : 978-2705660658, <http://books.google.fr/books?id=I67gAAAAMAAJ>. Référencé aux pages 46 et 69.
- [38] J. D. V. der WAALS, Translation of j. d. van der waals' "the thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density". *Journal of Statistical Physics*, 1979, volume 20, numéro 2, pages 200–244, DOI : [10.1007/BF01011514](https://doi.org/10.1007/BF01011514). Référencé à la page 47.
- [39] T. GETTA et S. DIETRICH, Line tension between fluid phases and a substrate. *Physical Review E*, 1998, volume 57, numéro 1, pages 655–671, DOI : [10.1103/PhysRevE.57.655](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.655), [URL direct]. Référencé aux pages 52, 55, 57, 65, 122 et 142.
- [40] S. DIETRICH : *Wetting Phenomena*, volume 12. Phase Transition - Academic Press (London), 1988, 1–218 pages, ISBN : 0-12-220312-7. Référencé à la page 52.
- [41] E. CHENG, M. COLE, W. SAAM et J. TREINER, Helium prewetting and nonwetting on weak-binding substrates. *Physical Review Letters*, 1991, volume 67, numéro 8, pages 1007–1011, DOI : [10.1103/PhysRevLett.67.1007](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.1007), [URL direct]. Référencé à la page 52.

- [42] L. VERLET, Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 1968, volume 165, numéro 1, pages 201–214, DOI : [10.1103/PhysRev.165.201](https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.201), [URL direct]. Référencé à la page 53.
- [43] A. GREENFIELD et J. WELLENDOFF, X-ray determination of the static structure factor of liquid Na and K. *Physical Review A*, 1971, volume 4, numéro 4, pages 1607–1616, DOI : [10.1103/PhysRevA.4.1607](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.4.1607), [URL direct]. Référencé à la page 54.
- [44] J. YARNELL, M. KATZ, R. WENZEL et S. H. KOENIG, Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K. *Physical Review A*, 1973, volume 7, numéro 6, pages 2130–2144, DOI : [10.1103/PhysRevA.7.2130](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.7.2130), [URL direct]. Référencé à la page 54.
- [45] G. MERCHANT et J. KELLER, Contact angles. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 1992, volume 4, numéro 3, pages 477–485, DOI : [10.1063/1.858320](https://doi.org/10.1063/1.858320), [URL direct]. Référencé aux pages 55, 57, 65, 87, 122 et 125.
- [46] J. SNOEIJER et B. ANDREOTTI, A microscopic view on contact angle selection. *Physics of fluids*, 2008, volume 20, numéro 5, page 057101(11), DOI : [10.1063/1.2913675](https://doi.org/10.1063/1.2913675). Référencé aux pages 55, 57, 58, 73, 83, 87, 122 et 125.
- [47] C. BAUER et S. DIETRICH, Quantitative study of laterally inhomogeneous wetting films. *The European Physical Journal B*, 1999, volume 10, numéro 4, pages 767–779, DOI : [10.1007/s100510050907](https://doi.org/10.1007/s100510050907), [URL direct]. Référencé aux pages 55, 57 et 142.
- [48] P. de GENNES, F. BROCHART-WYART et D. QUÉRÉ : *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin (Paris), 2003, 255 pages, ISBN : 978-2701130248, <http://books.google.com/books?id=MxLQk8vms-kC>. Référencé aux pages 57, 88 et 104.
- [49] N. F. CARNAHAN et K. E. STARLING, Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of chemical physics*, 1969, volume 51, pages 635–636, DOI : [10.1063/1.1672048](https://doi.org/10.1063/1.1672048), [URL direct]. Référencé à la page 71.
- [50] H. HAMAKER, The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 1937, volume 4, numéro 10, pages 1058–1072, DOI : [10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7), [URL direct]. Référencé aux pages 71 et 72.
- [51] J. BICO, C. MARZOLIN et D. QUÉRÉ, Pearl drops. *Europhysics Letters*, 1999, volume 47, numéro 2, pages 220–226, DOI : [10.1209/epl/i1999-00548-y](https://doi.org/10.1209/epl/i1999-00548-y), [URL direct]. Référencé à la page 82.
- [52] L. GAO et T. MCCARTHY, How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 2007, volume 23, numéro 7, pages 3762–3765, DOI : [10.1021/la062634a](https://doi.org/10.1021/la062634a), [URL direct]. Référencé aux pages 83 et 87.
- [53] C. MILLER et E. RUCKENSTEIN, The origin of flow during wetting of solids. *Journal of colloid and interface science*, 1974, volume 48, numéro 3, pages 368–373, DOI : [10.1016/0021-9797\(74\)90179-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90179-9), [URL direct]. Référencé aux pages 86 et 87.
- [54] E. RUCKENSTEIN et P. LEE, The wetting angle of very small and large drops. *Surface Science*, 1975, volume 52, pages 298–310, DOI : [10.1016/0039-6028\(75\)90061-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90061-8), [URL direct]. Référencé à la page 86.
- [55] G. J. JAMESON et M. D. CERRO, Theory for the equilibrium contact angle between a gas, a liquid and a solid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1976, volume 72, pages 883–895, DOI : [10.1039/F19767200883](https://doi.org/10.1039/F19767200883), [URL direct]. Référencé aux pages 86 et 87.



- [56] M. BERRY, Simple fluids near rigid solids : statistical mechanics of density and contact angle. *Journal of Physics A : Mathematical*, 1974, volume 7, numéro 2, pages 231–245, DOI : [10.1088/0305-4470/7/2/010](https://doi.org/10.1088/0305-4470/7/2/010), [URL direct]. Référencé aux pages 86, 87 et 124.
- [57] L. WHITE, On deviations from young's equation. *Journal of the Chemical Society*, 1977, volume 73, numéro 390-398, DOI : [10.1039/F19777300390](https://doi.org/10.1039/F19777300390), [URL direct]. Référencé aux pages 86, 87 et 124.
- [58] L. HOCKING, The influence of intermolecular forces on thin fluid layers. *Physics of Fluids A Fluid Dynamics*, 1993, volume 5, numéro 4, pages 793–793, DOI : [10.1063/1.858627](https://doi.org/10.1063/1.858627), [URL direct]. Référencé à la page 87.
- [59] P. ROURA et J. FORT, Local thermodynamic derivation of young's equation. *Journal of colloid and interface science*, 2004, volume 272, numéro 2, pages 420–429, DOI : [10.1016/j.jcis.2004.01.028](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.028). Référencé à la page 87.
- [60] R. FINN, The contact angle in capillarity. *Phys Fluids*, 2006, volume 18, numéro 4, page 047102, DOI : [10.1063/1.2185655](https://doi.org/10.1063/1.2185655), [URL direct]. Référencé aux pages 87, 89 et 103.
- [61] R. FINN, Comments related to my paper "the contact angle in capillarity". *Phys Fluids*, 2008, volume 20, numéro 10, page 107104, DOI : [10.1063/1.2970895](https://doi.org/10.1063/1.2970895), [URL direct]. Référencé aux pages 87, 89 et 103.
- [62] R. FINN, On young's paradox, and the attractions of immersed parallel plates. *Phys Fluids*, 2010, volume 22, numéro 1, page 017103, DOI : [10.1063/1.3276213](https://doi.org/10.1063/1.3276213), [URL direct]. Référencé aux pages 87 et 89.
- [63] R. N. WENZEL, Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, volume 28, numéro 8, pages 988–994, DOI : [10.1021/ie50320a024](https://doi.org/10.1021/ie50320a024), [URL direct]. Référencé à la page 87.
- [64] A. CASSIE et S. BAXTER, Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, volume 40, pages 546–551, DOI : [10.1039/TF94444000546](https://doi.org/10.1039/TF94444000546), [URL direct]. Référencé à la page 87.
- [65] A. CASSIE, Contact angles. *Discussion of the Faraday Society*, 1948, volume 3, pages 11–16, DOI : [10.1039/DF9480300011](https://doi.org/10.1039/DF9480300011), [URL direct]. Référencé à la page 87.
- [66] L. WILHELMY, Ueber die abhängigkeit der capillaritäts-constanten des alkohols von substanz und gestalt des benetzten festen körpers. *Annalen der Physik*, 1863, volume 195, numéro 6, pages 177–217, DOI : [10.1002/andp.18631950602](https://doi.org/10.1002/andp.18631950602), [URL direct]. Référencé aux pages 89 et 97.
- [67] P. du NOÛY, A new apparatus for measuring surface tension. *The Journal of general physiology*, 1919, volume 1, numéro 5, pages 521–524, DOI : [10.1085/jgp.1.5.521](https://doi.org/10.1085/jgp.1.5.521), [URL direct]. Référencé aux pages 89, 98 et 276.
- [68] J. R. TAYLOR : *An Introduction to Error Analysis : The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd ed. University Science Books (Sausalito, California), 1997, 327 pages, ISBN : 978-0935702422, <http://books.google.fr/books?id=giFQcZub80oC>. Référencé aux pages 90 et 185.
- [69] M. CHAUDHURY et G. WHITESIDES, Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly (dimethylsiloxane) and their chemical derivatives. *Langmuir*, 1991, volume 7, numéro 5, pages 1013–1025, DOI : [10.1021/la00053a033](https://doi.org/10.1021/la00053a033), [URL direct]. Référencé aux pages 90 et 91.
- [70] K. JOHNSON, K. KENDALL et A. D. ROBERTS, Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1971, volume 324, pages 301–313, DOI : [10.1098/rspa.1971.0141](https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141), [URL direct]. Référencé à la page 90.

- [71] A. I. BAILEY et S. M. KAY, A direct measurement of the influence of vapour, of liquid and of oriented monolayers on the interfacial energy of mica. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1967, volume 301, pages 47–56, DOI : [10.1098/rspa.1967.0189](https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0189), [URL direct]. Référencé à la page 90.
- [72] J. OBREIMOFF, The splitting strength of mica. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1930, volume 127, numéro 805, pages 290–297, DOI : [10.1098/rspa.1930.0058](https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0058), [URL direct]. Référencé à la page 92.
- [73] D. BONN, J. EGGERS, J. INDEKEU, J. MEUNIER et E. ROLLEY, Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 2009, volume 81, pages 739–805, DOI : [10.1103/RevModPhys.81.739](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739), [URL direct]. Référencé aux pages 92, 236 et 244.
- [74] F. NEUMANN : *Vorlesungen über die Theorie der Capillarität*. Teubner (Leipzig), 1894, 234 pages, [http://books.google.com/ebooks?id=QD\\_PAAAAMAJ](http://books.google.com/ebooks?id=QD_PAAAAMAJ). Référencé à la page 95.
- [75] I. LANGMUIR, Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films. *The Journal of chemical physics*, 1933, volume 1, pages 756–775, DOI : [10.1063/1.1749243](https://doi.org/10.1063/1.1749243), [URL direct]. Référencé à la page 96.
- [76] W. D. HARKINS et H. F. JORDAN, A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, volume 52, pages 1751–1771, DOI : [10.1021/ja01368a004](https://doi.org/10.1021/ja01368a004), [URL direct]. Référencé aux pages 98 et 277.
- [77] H. ZUIDEMA et G. WATERS, Ring method for determination of intrfacial tension. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1941, volume 13, page 312, DOI : [10.1021/i560093a009](https://doi.org/10.1021/i560093a009), [URL direct]. Référencé aux pages 98 et 277.
- [78] C. HUH et S. MASON, A rigorous theory of ring tensiometry. *Colloid & Polymer Science*, 1975, volume 253, pages 266–580, DOI : [10.1007/BF01753960](https://doi.org/10.1007/BF01753960), [URL direct]. Référencé aux pages 98 et 277.
- [79] C. HUH et S. MASON, A rigorous theory of ring tensiometry : addendum on the wall effect. *Colloid & Polymer Science*, 1977, volume 255, pages 460–467, DOI : [10.1007/BF01536462](https://doi.org/10.1007/BF01536462), [URL direct]. Référencé aux pages 98 et 277.
- [80] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING et B. P. FLANNERY : *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing*. Third Edition, Cambridge University Press, 2007, 1256 pages, <http://www.nr.com/>. Référencé aux pages 101, 123, 150 et 209.
- [81] A. I. RUSANOV, Theory of the wetting of elastically deformed bodies. 1. deformation with a finite contact angle. *Colloid Journal of the USSR [Translated from Kolloidny Zhurnal]*, 1975, volume 37, numéro 4, pages 678–687. Référencé aux pages 104, 165 et 219.
- [82] A. CARRÉ, J. GASTEL et M. SHANAHAN, Viscoelastic effects in the spreading of liquids. *Nature*, 1996, volume 379, pages 432–434, DOI : [10.1038/379432a0](https://doi.org/10.1038/379432a0), [URL direct]. Référencé aux pages 104, 165, 223 et 224.
- [83] L. WHITE, The contact angle on an elastic substrate. 1. the role of disjoining pressure in the surface mechanics. *Journal of colloid and interface science*, 2003, volume 258, numéro 1, pages 82–96, DOI : [10.1016/S0021-9797\(02\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00090-5), [URL direct]. Référencé à la page 104.
- [84] R. PERICET-CAMARA, G. AUERNHAMMER, K. KOYNOV, S. LORENZONI, R. RAITERI et E. BONACCURSO, Solid-supported thin elastomer films deformed by microdrops. *Soft Matter*, 2009, volume 5, pages 3611–3617, DOI : [10.1039/B907212H](https://doi.org/10.1039/B907212H), [URL direct]. Référencé aux pages 104, 165 et 223.



- [85] Y. WANG, B. BHUSHAN et X. ZHAO, Nanoindents produced by nanobubbles on ultrathin polystyrene films in water. *Nanotechnology*, 2009, volume 20, numéro 4, page 045301, DOI : [10.1088/0957-4484/20/4/045301](https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/4/045301), [URL direct]. Référencé à la page 104.
- [86] Y.-S. YU et Y. ZHAO, Elastic deformation of soft membrane with finite thickness induced by a sessile liquid droplet. *Journal of colloid and interface science*, 2009, volume 339, pages 489–494, DOI : [10.1016/j.jcis.2009.08.001](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.001), [URL direct]. Référencé aux pages 104 et 219.
- [87] E. JERISON, Y. XU, L. WILEN et E. R. DUFRESNE, The deformation of an elastic substrate by a three-phase contact line. *Physical Review Letters*, 2011, volume 106, page 186103, DOI : [10.1103/PhysRevLett.106.186103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.186103), [URL direct]. Référencé aux pages 104, 165, 167 et 223.
- [88] L. LEGER, M. ERMAN, A. GUINET-PICARD, D. AUSSERRE et C. STRAZIELLE, Precursor film profiles of spreading liquid drops. *Physical Review Letters*, 1988, volume 60, numéro 23, pages 2390–2393, DOI : [10.1103/PhysRevLett.60.2390](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2390), [URL direct]. Référencé à la page 109.
- [89] P. de GENNES, Structure statique des films de mouillage et des lignes de contact. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences*, 1984, volume 299, numéro 7, pages 279–283, [URL direct]. Référencé à la page 124.
- [90] G. LIPPMANN, Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Annales de chimie et de physique*, 1875, volume 5, pages 494–549, [URL direct]. Référencé à la page 127.
- [91] A. FROUMKINE, Couche double. électrocapillarité. surtension. *Actualités scientifiques*, 1936, volume 373, pages 5–36. Référencé à la page 127.
- [92] B. BERGE, Electrocapillarité et mouillage de films isolants par l'eau. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1993, volume 317, pages 157–163, [URL direct]. Référencé aux pages 127 et 129.
- [93] M. POLLACK, R. FAIR et A. D. SHENDEROV, Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Letters*, 2000, volume 77, page 1725, DOI : [10.1063/1.1308534](https://doi.org/10.1063/1.1308534), [URL direct]. Référencé à la page 127.
- [94] D. HUH, A. TKACZYK, J. BAHNG, Y. CHANG, H.-H. WEI, J. B. GROTBERG, C.-J. KIM, K. KURABAYASHI et S. TAKAYAMA, Reversible switching of high-speed air-liquid two-phase flows using electrowetting-assisted flow-pattern change. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, volume 125, numéro 48, pages 14678–14679, DOI : [10.1021/ja037350g](https://doi.org/10.1021/ja037350g), [URL direct]. Référencé à la page 127.
- [95] B. BERGE et J. PESEUX, Variable focal lens controlled by an external voltage : An application of electrowetting. *The European Physical Journal E*, 2000, volume 3, numéro 2, pages 159–163, DOI : [10.1007/s101890070029](https://doi.org/10.1007/s101890070029), [URL direct]. Référencé à la page 127.
- [96] R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON et M. SANDS : *The Feynman lectures on physics : Mainly electromagnetism and matter, Volume 2*. Addison Wesley, 1972, 592 pages, ISBN : 978-0201021165, <http://books.google.com/books?id=RqTvAAAAAAAJ>. Référencé à la page 128.
- [97] F. MUGELE et J. BARET, Electrowetting : from basics to applications. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2005, volume 17, pages R705–R774, DOI : [10.1088/0953-8984/17/28/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/28/R01), [URL direct]. Référencé à la page 129.
- [98] M. VALLET, M. VALLADE et B. BERGE, Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *European Physical Journal B*, 1999, volume 11, pages 583–591, DOI : [10.1007/s100510051186](https://doi.org/10.1007/s100510051186), [URL direct]. Référencé aux pages 129 et 130.

- [99] F. MUGELE et S. HERMINGHAUS, Electrostatic stabilization of fluid microstructures. *Applied Physics Letters*, 2002, volume 81, numéro 12, pages 2303–2305, DOI : [10.1063/1.1508808](https://doi.org/10.1063/1.1508808), [URL direct]. Référencé à la page 129.
- [100] A. PAPATHANASIOU et A. BOUDOUVIS, Manifestation of the connection between dielectric breakdown strength and contact angle saturation in electrowetting. *Applied Physics Letters*, 2005, volume 86, numéro 16, page 164102(3), DOI : [10.1063/1.1905809](https://doi.org/10.1063/1.1905809), [URL direct]. Référencé à la page 130.
- [101] J. BUEHRLE, S. HERMINGHAUS et F. MUGELE, Interface profiles near three-phase contact lines in electric fields. *Physical Review Letters*, 2003, volume 91, numéro 8, page 86101, DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.086101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.086101), [URL direct]. Référencé à la page 130.
- [102] C. HUA, I. KANG, K. KANG et H. A. STONE, Steric effects of ions in the charge-related wetting phenomena. *Physical Review E*, 2010, volume 81, numéro 3, page 036314(10), DOI : [10.1103/PhysRevE.81.036314](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.036314), [URL direct]. Référencé à la page 130.
- [103] H. VERHEIJEN et M. W. J. PRINS, Reversible electrowetting and trapping of charge : model and experiments. *Langmuir*, 1999, volume 15, numéro 20, pages 6616–6620, DOI : [10.1021/la990548n](https://doi.org/10.1021/la990548n), [URL direct]. Référencé aux pages 130, 132 et 246.
- [104] E. SEYRAT et R. A. HAYES, Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting. *Journal of Applied Physics*, 2001, volume 90, pages 1383–1386, DOI : [10.1063/1.1383583](https://doi.org/10.1063/1.1383583), [URL direct]. Référencé à la page 130.
- [105] A. AMIRFAZLI et A. NEUMANN, Status of the three-phase line tension : a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, volume 11, pages 121–141, DOI : [10.1016/j.cis.2004.05.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.05.001), [URL direct]. Référencé aux pages 140 et 143.
- [106] S. GOKHALE, J. L. PLAWSKY et P. C. WAYNER, Jr, Effect of interfacial phenomena on dewetting in dropwise condensation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, volume 104, numéro 1-3, pages 175–190, DOI : [10.1016/S0001-8686\(03\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00041-1), [URL direct]. Référencé à la page 140.
- [107] J. LANE, The influence of line tension on phase equilibria in porous solids. *Journal of colloid and interface science*, 1975, volume 52, numéro 1, pages 155–162, DOI : [10.1016/0021-9797\(75\)90312-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90312-4), [URL direct]. Référencé à la page 140.
- [108] L. GUZZARDI, R. ROSSO et E. VIRGA, Residual stability of sessile droplets with negative line tension. *Physical Review E*, 2006, volume 73, numéro 2, page 021602(14), DOI : [10.1103/PhysRevE.73.021602](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.73.021602), [URL direct]. Référencé aux pages 141 et 142.
- [109] L. SCHIMMELE et S. DIETRICH, Line tension and the shape of nanodroplets. *The European Physical Journal E*, 2009, volume 30, pages 427–430, DOI : [10.1140/epje/i2009-10542-3](https://doi.org/10.1140/epje/i2009-10542-3), [URL direct]. Référencé à la page 141.
- [110] L. SCHIMMELE, M. NAPIÓRKOWSKI et S. DIETRICH, Conceptual aspects of line tensions. *The Journal of chemical physics*, 2007, volume 127, page 164715, DOI : [10.1063/1.2799990](https://doi.org/10.1063/1.2799990), [URL direct]. Référencé à la page 141.
- [111] M. ROBERTS, E. TEER et R. S. DURAN, Measurement of line tension from cell coalescence events in a langmuir film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, volume 101, numéro 5, pages 699–701, DOI : [10.1021/jp953163w](https://doi.org/10.1021/jp953163w), [URL direct]. Référencé à la page 141.
- [112] L. BORUVKA et A. NEUMANN, Generalization of the classical theory of capillarity. *The Journal of chemical physics*, 1977, volume 66, numéro 12, page 5464(13), DOI : [10.1063/1.433866](https://doi.org/10.1063/1.433866), [URL direct]. Référencé à la page 141.

- [113] B. PETHICA, The contact angle equilibrium. *Journal of colloid and interface science*, 1977, volume 62, numéro 3, pages 567–569, DOI : [10.1016/0021-9797\(77\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90110-2). Référencé à la page 141.
- [114] H. DOBBS et J. INDEKEY, Line tension at wetting - interface displacement model beyond the gradient-squared approximation. *Physica A*, 1993, volume 201, numéro 4, pages 457–481, DOI : [10.1016/0378-4371\(93\)90120-S](https://doi.org/10.1016/0378-4371(93)90120-S), [URL direct]. Référencé aux pages 142 et 161.
- [115] N. CHURAEV, V. STAROV et B. DERJAGUIN, The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension. *Journal of colloid and interface science*, 1982, volume 89, numéro 1, pages 16–24, DOI : [10.1016/0021-9797\(82\)90115-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90115-1), [URL direct]. Référencé à la page 142.
- [116] J. O. INDEKEU, Line tension at wetting. *International Journal of Modern Physics B*, 1994, volume 8, numéro 3, pages 309–345, DOI : [10.1142/S0217979294000129](https://doi.org/10.1142/S0217979294000129), [URL direct]. Référencé aux pages 143 et 161.
- [117] J. DRELICH et J. MILLER, The line/pseudo-line tension in three-phase systems. *Particulate Science and Technology*, 1992, volume 10, numéro 1, pages 1–20, DOI : [10.1080/02726359208906593](https://doi.org/10.1080/02726359208906593), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [118] J. GAYDOS et A. NEUMANN, The dependence of contact angles on drop size and line tension. *Journal of colloid and interface science*, 1987, volume 120, numéro 1, pages 76–86, DOI : [10.1016/0021-9797\(87\)90324-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90324-9), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [119] R. VERA-GRAZIANO, S. MUHL et F. RIVERA-TORRES, The effect of illumination on contact angles of pure water on crystalline silicon. *Journal of colloid and interface science*, 1995, volume 170, numéro 2, pages 591–597, DOI : [10.1006/jcis.1995.1139](https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1139), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [120] J. DRELICH et J. MILLER, The effect of solid surface heterogeneity and roughness on the contact angle/drop (bubble) size relationship. *Journal of colloid and interface science*, 1994, volume 164, numéro 1, pages 252–259, DOI : [10.1006/jcis.1994.1164](https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1164), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [121] D. LI et A. NEUMANN, Determination of line tension from the drop size dependence of contact angles. *Colloids and Surfaces*, 1990, volume 43, numéro 2, pages 195–206, DOI : [10.1016/0166-6622\(90\)80288-F](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80288-F), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [122] J. DRELICH, The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solid-liquid-fluid) systems. *Colloids and Surfaces A*, 1996, volume 116, numéro 1-2, pages 43–54, DOI : [10.1016/0927-7757\(96\)03651-5](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03651-5), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [123] A. CHECCO, P. GUENOUN et J. DAILLANT, Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature. *Physical Review Letters*, 2003, volume 91, numéro 18, page 186101, DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.186101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.186101), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [124] D. LI, F. LIN et A. NEUMANN, Effect of corrugations of the three-phase line on the drop size dependence of contact angles. *Journal of colloid and interface science*, 1991, volume 142, numéro 1, pages 224–231, DOI : [10.1016/0021-9797\(91\)90049-E](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90049-E), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [125] T. POMPE et S. HERMINGHAUS, Three-phase contact line energetics from nanoscale liquid surface topographies. *Physical Review Letters*, 2000, volume 85, numéro 9, pages 1930–1933, DOI : [10.1103/PhysRevLett.85.1930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1930), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [126] B. BORKENT, S. de BEER, F. MUGELE et D. LOHSE, On the shape of surface nanobubbles. *Langmuir*, 2010, volume 26, numéro 1, pages 260–268, DOI : [10.1021/la902121x](https://doi.org/10.1021/la902121x), [URL direct]. Référencé à la page 143.

- [127] J. YANG, J. DUAN, D. FORNASIERO et J. RALSTON, Very small bubble formation at the solid- water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, volume 107, numéro 25, pages 6139–6147, DOI : [10.1021/jp0224113](https://doi.org/10.1021/jp0224113), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [128] N. KAMEDA, N. SOGOSHI et S. NAKABAYASHI, Nitrogen nanobubbles and butane nanodroplets at si (1 0 0). *Surface Science*, 2008, volume 602, numéro 8, pages 1579–1584, DOI : [10.1016/j.susc.2008.02.023](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.02.023), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [129] N. KAMEDA et S. NAKABAYASHI, Size-induced sign inversion of line tension in nanobubbles at a solid/liquid interface. *Chemical Physics Letters*, 2008, volume 461, numéro 1-3, pages 122–126, DOI : [10.1016/j.cplett.2008.07.012](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.07.012), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [130] Z. ZORIN, D. PLATIKANOV et T. KOLAROV, The transition region between aqueous wetting films on quartz and the adjacent meniscus. *Colloids and Surfaces*, 1987, volume 22, numéro 2, pages 147–159, DOI : [10.1016/0166-6622\(87\)80216-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80216-0), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [131] J. HALVERSON, C. MALDARELLI, A. COUZIS et J. KOPLIK, Atomistic simulations of the wetting behavior of nanodroplets of water on homogeneous and phase separated self-assembled monolayers. *Soft Matter*, 2010, volume 6, pages 1297–1307, DOI : [10.1039/B921840H](https://doi.org/10.1039/B921840H), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [132] T. INGEBRIGTSEN et S. TOXVAERD, Contact angles of lennard-jones liquids and droplets on planar surfaces. *The journal of Physical Chemistry C*, 2007, volume 111, pages 8518–8523, DOI : [10.1021/jp0676235](https://doi.org/10.1021/jp0676235), [URL direct]. Référencé à la page 143.
- [133] D. V. der SPOEL, E. LINDAHL, B. HESS, G. GROENHOF, A. MARK et H. BERENDSEN, Gromacs : Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, volume 26, numéro 16, pages 1701–1718, DOI : [10.1002/jcc.20291](https://doi.org/10.1002/jcc.20291), [URL direct]. Référencé à la page 144.
- [134] J. BARRAT et L. BOCQUET, Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Physical Review Letters*, 1999, volume 82, numéro 23, pages 4671–4674, DOI : [10.1103/PhysRevLett.82.4671](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4671), [URL direct]. Référencé aux pages 144 et 236.
- [135] S. DAMMER et D. LOHSE, Gas enrichment at liquid-wall interfaces. *Physical Review Letters*, 2006, volume 96, numéro 20, page 206101, DOI : [10.1103/PhysRevLett.96.206101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.206101), [URL direct]. Référencé aux pages 144 et 147.
- [136] A. MARMUR, Line tension and the intrinsic contact angle in solid-liquid-fluid systems. *Journal of colloid and interface science*, 1997, volume 186, pages 462–466, DOI : [10.1006/jcis.1996.4666](https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4666), [URL direct]. Référencé à la page 155.
- [137] G. LESTER, Contact angles of liquids at deformable solid surfaces. *Journal of Colloid Science*, 1961, volume 16, numéro 4, pages 315–326, DOI : [10.1016/0095-8522\(61\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(61)90032-0), [URL direct]. Référencé aux pages 165 et 219.
- [138] A. RUSANOV, On the thermodynamics of deformable solid surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 1978, volume 63, numéro 2, pages 330–345, DOI : [10.1016/0021-9797\(78\)90142-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90142-X). Référencé à la page 165.
- [139] M. FORTES, Deformation of solid surfaces due to capillary forces. *Journal of colloid and interface science*, 1984, volume 100, numéro 1, pages 17–26, DOI : [10.1016/0021-9797\(84\)90407-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90407-7), [URL direct]. Référencé à la page 165.
- [140] M. SHANAHAN, The influence of solid micro-deformation on contact angle equilibrium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1987, volume 20, numéro 7, page 945, DOI : [10.1088/0022-3727/20/7/018](https://doi.org/10.1088/0022-3727/20/7/018). Référencé à la page 165.

- [141] J. OLIVES, Capillarity and elasticity. the example of the thin plate. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1993, volume 5, page 2081, DOI : [10.1088/0953-8984/5/14/007](https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/14/007), [[URL direct](#)]. Référencé à la page [165](#).
- [142] S. YUK et M. JHON, Contact angles on deformable solids. *Journal of colloid and interface science*, 1986, volume 110, numéro 1, pages 252–257, DOI : [10.1016/0021-9797\(86\)90374-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90374-7). Référencé à la page [165](#).
- [143] C. EXTRAND et Y. KUMAGAI, Contact angles and hysteresis on soft surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 1996, volume 184, pages 191–200, DOI : [10.1006/jcis.1996.0611](https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0611), [[URL direct](#)]. Référencé à la page [165](#).
- [144] D. LONG, A. AJDARI et L. LEIBLER, Static and dynamic wetting properties of thin rubber films. *Langmuir*, 1996, volume 12, pages 5221–5230, DOI : [10.1021/la9604700](https://doi.org/10.1021/la9604700), [[URL direct](#)]. Référencé aux pages [165](#) et [224](#).
- [145] M. SHANAHAN et A. CARRÉ, Viscoelastic dissipation in wetting and adhesion phenomena. *Langmuir*, 1995, volume 11, pages 1396–1402, DOI : [10.1021/la00004a055](https://doi.org/10.1021/la00004a055), [[URL direct](#)]. Référencé à la page [165](#).
- [146] M. SOKULER, G. AUERNHAMMER, M. ROTH, C. LIU, E. BONACURRO et H.-J. BUTT, The softer the better : fast condensation on soft surfaces. *Langmuir*, 2009, volume 26, numéro 3, pages 1544–1547, DOI : [10.1021/la903996j](https://doi.org/10.1021/la903996j), [[URL direct](#)]. Référencé à la page [165](#).
- [147] A. I. BAILEY, Proc. 2nd int. Congr. surface activity, vol. 3 electrical phenomena and solid/liquid interface. *Butterworths (London)*, 1957, page 189. Référencé aux pages [165](#) et [166](#).
- [148] J. OLIVES, Surface thermodynamics, surface stress, equations at surfaces and triple lines for deformable bodies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2010, volume 22, numéro 8, page 085005(12), DOI : [10.1088/0953-8984/22/8/085005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/8/085005), [[URL direct](#)]. Référencé à la page [165](#).
- [149] J. CHAPPUIS, Contact angles. *Multiphase Science and Technology*, 1982, volume 1, pages 387–505, [[URL direct](#)]. Référencé aux pages [165](#) et [166](#).
- [150] R. PERICET-CÁMARA, A. BEST, H. BUTT et E. BONACCURSO, Effect of capillary pressure and surface tension on the deformation of elastic surfaces by sessile liquid microdrops : An experimental investigation. *Langmuir*, 2008, volume 24, numéro 19, pages 10565–10568, DOI : [10.1021/la801862m](https://doi.org/10.1021/la801862m). Référencé aux pages [165](#), [167](#) et [223](#).
- [151] S. MORA, T. PHOU, J.-M. FROMENTAL, L. PISMEN et Y. POMEAU, Capillarity driven instability of a soft solid. *Physical Review Letters*, 2010, volume 105, numéro 21, page 214301, DOI : [10.1103/PhysRevLett.105.214301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.214301). Référencé à la page [165](#).
- [152] J. BICO, B. ROMAN, L. MOULIN et A. BOUDAUD, Elastocapillary coalescence in wet hair. *Nature*, 2004, volume 432, numéro 7018, pages 690–690, DOI : [10.1038/432690a](https://doi.org/10.1038/432690a), [[URL direct](#)]. Référencé aux pages [165](#) et [199](#).
- [153] C. PY, P. REVERDY, L. DOPPLER, J. BICO, B. ROMAN et C. BAROUD, Capillary origami : Spontaneous wrapping of a droplet with an elastic sheet. *Physical Review Letters*, 2007, volume 98, numéro 15, page 156103, DOI : [10.1103/PhysRevLett.98.156103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.156103). Référencé aux pages [165](#) et [199](#).
- [154] C. PY, P. REVERDY, L. DOPPLER, J. BICO, B. ROMAN et C. BAROUD, Capillarity induced folding of elastic sheets. *The European Physical Journal-Special Topics*, 2009, volume 166, numéro 1, pages 67–71, DOI : [10.1140/epjst/e2009-00880-4](https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-00880-4). Référencé aux pages [165](#) et [199](#).



- [155] M. PIÑEIRUA, J. BICO et B. ROMAN, Capillary origami controlled by an electric field. *Soft Matter*, 2010, volume 6, pages 4491–4496, DOI : [10.1039/C0SM00004C](https://doi.org/10.1039/C0SM00004C), [URL direct]. Référencé à la page 165.
- [156] B. ROMAN et J. BICO, Elasto-capillarity : deforming an elastic structure with a liquid droplet. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2010, volume 22, page 493101(16), DOI : [10.1088/0953-8984/22/49/493101](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/49/493101), [URL direct]. Référencé aux pages 165, 199 et 203.
- [157] J. van HONCHOTEN, J. BERENSCHOT, T. ONDARÇUHU, R. G. P. SANDERS, J. SUNDARAM, M. ELWENS-POEK et N. R. TAS, Elastocapillary fabrication of three-dimensional microstructures. *Applied Physics Letters*, 2010, volume 97, numéro 1, page 014103(3), DOI : [10.1063/1.3462302](https://doi.org/10.1063/1.3462302), [URL direct]. Référencé aux pages 165 et 199.
- [158] H.-Y. KIM et L. MAHADEVAN, Capillary rise between elastic sheets. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, volume 548, pages 141–150, DOI : [10.1017/S0022112005007718](https://doi.org/10.1017/S0022112005007718), [URL direct]. Référencé à la page 165.
- [159] J. HURE, B. ROMAN et J. BICO, Wrapping an adhesive sphere with an elastic sheet. *Physical Review Letters*, 2011, volume 106, numéro 17, page 174301, DOI : [10.1103/PhysRevLett.106.174301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.174301). Référencé aux pages 165 et 199.
- [160] M. SHANAHAN, Statics and dynamics of wetting on thin solids. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, volume 23, numéro 6, pages 1031–1037, DOI : [10.1051/rphysap:019880023060103100](https://doi.org/10.1051/rphysap:019880023060103100). Référencé à la page 165.
- [161] R. KERN et P. MÜLLER, Deformation of an elastic thin solid induced by a liquid droplet. *Surface Science*, 1992, volume 264, numéro 3, pages 467–494, DOI : [10.1016/0039-6028\(92\)90203-I](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90203-I), [URL direct]. Référencé à la page 165.
- [162] B. POKROY, S. KANG, L. MAHADEVAN et J. AIZENBERG, Self-organization of a mesoscale bristle into ordered, hierarchical helical assemblies. *Science*, 2009, volume 323, pages 237–240, DOI : [10.1126/science.1165607](https://doi.org/10.1126/science.1165607), [URL direct]. Référencé à la page 165.
- [163] T. G. MEZGER, The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers. *Vincentz Network GmbH & Co KG*, 2006, page 299, DOI : [9783878701743](https://doi.org/9783878701743), [URL direct]. Référencé à la page 170.
- [164] D. HOLMES, M. ROCHÉ, T. SINHA et H. A. STONE, Bending and twisting of soft materials by non-homogenous swelling. *Soft Matter*, 2011, volume 7, pages 5188–5193, DOI : [10.1039/C0SM01492C](https://doi.org/10.1039/C0SM01492C), [URL direct]. Référencé à la page 186.
- [165] J. LEE, C. PARK et G. WHITESIDES, Solvent compatibility of poly (dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 2003, volume 75, numéro 23, pages 6544–6554, DOI : [10.1021/ac0346712](https://doi.org/10.1021/ac0346712), [URL direct]. Référencé à la page 186.
- [166] *Handbook of Chemistry & Physics, 91st Edition* : CRC Handbook of Chemistry and Physics (Palm Beach), 2010, 2670 pages, ISBN : 978-1439880494, <http://www.hbcpnetbase.com/>. Référencé aux pages 186 et 287.
- [167] K. PARK et H.-Y. KIM, Bending of floating flexible legs. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, volume 610, pages 381–390, DOI : [10.1017/S0022112008002784](https://doi.org/10.1017/S0022112008002784), [URL direct]. Référencé aux pages 199 et 217.
- [168] N. CHAKRAPANI, B. WEI, A. CARRILLO, P. M. AJAYAN et R. S. KANE, Capillarity-driven assembly of two-dimensional cellular carbon nanotube foams. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, volume 101, numéro 12, pages 4009–4012, DOI : [10.1073/pnas.0400734101](https://doi.org/10.1073/pnas.0400734101), [URL direct]. Référencé à la page 199.

- [169] S. NEUKIRCH, B. ROMAN, B. de GAUDEMARIS et J. BICO, Piercing a liquid surface with an elastic rod : Buckling under capillary forces. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, volume 55, numéro 6, pages 1212–1235, DOI : [10.1016/j.jmps.2006.11.009](https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.11.009), [URL direct]. Référencé aux pages 199 et 203.
- [170] F. CHIODI, B. ROMAN et J. BICO, Piercing an interface with a brush : Collaborative stiffening. *Europhysics Letters*, 2010, volume 90, numéro 4, page 44006(6), DOI : [10.1209/0295-5075/90/44006](https://doi.org/10.1209/0295-5075/90/44006), [URL direct]. Référencé aux pages 199 et 203.
- [171] A. BOUDAUD, J. BICO et B. ROMAN, Elastocapillary coalescence : Aggregation and fragmentation with a maximal size. *Physical Review E*, 2007, volume 76, numéro 6, page 060102(4), DOI : [10.1103/PhysRevE.76.060102](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.060102), [URL direct]. Référencé à la page 199.
- [172] C. DUPRAT, J. ARISTOFF et H. A. STONE, Dynamics of elastocapillary rise. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, volume 679, pages 641–654, DOI : [10.1017/jfm.2011.173](https://doi.org/10.1017/jfm.2011.173), [URL direct]. Référencé à la page 199.
- [173] L. D. LANDAU et E. LIFSHITZ : *Theory of elasticity, Third Edition : Volume 7*. Butterworth-Heinemann (Oxford), 1986, 195 pages, ISBN : 978-0750626330, <http://books.google.com/books?id=tpY-VkwCkAIC>. Référencé aux pages 200 et 243.
- [174] S. TIMOSHENKO : *Theory of elasticity*. McGraw-Hill book company (New York), 1934, 496 pages, <http://books.google.fr/books?id=0ggEAQAAIAAJ>. Référencé à la page 200.
- [175] S. TAWFICK, M. D. VOLDER et A. J. HART, Structurally programmed capillary folding of carbon nanotube assemblies. *Langmuir*, 2011, volume 27, numéro 10, pages 6389–6394, DOI : [10.1021/la200635g](https://doi.org/10.1021/la200635g), [URL direct]. Référencé à la page 203.
- [176] A. HAZEL et M. HEIL, Surface-tension-induced buckling of liquid-lined elastic tubes : a model for pulmonary airway closure. *Proceedings of the Royal Society A*, 2005, volume 461, numéro 2058, pages 1847–1868, DOI : [10.1098/rspa.2005.1453](https://doi.org/10.1098/rspa.2005.1453), [URL direct]. Référencé à la page 203.
- [177] J. LIU, Z. NIE et W. JIANG, Deformation field of the soft substrate induced by capillary force. *Physica B : Condensed Matter*, 2009, volume 404, numéro 8-11, pages 1195–1199, DOI : [10.1016/j.physb.2008.11.196](https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.196). Référencé à la page 219.
- [178] K. L. JOHNSON : *Contact Mechanics*. Cambridge University Press (Cambridge), 1987, 468 pages, ISBN : 978-0521347969, <http://books.google.com/books?id=Do6WQlUwbpkC>. Référencé aux pages 220 et 221.
- [179] M. SHANAHAN et A. CARRÉ, Spreading and dynamics of liquid drops involving nanometric deformations on soft substrates. *Colloids and Surfaces A*, 2002, volume 206, numéro 1-3, pages 115–123, DOI : [10.1016/S0927-7757\(02\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00084-5), [URL direct]. Référencé à la page 224.
- [180] J.-D. CHEN et N. WADA, Wetting dynamics of the edge of a spreading drop. *Physical Review Letters*, 1989, volume 62, numéro 26, pages 3050–3053, DOI : [10.1103/PhysRevLett.62.3050](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.3050), [URL direct]. Référencé à la page 235.
- [181] J. MARSH et S. GAROFF, Dynamic contact angles and hydrodynamics near a moving contact line. *Physical Review Letters*, 1993, volume 70, pages 2770–2781, DOI : [10.1103/PhysRevLett.70.2778](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2778), [URL direct]. Référencé à la page 235.
- [182] H. KAVEHPOUR, B. OVRYN et G. H. MCKINLEY, Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. *Physical Review Letters*, 2003, volume 91, numéro 19, page 196104(4), DOI : [10.1103/PhysRevLett.91.196104](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.196104), [URL direct]. Référencé à la page 235.

- [183] C. HUH et L. SCRIVEN, Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of colloid and interface science*, 1971, volume 35, numéro 1, pages 85–101, DOI : [10.1016/0021-9797\(71\)90188-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90188-3), [URL direct]. Référencé aux pages 235, 256 et 257.
- [184] L. HOCKING, A moving fluid interface. part 2. the removal of the force singularity by a slip flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 1977, volume 79, numéro 2, pages 209–229, DOI : [10.1017/S0022112077000123](https://doi.org/10.1017/S0022112077000123), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [185] P. G. D. GENNES, Ecoulements viscométriques de polymères enchevêtrés. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1979, volume 288, page 219. Référencé à la page 236.
- [186] R. COX, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, volume 168, pages 169–194, DOI : [10.1017/S0022112086000332](https://doi.org/10.1017/S0022112086000332), [URL direct]. Référencé aux pages 236, 238, 244, 247 et 256.
- [187] R. PIT, H. HERVET et L. LÉGER, Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Physical Review Letters*, 2000, volume 85, numéro 5, pages 980–983, DOI : [10.1103/PhysRevLett.85.980](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.980), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [188] H. HERVET et L. LEGER, Flow with slip at the wall : from simple to complex fluids. *Comptes Rendus Physique*, 2003, volume 4, numéro 2, pages 241–249, DOI : [10.1016/S1631-0705\(03\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(03)00047-1). Référencé à la page 236.
- [189] C. COTTIN-BIZONNE, B. CROSS, A. STEINBERGER et E. CHARLAIX, Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : intrinsic effects and possible artifacts. *Physical Review Letters*, 2005, volume 94, numéro 5, page 056102(4), DOI : [10.1103/PhysRevLett.94.056102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.056102), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [190] T. SCHMATKO, H. HERVET et L. LÉGER, Friction and slip at simple fluid-solid interfaces : The roles of the molecular shape and the solid-liquid interaction. *Physical Review Letters*, 2005, volume 94, numéro 24, page 244501, DOI : [10.1103/PhysRevLett.94.244501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.244501), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [191] C. YBERT, C. BARENTIN, C. COTTIN-BIZONNE, P. JOSEPH et L. BOCQUET, Achieving large slip with superhydrophobic surfaces : Scaling laws for generic geometries. *Physics of fluids*, 2007, volume 19, numéro 12, page 123601(10), DOI : [10.1063/1.2815730](https://doi.org/10.1063/1.2815730), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [192] T. SCHMATKO, H. HERVET et L. LÉGER, Effect of nanometric-scale roughness on slip at the wall of simple fluids. *Langmuir*, 2006, volume 22, numéro 16, pages 6843–6850, DOI : [10.1021/la060061w](https://doi.org/10.1021/la060061w), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [193] H. HERVET et P. G. D. GENNES, Dynamic contact the dynamics of wetting : Precursor films in the wetting of “dry” solids. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1984, volume 299, page 489. Référencé à la page 236.
- [194] P. C. WAYNER, Jr, Spreading of a liquid film with a finite contact angle by the evaporation/condensation process. *Langmuir*, 1993, volume 9, numéro 1, pages 294–299, DOI : [10.1021/la00025a056](https://doi.org/10.1021/la00025a056), [URL direct]. Référencé à la page 236.
- [195] O. VOINOV, Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 1976, volume 11, numéro 5, pages 714–721, DOI : [10.1007/BF01012963](https://doi.org/10.1007/BF01012963), [URL direct]. Référencé à la page 238.
- [196] J. EGGERS, Toward a description of contact line motion at higher capillary numbers. *Physics of fluids*, 2004, volume 16, numéro 9, pages 3491–3494, DOI : [10.1063/1.1776071](https://doi.org/10.1063/1.1776071), [URL direct]. Référencé à la page 238.



- [197] L. HOCKING, Sliding and spreading of thin two-dimensional drops. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 1981, volume 34, numéro 1, pages 37–55, DOI : [10.1093/qjmam/34.1.37](https://doi.org/10.1093/qjmam/34.1.37), [URL direct]. Référencé à la page 238.
- [198] L. HOCKING, The spreading of a thin drop by gravity and capillarity. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 1983, volume 36, numéro 1, pages 55–69, DOI : [10.1093/qjmam/36.1.55](https://doi.org/10.1093/qjmam/36.1.55), [URL direct]. Référencé à la page 238.
- [199] J. EGGERS, Contact line motion for partially wetting fluids. *Physical Review E*, 2005, volume 72, numéro 6, page 061605(6), DOI : [10.1103/PhysRevE.72.061605](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.061605), [URL direct]. Référencé aux pages 238 et 243.
- [200] T. PODGORSKI, J. FLESSELLES et L. LIMAT, Corners, cusps, and pearls in running drops. *Physical Review Letters*, 2001, volume 87, numéro 3, page 036102(4), DOI : [10.1103/PhysRevLett.87.036102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.036102), [URL direct]. Référencé aux pages 238 et 243.
- [201] E. RIO, A. DAERR, B. ANDREOTTI et L. LIMAT, Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line : Experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Physical Review Letters*, 2005, volume 94, numéro 2, page 024503, DOI : [10.1103/PhysRevLett.94.024503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.024503). Référencé aux pages 238, 239 et 243.
- [202] J. SNOEIJER, G. DELON, M. FERMIGIER et B. ANDREOTTI, Avoided critical behavior in dynamically forced wetting. *Physical Review Letters*, 2006, volume 96, page 174504, DOI : [10.1103/PhysRevLett.96.174504](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.174504), [URL direct]. Référencé aux pages 238, 243 et 259.
- [203] G. DELON, M. FERMIGIER, J. SNOEIJER et B. ANDREOTTI, Relaxation of a dewetting contact line. part 2. experiments. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, volume 604, pages 55–75, DOI : [10.1017/S0022112008000979](https://doi.org/10.1017/S0022112008000979), [URL direct]. Référencé aux pages 239, 243, 258 et 259.
- [204] A. ORON, S. DAVIS et S. G. BANKOFF, Long-scale evolution of thin liquid films. *Reviews of Modern Physics*, 1997, volume 69, numéro 3, pages 931–980, DOI : [10.1103/RevModPhys.69.931](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.69.931), [URL direct]. Référencé à la page 239.
- [205] J. SNOEIJER, B. ANDREOTTI, G. DELON et M. FERMIGIER, Relaxation of a dewetting contact line. part 1. a full-scale hydrodynamic calculation. *Journal of Fluid Mechanics*, 2007, volume 579, pages 63–83, DOI : [10.1017/S0022112007005216](https://doi.org/10.1017/S0022112007005216), [URL direct]. Référencé à la page 239.
- [206] L. D. LANDAU et E. M. LIFSCHITZ : *Fluid Mechanics*. Pergamon Press (Oxford), 1959, 536 pages, ISBN : 978-0-080-09104-4, <http://books.google.com/books?id=v6kNAQAIAAJ>. Référencé à la page 241.
- [207] A. PREVOST, E. ROLLEY et C. GUTHMANN, Dynamics of a helium-4 meniscus on a strongly disordered cesium substrate. *Physical Review B*, 2002, volume 65, numéro 6, page 064517(8), DOI : [10.1103/PhysRevB.65.064517](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.064517), [URL direct]. Référencé à la page 241.
- [208] R. GOLESTANIAN et E. RAPHAEL, Roughening transition in a moving contact line. *Physical Review E*, 2003, volume 67, numéro 3, page 031603(14), DOI : [10.1103/PhysRevE.67.031603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.031603), [URL direct]. Référencé à la page 241.
- [209] T. D. BLAKE et J. M. HAYNES, Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of colloid and interface science*, 1969, volume 30, numéro 3, pages 421–423, DOI : [10.1016/0021-9797\(69\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90411-1), [URL direct]. Référencé à la page 241.
- [210] P. PETROV et I. PETROV, A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir*, 1992, volume 8, numéro 7, pages 1762–1767, DOI : [10.1021/la00043a013](https://doi.org/10.1021/la00043a013), [URL direct]. Référencé à la page 242.

- [211] Y. POMEAU, Représentation de la ligne de contact mobile dans les équations de la mécanique des fluides. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 2000, volume 328, numéro 5, pages 411–416, DOI : [10.1016/S1620-7742\(00\)00043-X](https://doi.org/10.1016/S1620-7742(00)00043-X), [URL direct]. Référencé à la page 242.
- [212] A. PREVOST, E. ROLLEY et C. GUTHMANN, Thermally activated motion of the contact line of a liquid 4he meniscus on a cesium substrate. *Physical Review Letters*, 1999, volume 83, numéro 2, pages 348–351, DOI : [10.1103/PhysRevLett.83.348](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.348), [URL direct]. Référencé à la page 242.
- [213] J. PETROV, J. RALSTON, M. SCHNEEMILCH et R. A. HAYES, Dynamics of partial wetting and dewetting in well-defined systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, volume 107, numéro 7, pages 1634–1645, DOI : [10.1021/jp026723h](https://doi.org/10.1021/jp026723h), [URL direct]. Référencé à la page 242.
- [214] L. LANDAU et B. LEVICH, Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica URSS*, 1942, volume 17, pages 42–54. Référencé à la page 243.
- [215] F. MOREY, Thickness of a liquid film adhering to a surface slowly withdrawn from the liquid. *Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards*, 1940, volume 25, numéro 3, pages 385–393, [URL direct]. Référencé à la page 243.
- [216] F. GOUCHER et H. WARD, A problem in viscosity - the thickness of liquid films formed on solid surfaces under dynamic conditions. *Philosophical Magazine*, 1922, volume 44, numéro 263, pages 1002–1014, DOI : [10.1080/14786441208562577](https://doi.org/10.1080/14786441208562577), [URL direct]. Référencé à la page 243.
- [217] H. OGUZ, A. PROSPERETTI et A. R. KOLAINI, Air entrapment by a falling water mass. *Journal of Fluid Mechanics*, 1995, volume 294, pages 181–207, DOI : [10.1017/S0022112095002850](https://doi.org/10.1017/S0022112095002850), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [218] J. EGGERS, Air entrainment through free-surface cusps. *Physical Review Letters*, 2001, volume 86, numéro 19, pages 4290–4293, DOI : [10.1103/PhysRevLett.86.4290](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4290), [URL direct]. Référencé aux pages 244 et 256.
- [219] É. LORENCEAU, D. QUÉRÉ et J. EGGERS, Air entrainment by a viscous jet plunging into a bath. *Physical Review Letters*, 2004, volume 93, numéro 25, page 254501, DOI : [10.1103/PhysRevLett.93.254501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.254501), [URL direct]. Référencé aux pages 244, 255 et 256.
- [220] T. BLAKE et K. RUSCHAK, A maximum speed of wetting. *Nature*, 1979, volume 282, pages 489–491, DOI : [10.1038/282489a0](https://doi.org/10.1038/282489a0), [URL direct]. Référencé aux pages 244 et 247.
- [221] J. de JONG, R. JEURISSEN, H. BOREL, M. van den BERG, H. WIJSHOFF, H. REINTEN, M. VERSLUIS, A. PROSPERETTI et D. LOHSE, Entrapped air bubbles in piezo-driven inkjet printing : Their effect on the droplet velocity. *Physics of fluids*, 2006, volume 18, page 121511(7), DOI : [10.1063/1.2397015](https://doi.org/10.1063/1.2397015), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [222] D. JOSEPH, J. NELSON, M. RENARDY et Y. RENARDY, Two-dimensional cusped interfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 1991, volume 223, pages 383–409, DOI : [10.1017/S0022112091001477](https://doi.org/10.1017/S0022112091001477). Référencé à la page 244.
- [223] J.-T. JEONG et H. MOFFATT, Free-surface cusps associated with flow at low reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, 1992, volume 241, pages 1–22, DOI : [10.1017/S0022112092001927](https://doi.org/10.1017/S0022112092001927), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [224] A. BICK, W. RISTENPART, E. van NIEROP et H. A. STONE, Bubble formation via multidrop impacts. *Physics of fluids*, 2010, volume 22, numéro 4, page 042105(6), DOI : [10.1063/1.3397851](https://doi.org/10.1063/1.3397851), [URL direct]. Référencé à la page 244.

- [225] L. XU, W. ZHANG et S. R. NAGEL, Drop splashing on a dry smooth surface. *Physical Review Letters*, 2005, volume 94, numéro 18, page 184505(4), DOI : [10.1103/PhysRevLett.94.184505](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.184505), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [226] M. DRISCOLL, C. STEVENS et S. NAGEL, Thin film formation during splashing of viscous liquids. *Physical Review E*, 2010, volume 82, numéro 3, page 036302, DOI : [10.1103/PhysRevE.82.036302](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.036302), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [227] P. TSAI, R. C. van der VEEN, M. V. D. RAA et D. LOHSE, How micropatterns and air pressure affect splashing on surfaces. *Langmuir*, 2010, volume 26, numéro 20, pages 16090–16095, DOI : [10.1021/la102330e](https://doi.org/10.1021/la102330e), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [228] C. JOSSE RAND, P. RAY et S. ZALESKI, On air entrapment and splashing threshold in drop impacts. *Bulletin of the American Physical Society, 63rd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics*, 2010, volume 55, numéro 16, [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [229] S. MANDRE, M. MANI et M. P. BRENNER, Precursors to splashing of liquid droplets on a solid surface. *Physical Review Letters*, 2009, volume 102, numéro 13, page 134502(4), DOI : [10.1103/PhysRevLett.102.134502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.134502), [URL direct]. Référencé à la page 244.
- [230] M. MANI, S. MANDRE et M. P. BRENNER, Events before droplet splashing on a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 2010, volume 647, pages 163–185, DOI : [10.1017/S0022112009993594](https://doi.org/10.1017/S0022112009993594). Référencé à la page 244.
- [231] C. DUEZ, C. YBERT, C. CLANET et L. BOCQUET, Making a splash with water repellency. *Nature Physics*, 2007, volume 3, numéro 3, pages 180–183, DOI : [10.1038/nphys545](https://doi.org/10.1038/nphys545), [URL direct]. Référencé aux pages 244 et 247.
- [232] R. LEDESMA-AGUILAR, R. NISTAL, A. HERNÁNDEZ-MACHADO et I. PAGONABARRAGA, Controlled drop emission by wetting properties in driven liquid filaments. *Nature Materials*, 2011, volume 10, pages 367–371, DOI : [10.1038/nmat2998](https://doi.org/10.1038/nmat2998), [URL direct]. Référencé aux pages 244 et 247.
- [233] R. BURLEY et B. S. KENNEY, An experimental study of air entrainment at a solid/liquid/gas interface. *Chemical Engineering Science*, 1976, volume 31, numéro 10, pages 901–911, DOI : [10.1016/0009-2509\(76\)87040-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(76)87040-6), [URL direct]. Référencé aux pages 244, 247 et 256.
- [234] P. SIMPKINS et V. J. KUCK, Air entrapment in coatings by way of a tip-streaming meniscus. *Nature*, 2000, volume 403, pages 641–643, DOI : [10.1038/35001043](https://doi.org/10.1038/35001043), [URL direct]. Référencé aux pages 244 et 247.
- [235] H. BENKREIRA et M. KHAN, Air entrainment in dip coating under reduced air pressures. *Chemical Engineering Science*, 2008, volume 63, pages 448–459, DOI : [10.1016/j.ces.2007.09.045](https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.045), [URL direct]. Référencé aux pages 244, 247, 256, 263 et 264.
- [236] H. BENKREIRA et J. B. IKIN, Dynamic wetting and gas viscosity effects. *Chemical Engineering Science*, 2010, volume 65, numéro 5, pages 1790–1796, DOI : [10.1016/j.ces.2009.11.019](https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.11.019), [URL direct]. Référencé aux pages 244, 263 et 264.
- [237] R. BURLEY et B. KENNEDY, A study of the dynamic wetting behaviour of polyester tapes. *British Polymer Journal*, 1976, volume 8, numéro 4, pages 140–143, DOI : [10.1002/pi.4980080406](https://doi.org/10.1002/pi.4980080406), [URL direct]. Référencé à la page 247.
- [238] J. SNOEIJER, N. L. GRAND-PITEIRA, L. LIMAT, H. A. STONE et J. EGGERS, Cornered drops and rivulets. *Physics of fluids*, 2007, volume 19, numéro 4, page 042104(10), DOI : [10.1063/1.2722767](https://doi.org/10.1063/1.2722767), [URL direct]. Référencé à la page 247.

- [239] C. REDON, F. BROCHARD-WYART et F. RONDELEZ, Dynamics of dewetting. *Physical Review Letters*, 1991, volume 66, numéro 6, pages 715–718, DOI : [10.1103/PhysRevLett.66.715](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.715), [URL direct]. Référéncé à la page 249.
- [240] J. FLITTON et J. R. KING, Surface-tension-driven dewetting of newtonian and power-law fluids. *Journal of engineering mathematics*, 2004, volume 50, numéro 2-3, pages 241–266, DOI : [10.1007/s10665-004-3688-7](https://doi.org/10.1007/s10665-004-3688-7), [URL direct]. Référéncé à la page 249.
- [241] J. SNOEIJER et J. EGGERS, Asymptotic analysis of the dewetting rim. *Physical Review E*, 2010, volume 82, numéro 5, page 056314(8), DOI : [10.1103/PhysRevE.82.056314](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.056314), [URL direct]. Référéncé à la page 249.
- [242] M. HULTMARK, J. ARISTOFF et H. A. STONE, The influence of the gas phase on liquid imbibition in capillary tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 2011, volume 678, pages 600–606, DOI : [10.1017/jfm.2011.160](https://doi.org/10.1017/jfm.2011.160), [URL direct]. Référéncé à la page 256.
- [243] J. SNOEIJER, Free-surface flows with large slopes : Beyond lubrication theory. *Physics of fluids*, 2006, volume 18, numéro 2, page 021701(4), DOI : [10.1063/1.2171190](https://doi.org/10.1063/1.2171190), [URL direct]. Référéncé à la page 256.
- [244] R. HEWSON, Free surface model derived from the analytical solution of stokes flow in a wedge. *Journal of Fluids Engineering*, 2009, volume 131, numéro 4, page 041205(5), DOI : [10.1115/1.3089540](https://doi.org/10.1115/1.3089540), [URL direct]. Référéncé à la page 256.
- [245] M. ANDREWS et P. HARRIS, Damping and gas viscosity measurements using a microstructure. *Sensors and Actuators A*, 1995, volume 49, numéro 1-2, pages 103–108, DOI : [10.1016/0924-4247\(95\)01005-L](https://doi.org/10.1016/0924-4247(95)01005-L), [URL direct]. Référéncé aux pages 258, 259 et 263.
- [246] L. BOCQUET, Glissement d'un fluide sur une surface de rugosité modèle. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1993, volume 316, pages 7–12, [URL direct]. Référéncé à la page 263.
- [247] J. JASPER, The surface tension of pure liquid compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1972, volume 1, numéro 4, pages 841–948, DOI : [10.1063/1.3253106](https://doi.org/10.1063/1.3253106), [URL direct]. Référéncé à la page 287.
- [248] V. LOZANO : *Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur LaTeX sans jamais oser le demander*. In *Libro Veritas* (Paris), 2008, 339 pages, ISBN : 978-2-35209-149-3, <http://www.framabook.org/latex.html>. Référéncé à la page 335.

# Index

## A

AFM . . . . . 141, 245, 246  
 Airy, fonctions de . . . . . 305  
 angle  
   - apparent . . . . . 226, 227, 241, 260  
   - d'avancée . . . . . 82, 129, 187, 199, 225, 238  
   - d'Young . . . . . 16, 43, 68, 83, 87, 89–91, 93, 94, 125, 126, 133, 134, 139, 140, 143, 145, 146, 149–152, 154, 156, 158, 159, 165, 237, 258, 268  
   - de contact . . . . . 16–19, 25, 44, 58, 81–83, 85, 87, 89, 90, 92, 93, 95–99, 103–105, 107–109, 129, 130, 134, 139–143, 145, 147, 149–151, 154, 159, 160, 165, 186, 195, 197–200, 206, 208–216, 220, 222, 224, 226, 227, 230, 238, 241–243, 245, 248, 253, 259, 267, 268, 275–277, 280–282  
   - de reculée . . . . . 82, 187, 225, 238  
   - microscopique 93, 237, 238, 240, 241, 262, 263  
 approximation locale . . . . . 77, 124–126  
 attraction . . . 26, 35, 39, 43, 57, 59, 71, 72, 74, 75, 77, 103, 104, 125, 134, 167, 267, 269

## B

Bayer, matrice de . . . . . 289  
 bifurcation, diagramme de . . 207–210, 214, 215, 217  
 Boltzmann, facteur de . . . . . 69, 71, 241, 242  
 bras de levier . 154, 155, 158–161, 204–206, 215, 216

## C

calibration . . . . 99, 187–189, 191–193, 195–197, 251  
 CMOS . . . . . 127, 188, 289  
 comportement asymptotique . . . . . 282  
 courbure 26–28, 65–68, 84, 100, 102–104, 106–110, 122–124, 127, 139–141, 149, 150, 159, 160, 166, 173–176, 179, 187, 194, 195, 199–201, 203, 222, 226, 230, 234, 235, 239, 241, 256, 257, 259, 263, 264, 280, 281, 295, 304, 305  
 Cox-Voinov, relation de . . . . . 238

## D

de Gennes . . . . . 44, 85, 87, 88, 259  
 déformation . 16–19, 25, 29, 32–34, 83, 90, 104, 133, 165–174, 177, 178, 180, 181, 184, 185, 189,

198–200, 202, 215, 218, 220, 222–224, 230, 268, 270, 276

densité . . . . . 18, 27, 28, 34, 35, 37, 38, 40–42, 44–56, 59–62, 69, 71, 76, 77, 83, 95, 98–100, 102, 107, 128, 132–134, 140, 142–145, 151, 159, 160, 169, 170, 173, 178–180, 184, 186, 194, 198–200, 210, 218, 243–245, 247, 267, 268, 277, 285, 287, 299

détection de ligne . . . . . 191, 226, 251

dévalement . . . . . 225, 226

DFT . . . . . 51, 52, 70, 72, 74, 93–95, 111, 132, 133, 141, 145, 147, 149–152, 158–161, 164, 166–168, 175, 182, 197, 220, 230, 267–270

dilatation thermique . . . . . 287

disjonction, pression de . . . 18, 56–58, 61, 66, 86, 87, 109, 123, 124, 131, 299

dissipation . . 17–19, 82, 83, 165, 222–228, 230, 234, 235, 237, 238, 241, 243, 244, 252, 255, 256, 258–262, 264, 268–270

dynamique moléculaire . . . . . 19, 37–39, 41, 42, 47, 52–55, 74–77, 92–95, 126, 132, 133, 141–143, 147, 150–152, 158–161, 268

## E

échelle

- macroscopique 16, 19, 218, 219, 234–236, 238, 262

- microscopique . . . . . 16–19, 25, 47, 55, 77, 82, 87, 95, 103, 125, 132, 134, 167, 223, 235–238, 263, 267, 269

- moléculaire 16–18, 24, 25, 30, 47, 61, 69, 126, 223, 230, 237, 242, 262, 269

éclairage . . . . . 100, 188, 189, 194, 225, 226, 254, 275

élasto-capillarité . . . . . 16, 165, 202

élastomère 78, 169, 170, 172, 177, 180, 183–187, 195, 199, 200, 202, 222–225, 228, 268, 270, 288

énergie libre . . . . . 27–32, 34, 36, 43, 46–49, 51, 52, 55, 66, 69–71, 83–85, 88, 95, 121, 122, 126–128, 131, 138–140, 147, 148, 152–157, 159, 160, 170

éthanol . . . . . 199



## F

facteur de structure ..... 53  
*FC 725* ..... 245, 246, 248, 288  
 film de prémouillage ..... 109, 110, 130–132, 134  
 fonction de corrélation 50–52, 54–56, 68–72, 77, 78,  
 113, 121, 122, 131, 134, 147, 152, 159, 218

## G

gaz parfait ..... 34, 44, 49–51, 70, 288  
 Gibbs ..... 27, 28, 32, 33, 138, 145  
 Gibbs, surface de ..... 28, 145  
 grand potentiel ..... 28, 33, 50  
 géométrie projective ..... 192

## H

Hamaker, constante de ..... 35, 36, 71, 75, 76  
 Huh et Scriven  
 - paradoxe ..... 235  
 - écoulement ..... 260  
 hystérésis .... 17, 82, 83, 90, 129, 134, 141, 165, 177,  
 186, 191, 195, 198, 200, 201, 203–207, 212,  
 214–217, 223, 226, 227, 238, 239, 243, 245,  
 246, 248, 277, 279

## I

incompressibilité ..... 45, 57, 77, 172, 270  
 instabilité 83, 142, 165, 198, 203, 206–210, 212–217,  
 268

## interface

- courbée ..... 106  
 - liquide-liquide ..... 63, 65  
 - plane ..... 27, 28, 30–32, 59, 63, 66, 106  
 intégration numérique ..... 100, 102, 209, 210, 256

## L

Laplace ..... 17, 19, 23, 25, 26, 28, 45, 49, 52,  
 56, 65, 66, 68, 72, 77, 84, 97, 100, 103, 104,  
 106–110, 134, 149, 150, 164–168, 175–177,  
 179–181, 196–198, 220, 222, 230, 239, 241,  
 257, 267–269, 276, 281  
 - loi de ..... 28, 97, 100, 276  
 - pression de ..... 17, 19, 25, 56, 66, 68, 77, 84,  
 103, 104, 106–110, 134, 149, 150, 164–168,  
 175–177, 179–181, 196–198, 220, 222, 230,  
 239, 241, 267–269, 281  
 Lennard-Jones . 36, 37, 39, 41, 42, 53–55, 76–78, 92,  
 141, 142, 159, 160, 268  
 liaisons hydrogène ..... 29, 76, 97  
 libre parcours moyen 17, 18, 244, 258, 259, 263, 264,  
 269, 270  
 Lippmann, loi de ..... 129

## longueur

- de glissement . 16, 17, 236, 237, 239, 256, 258,  
 260, 263, 264, 269  
 - microscopique ..... 52, 223, 236, 238, 242  
 - moléculaire ..... 16, 76  
 LUT ..... 290

## M

masse molaire ..... 287  
 Maxwell ..... 45, 170  
 minimisation de l'énergie.. 47, 52, 83, 122, 131, 149  
 mire ..... 189–191  
 mise au point ..... 187, 188, 191  
 module  
 - d'Young.... 165, 166, 169–172, 174, 177, 180,  
 185, 200, 210, 213, 217, 219, 221, 222, 225,  
 227–231, 268  
 - de cisaillement..... 169–172, 185, 223, 224  
 - de pertes ..... 170  
 - de Poisson ..... 219  
 modèle de sphères dures ..... 71, 75, 131  
 mouillage  
 - partiel ... 81–83, 107, 108, 139, 160, 186, 198,  
 202, 215, 245  
 - total 16, 81–83, 89, 92, 109, 132, 151, 198, 213,  
 217, 245

## N

Neumann, loi de . 19, 95, 97, 100–102, 119, 134, 268

## P

PDMS ..... voir silicone, huiles  
 physique statistique 15, 17, 25, 26, 34, 45, 49, 77, 86,  
 87, 140  
 Poisson ..... 45, 171, 172, 219  
 polymère ..... 34, 169, 170, 242, 245  
 potentiel chimique ..... 27, 28, 46, 48, 50  
 pression hydrostatique . 60, 106, 109, 110, 179–182,  
 196, 197, 200, 203, 204, 241, 281  
 profilomètre optique ..... 222  
 profilomètre à contact ..... 225  
 profondeur de champ ..... 189  
 PTFE ..... 92

## R

RAW ..... 289  
 Rayleigh ..... 45, 47, 142  
 rhéomètre ..... 171, 172, 184, 185, 225, 228  
 RTV *EC00* ..... 183, 225, 288  
 Runge-Kutta ..... 101, 123, 208, 283  
 régularisation ..... 25, 38, 72, 74, 126, 218

répulsion . . . . . 26, 29, 34–37, 39–45, 50, 53–57,  
59–64, 67, 68, 70, 72–75, 77, 103–107, 110,  
113–119, 122, 142, 152, 154, 167, 218, 267,  
269

## S

saturation . . . . 16, 18, 19, 92, 129–132, 134, 151, 270  
silanisation . . . . . 226, 227, 245  
silicone, huiles . . 90, 91, 97, 129, 130, 183, 186, 239,  
244–248, 256, 287  
Stokes, équation de . . . . . 256, 257  
stratification . . . . 16, 41, 42, 52, 74, 78, 93–95, 126,  
132–134, 142, 143, 145, 146, 158–161, 268

## T

tenseur des contraintes 30–32, 38, 54, 168, 170, 172,  
173, 177, 260

### tension

- de ligne . . 16, 18, 19, 52, 56, 78, 122, 138–142,  
145–147, 149–156, 158–161, 268, 269, 299
- de surface . . . . . 15–  
18, 25, 27–30, 32–34, 39, 40, 43–47, 49, 52,  
54, 58, 59, 62, 64, 68, 71–78, 81–83, 85–93,  
95–100, 102, 104, 105, 107, 109, 110, 122,  
126, 128, 129, 132–134, 138–140, 143, 147,  
152, 154, 155, 159–161, 165, 167, 175, 177,  
179–181, 187, 196–200, 202–204, 207, 210,  
213, 220, 230, 234, 235, 244, 245, 247, 255,  
267–269, 275–278, 280, 283–285, 287, 299,  
303

transition de mouillage . . 17, 19, 140, 150, 151, 234,  
235, 239, 243, 244, 247, 252, 263

travail d'adhésion . . . . . 17, 44, 65, 77, 82, 90, 132

travaux virtuels . . . . . 30, 34, 85, 201, 204

tube capillaire . . . . . 15, 26

## V

Van der Waals . 29, 34–37, 46–52, 69–72, 77, 82, 93,  
109, 114, 122, 129, 131, 134, 147, 167, 169

viscosité dynamique . . . . . 19, 238, 259, 264, 287

## W

*wafer* . . . . . 129, 225, 245, 246, 248–251, 254, 288

## Y

Young, loi de . . . . . 16–19, 44, 52, 56, 58, 78,  
81–83, 85–90, 92, 93, 95, 96, 102, 109, 117,  
121, 125, 126, 132, 133, 139, 140, 145, 150,  
158–160, 166, 218, 230, 268, 269





# Remerciements

Passage obligé, je me suis pourtant demandé à un moment donné de la rédaction, vers la fin pour être plus précis, si j'avais encore de la place, voire du courage, pour écrire les remerciements. Le volume de ce manuscrit a comme vous pouvez le constater plutôt divergé par rapport aux estimations initiales. Mais, l'attente est grande et la fin est proche (j'ai dû la piquer à Raffarin celle-là), je ne peux donc échapper à ce rituel. Toutefois, n'étant pas un grand écrivain, la commande [grep -E -i 'on peut' \*.tex | wc -l] me renvoyait 184, soit presque un « on peut » par page, vous avez dû le remarquer (celle là je l'ai piquée dans [248]), et ne sachant pas faire court, je vais plutôt opter pour une sorte de liste un peu en vrac, plutôt qu'un beau texte avec des « toutefois » ou des « en outre » !

Évidemment, je commence les remerciements par Bruno. Je ne sais pas si j'aurais pu faire une thèse autrement que sous ton aile : tu m'as appris la rigueur, l'efficacité, la lucidité, l'intuition, alors que je ne croyais pas être *trop* dépourvu de ces qualités, mais je ne sais pas si j'aurai un jour la même *vista* de la physique que toi. Ça a été difficile au début, je ne sais pas à quel point au final j'ai participé à l'orientation que cette thèse a suivie, mais je suis très content de la tournure que ça a pris avec le recul, donc merci pour tout, et surtout de m'avoir emmené dans cette aventure avec toi. J'espère en tout cas avoir été à la hauteur de tes attentes. Jacco, merci d'avoir été présent tout au long de cette thèse, pour ta générosité, et pour m'avoir offert un important contre-point à Bruno. Marc, ton aide a été écourtée en début de thèse par de nouvelles fonctions administratives, mais tes conseils avisés ont toujours été précieux. Merci aux rapporteurs Liliane Léger et Christophe Ybert, je sais que ce n'est pas vraiment un cadeau que d'avoir un pavé de 300 pages (bon, 250 pages utiles) à rapporter, mais vous m'avez dit que vous avez pris du plaisir à le lire tout de même, cela m'a réjoui. Merci à Etienne d'avoir accepté de faire partie du jury (désolé pour la longueur encore une fois), et enfin merci à Howard d'avoir accepté et pu passer par là au bon moment, cela me fait énormément plaisir de vous revoir et de vous faire partager ce que j'ai fait depuis mon passage il y a six ans à Harvard, et surtout d'avoir votre point de vue enthousiaste et critique à la fois.

Vient le tour des membres du PMMH, où la bonne ambiance est en passe de devenir proverbiale. Je ne peux pas remercier tout le monde, mais merci tout d'abord à José Eduardo Weisfreid de m'avoir accueilli dans son labo. Merci à Fred, Amina, José Lanuza, aux gars de l'atelier présents et passés : Guillaume, pour sa bonne humeur, Olivier, Alain, Laurent Quartier, et Denis Vallet qui m'a appris tellement de choses pendant le peu de temps où je l'ai connu. Merci à José, Benoit, Denis pour les fructueuses discussions, pour ne citer qu'eux. Les coups de guitoune avec Filou, qui m'a fait redécouvrir entre autres Renaud. Les bons moments et les coups de main de temps en temps pour partager des savoirs faire avec Naïs, Anne, Nawal, Miguel, Hélène, Raphaël... Les stagiaires Michel, Hugo, Martin, Matthieu, David, les co-workers Joost et Shing, parce que ça fait du bien d'avoir une salle de manip vivante en fin d'année, et d'avoir vu le travail avancer avec vous, les co-doctorants Antoine, Filippo. Les contributions plus sérieuses à mon travail avec re-Denis pour m'avoir mené en salle blanche plus d'une fois, ainsi que Fabrice Monti et Mathilde Reyssat pour m'y avoir accueilli, ou encore Bruno Bresson à l'AFM. Et enfin, je n'oublie pas les petits spectres de mon mac : *Mathematica*, *Xcode* et *Igor*, sans qui rien n'aurait été possible, bien évidemment.

Un grand merci à Stéphan Fauve et Jean Marc Berroir pour m'avoir recruté en tant qu'agrégé préparateur à l'Ens et permis d'y enseigner. Ces deux TD à la FIP, ont été très, très stimulants, et m'ont permis d'apprendre plein de choses, donc en particulier merci à Jean Hare, JF Allemand, et Steven Balbus de m'avoir accompagné, et à Thomas avec qui on a partagé un TD, comment dirais-je...vivifiant ! Et enfin revenir à l'agreg pour y enseigner, et puis (en fait surtout) pour parler physique avec FX c'est évidemment toujours un plaisir !

Thomas, nous avons passé ensemble presque un an et demi pour écrire les « petits problèmes », je ne regrette vraiment pas que tu m'aies invité dans cette aventure, même si on a beaucoup hésité au début, au final, je suis plus que content de ce qu'on a fait ensemble, et des moments intenses passés à l'écrire ! Et donc en particulier merci à Robin et surtout François de nous avoir permis de faire ce projet ensemble, cela a été aussi un vrai plaisir de bosser avec vous. Thomas, je sais que tu as toujours essayé de relativiser le nombre de google-binouzes que tu me dois, mais je crois qu'on en est encore à quatre petit chenapan.

Livio, Anne, Alice, pour cette belle aventure qu'a été Paris-Montagne pour moi depuis 2007, et tout ce qu'on y a accompli, j'ai encore plein d'idées que j'espère on va monter ensemble ! Et puis tout le monde qui a participé à PM depuis : Maëlle, Sandrine, François, Edouard, David mon pti poulet et Sam, et même Vincent, et enfin les Science Ac' bien évidemment. Je ne peux pas oublier Manu qui m'a initié à la médiation, à qui je dois énormément, et j'espère que je vais continuer, ainsi qu'à toutes les personnes à Traces et aux Atomes Crochus avec qui j'ai pu collaborer, en tout cas bravo à Manu d'avoir su créer ces lieux d'échanges et de stimulation sans pareil, j'aurais aimé être plus présent ces deux dernières années. Un petit coucou à Fabrice et Edith que j'ai pu rencontrer grâce à ces divers projets, j'espère qu'on pourra enfin en monter un en commun d'ici quelques temps (et merci pour le passage à la TSR professeur Nimbus, c'était un bon moment !).

Ensuite vient le tour des proches, ce n'est pas parce que vous n'êtes pas en haut de la liste que je ne pense pas à vous, au contraire c'est vous qui avez été là tout au long de cet *éprouvant* processus, et depuis même beaucoup plus longtemps que ça en fait pour chacun d'entre vous : Christelle, que j'ai (re-)rencontré en début de thèse et qui a véritablement changé ma vie depuis... comment aurais-je pu faire ça sans toi à mes côtés ? Mes parents Pascale et Joël, qui sont géniaux en tous points (et l'adjectif est probablement trop faible), mon frère Etienne et sa femme Natha et le petit Eudes (j'ai mis quarante dollars en or sur ce prénom, alors me flanquez pas dans l'jus), et les couz' et les tontons Marchand. Et merci pour les relectures précieuses ! Romain « Tchitchou » Raulin, catcheur à ses heures, pour les moments Roland Emmerich et autres Dashiell Hammett ou Harry Dean Stanton ou Joss Whedon (quel beau mélange), mais pas que. Brice, François et Angeline pour la coloc de rêve de début de thèse. Brice, merci en particulier pour cette courte pause cinématographique fin août ! Tinou et Gwen pour m'avoir accueilli tant de fois chez vous depuis qu'on est à Paris, et en particulier Tinou, pour avoir participé à la l'archivage phonographique de nos pérégrinations en compagnie des plus belles eaux de vie de l'Europe de l'Est de la Sarthe. Yann, qui m'a appris à monter des projets au départ, et puis qu'on en a jamais fini de partager nos points de vue autour d'une Peter et d'un Glen. Et une pensée pour les Romanouchi (rip), parce que c'est aussi ça la famille à Saint-Jean de la Motte.

Pour finir, je ne voudrais pas oublier les auteurs qui m'ont accompagné depuis quatre ans et qui se foutent complètement que je les remercie mais ça ne m'empêche pas de le faire quand même : David Simon (respect), Chris Carter, Carlton Cuse et Damon Lindelof, Vince Gilligan, David Chase, Joss Whedon (trahison), Kurt Sutter, Shawn Ryan, Matthew Weiner, Alan Ball, J.J. Abrams, Chuck Lorre et Bill Prady, et j'en passe... Ensuite je dois un paquet d'heures de lectures *et de retards le matin* à Robert Jordan et Brandon Sanderson qui a fait un *damn good job* en prenant la suite (encore quelques mois d'attente, argl) et puis bien évidemment à George R. R. Martin (mais il y a certains rebondissements que je ne lui pardonne toujours pas), et puis un petit peu dernièrement à Robert Kirkman (je ne sais pas si je me suis vraiment détendu avec celui-là). Enfin, il y a Sid Meier, mais il m'a volé beaucoup trop d'heures (encore... un... tour...).

J'oubliais, je n'ai pas réussi à coller mes fameuses stats plus tôt, donc les voici, une bonne vieille palette à Doudouce serait mieux, mais je ne l'ai pas sous la main. Cette thèse représente : 121 303 mots, 184 figures, 711 lignes de préambule *commentées*, dont 53 \usepackage, et un paquet de redéfinitions du book.cls, aucun animal maltraité, un Makefile de 66 lignes pour une compilation en Xe<sub>La</sub>TeX en 192 secondes tout compris.

Et elle m'a bouffé mon été.

The end.

Antonin Marchand  
Paris, le 8 novembre 2011.



# Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires

**Résumé** Cette thèse met en évidence différents effets géométriques intervenant dans des phénomènes de mouillage. La première partie est dédiée à l'élaboration d'un modèle d'interactions dans le liquide permettant de déterminer, à partir de la géométrie de l'interface, la distribution des forces capillaires à l'échelle moléculaire. Nous proposons dans ce cadre une interprétation de la construction d'Young en tant qu'équilibre des forces dans un coin de liquide. Ce modèle est ensuite appliqué dans la deuxième partie à diverses situations mettant en jeu la capillarité aux échelles moléculaires. La tension de ligne est étudiée grâce à des simulations de dynamique moléculaire et une interprétation géométrique du phénomène est présentée. L'existence d'un film de prémouillage est prédite lors de la saturation du phénomène d'électromouillage. Ce modèle fait en outre ressortir une distribution des forces tout à fait particulière dans un solide au voisinage de la ligne de contact, dont les effets ne sont visibles que lorsque le substrat est déformable. Ainsi, une confirmation expérimentale de l'existence d'une pression de Laplace supplémentaire lorsqu'un solide est immergé est apportée. Nous étudions ensuite l'influence de la mouillabilité du liquide sur le fléchissement et le flambage d'une plaque élastique sous l'effet de cette distribution de forces capillaires. Pour finir, la transition de démouillage dynamique par entraînement d'air est examinée, et nous mettons en évidence le rôle crucial de la dissipation dans l'écoulement de l'air lorsque celui-ci est entraîné et confiné sous le liquide.

**Mots-clés** Capillarité, mouillage, théorie de la fonctionnelle de la densité, électromouillage, tension de ligne, élasticité, transition de mouillage dynamique

## Static and Dynamic Wetting: Geometrical Effects at Molecular Scales

**Abstract** This thesis highlights different geometric effects involved in wetting phenomena. The first part is dedicated to the development of a model of interactions in liquids to determine, from the geometry of the interface, the distribution of capillary forces at a molecular level. In this context we propose a new microscopic interpretation of Young's force balance that leads to the equilibrium contact angle in a corner of fluid. In the second part, this model is applied to phenomena as line tension, electrowetting and elastocapillary interactions — these all involve capillary forces at molecular scales. The effects of line tension are studied by molecular dynamics simulations of nanodrops, and we present a geometrical interpretation of the phenomenon. The existence of a pre-wetting film is predicted during the saturation of the phenomenon of electrowetting. The microscopic capillary model also shows a peculiar distribution of forces in the solid in the vicinity of the contact line, which can be observed when the substrate is deformable. In particular, the model predicts an additional Laplace pressure when a solid is immersed in a liquid — this is confirmed experimentally. We also study the influence of the wettability of liquids on the bending and buckling of an elastic plate under the influence of capillary forces. Finally, the dynamic transition of air entrainment is examined, and we highlight the crucial role of dissipation in the air flow when it is driven and confined by the liquid.

**Keywords** Capillarity, wetting, density functional theory, electrowetting, line tension, elasticity, dynamic wetting transition

## Sommaire – Contents

Introduction .....	15	Introduction .....	15
Première partie : Modélisation géométrique du mouillage		First part: Geometric modelization of wetting	
1 Forces capillaires .....	23	1 Capillary forces .....	23
2 La ligne triple .....	79	2 The triple line .....	79
Deuxième partie : Influences macroscopiques des échelles microscopiques		Second part: Macroscopic influences of microscopic scales	
3 Nanogouttes .....	139	3 Nanodroplets .....	139
4 Substrats élastiques .....	163	4 Elastic substrates .....	163
5 Entraînement d'air .....	233	5 Air entrainment .....	233
Conclusion .....	267	Conclusion .....	267
Annexes		Appendix	
A Méthode précise de mesure d'une tension de surface .....	275	A Precise method of surface tension measurement .....	275
B Données physico-chimiques .....	287	B Physico-chemical data .....	287
C Analyse d'image .....	289	C Image analysis .....	289
D Formulaire .....	299	D Math form .....	299
Résumés des articles .....	309	Abstracts of the articles .....	309
Bibliographie .....	313	References .....	313