



# Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique

Romain Lhermerout

## ► To cite this version:

Romain Lhermerout. Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris sciences et lettres, 2016. Français. NNT : 2016PSLEE041 . tel-01409236v3

**HAL Id: tel-01409236**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01409236v3>**

Submitted on 26 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à l'Ecole Normale Supérieure

Mouillage de surfaces désordonnées à l'échelle nanométrique

**Ecole doctorale n°564**

PHYSIQUE EN ILE-DE-FRANCE

**Spécialité** PHYSIQUE DES LIQUIDES

**Soutenue par Romain  
LHERMEROUT  
le 23 septembre 2016**

Dirigée par **Etienne ROLLEY  
& Kristina DAVITT**

## COMPOSITION DU JURY :

M. ANDREOTTI Bruno  
Université Paris Diderot - Paris 7, Invité

M. BONN Daniel  
University of Amsterdam, Président

Mme. CHARLAIX Elisabeth  
Université Grenoble Alpes, Rapporteur

Mme. DAVITT Kristina  
Université Paris Diderot - Paris 7,  
Codirecteur

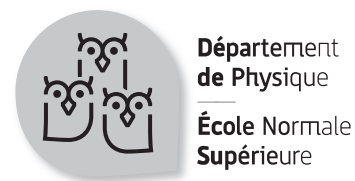
M. HERMINGHAUS Stephan  
Max Planck Institute for Dynamics and  
Self-Organization, Examineur

M. ONDARÇUHU Thierry  
CEMES CNRS, Rapporteur

M. ROLLEY Etienne  
Université Paris Diderot - Paris 7,  
Directeur







THÈSE DE DOCTORAT  
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

préparée au  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE

**Mouillage de surfaces désordonnées  
à l'échelle nanométrique**

présentée par

**Romain LHERMEROUT**

soutenue le 23 septembre 2016 devant le jury composé de :

Bruno ANDREOTTI	Invité
Daniel BONN	Président
Élisabeth CHARLAIX	Rapporteur
Kristina DAVITT	Codirecteur
Stephan HERMINGHAUS	Examineur
Thierry ONDARÇUHU	Rapporteur
Étienne ROLLEY	Directeur





# Remerciements

Tout d'abord merci à tous les membres du jury d'avoir accepté d'assister à ma soutenance. Merci particulièrement à Elisabeth Charlaix et Thierry Ondarçuhu d'avoir été les rapporteurs de ma thèse, qui plus est pendant les vacances d'été. Merci également à Daniel Bonn et Stephan Herminghaus d'avoir endossé les rôles d'examineurs, doublé de président du jury pour Daniel Bonn.

Quoi de plus à propos que de terminer cette thèse portant sur le mouillage une année de crue de la Seine ? L'aventure a en fait commencé il y a trois ans et demi, lorsque j'ai débuté mon stage de M2 au laboratoire. Pendant tout ce temps j'ai eu la chance d'être dirigé de main de maître par Kristina Davitt et Etienne Rolley, qui ont su allier un mélange subtil d'encadrement et d'autonomie. Kristina, merci pour ta disponibilité, pour nos moult discussions, pour ton humilité scientifique, pour m'avoir donné les clefs de la manip et pour m'avoir laissé la liberté d'orienter le déroulement de ma thèse. Dans un autre domaine, merci pour le sirop d'érable, les cookies, les gâteaux aux carottes (avec des noix évidemment), le saumon, etc. Promis, je te ramène du pudding d'outre-Manche dès que je repasse au labo ! Etienne, merci pour tes mini-cours de thermodynamique (ah le potentiel chimique, voilà une grandeur bien agréable à manipuler !), pour avoir fait profiter de ton répertoire bibliographique, et surtout pour m'avoir transmis le goût, que dis-je, le virus de l'instrumentation "hyper-chiadée" permettant de répondre à une question fondamentale précise. Je regrette de ne pas avoir pu goûter aux manips sous vides, pour lesquelles l'assemblage de "plomberie" et l'utilisation de stations de pompage conduisent inéluctablement à se couvrir les mains de graisse ! De façon générale, merci pour ta grande expérience (non non ce n'est pas pour être désobligeant), et pour nos échanges passionnés sur les instruments de musique. Peut-être aurons-nous l'occasion un jour de jouer dans le même orchestre ?

Mais cette thèse n'aurait pas été la même sans notre collaboration très productive avec Bruno Andreotti et Hugo Perrin. C'est une expérience qui m'a enseigné au combien il est profitable de collaborer, qui plus est lorsqu'on a des points de vue croisés et des compétences complémentaires. Je crois que l'imminente fusion des équipes atteste par elle-même du succès de cette démarche. Bruno, merci de m'avoir montré un autre aspect de la recherche scientifique, alliant concepts théoriques et outils numériques. Ce fut un plaisir de profiter de ta syntaxe bien personnelle ("Il faut nettoyer cette question au bulldozer !") et de ta notion très optimiste du temps (la "manip d'août" a quand même duré deux ans, et la "bonne après-midi de calcul" trois semaines... (oui, j'aime les parenthèses, avec, en plus, de la ponctuation à l'intérieur -n'en déplaie aux puristes- !)). Hugo, mon "siamois de thèse", ce bout de chemin passé ensemble fut ma foi fort sympathique. Merci pour nos discussions en tous genres, souvent endiablées (promis on ne parle pas politique !), et bon courage pour ta dernière année !

Merci à Eugene Choi d'avoir pris, avec brio, le relais pour la manip. Merci également à nos autres collaborateurs, et aux personnes qui nous ont aidées à un moment donné : Frédéric Restagno, Yvette Tran, Emilie Verneuil, Joshua McGraw. Merci à Annie Grossman pour m'avoir permis de manipuler de l'acide fluorhydrique (désolé, les mesures associées à ces tests n'apparaissent pas dans la thèse), et merci pour ta gentillesse. Merci à Sébastien Moulinet d'avoir pris la lourde responsabilité d'être mon parrain de thèse auprès de l'école doctorale qui a du PIF. Merci à Sébastien Balibar et à Claude Guthmann de l'équipe "Mouillage et Nucléation", et à

Eric Perez du LPS pour leur accueil. Merci aux équipes de Mokhtar Adda-Bedia et de Frédéric Pincet pour m'avoir hébergé lorsque les travaux du département ont nécessité de déménager la manip. Merci à José Palomo et Michael Rosticher pour leur aide indispensable en salle blanche. Merci à l'atelier de Mécanique du LPS d'avoir usiné des superbes pièces pour la manip : José da Silva Quintas, Carlos Goncalves & Eric Nicolau. Merci au service technique du département de Physique de l'ENS pour nous avoir sorti de pas mal de casse-têtes lorsqu'il a fallu faire du gros oeuvre autour de la manip : Didier Courtiade, Catherine Gripe, Célia Ruschinzik & Alain Charlatte. Merci au service administratifs du LPS, et en particulier à Marie-Christine Gefflot, Benoit Paulet dit "le Créateur" & Annie Ribaudeau. Merci à Nabil Garroum pour les posters. Merci à Stephan Fauve et Jean-François Allemand pour m'avoir soutenu pour obtenir l'encadrement de projets expérimentaux, et merci à Christophe Gissinger pour sa bonne humeur dans leur organisation.

Dans un autre registre, merci aux copains du labo, avec qui j'ai notamment partagé nombre de repas succulents au pot, menus "nounouilles", crêpes, burritos et autres "golosinages" : Fabien Souris, Alexandre Cameron, Nariaki Sakaï, Samuel Poincloux, Théo Jules. Merci aussi aux copains d'ailleurs : Tom Kristensen et Elisa Rebolini mes camarades cyclistes ; Marie Chupeau, Grégoire Binois, Fred Hamon, Edin Selmanovic, Pierre Cagna Perazzo et Joël Lasry de l'orchestre Impromptu ; Frédéric Gozlan mon prof de trombone ; Michèle Goire. Merci aux fidèles amis de prépa : Benjamin Choteau, Benoît Tricoteaux, Clémentine Mouton, Guillaume Houchard, Mathilde Poret, Matthieu Gorson-Tanguy, Raphaël Baucry & Romain Dubray.

Évidemment merci à toute ma famille (qui se reconnaîtra !), notamment pour s'être intéressée à mon travail, et m'avoir délivré en guise d'apothéose une plaque de docteur expert en "Gouttologie". Pour terminer, Ingrid, merci pour ton soutien et pour cette vie partagée.

Cette section ne saurait s'achever sans un point statistique. En effet, cette thèse représente pas moins de 3 déménagements de la manip, 172 versions diverses de programmes Labview faits maison, 154 surfaces produites, 181 nuits de mesures et autant de jours d'analyse. Dans ce manuscrit, certains mots sont inévitablement répétés : 720 "contact", 597 "angle", 581 "défaut", 443 "surface", 413 "dynamique", 357 "ligne", 273 "liquide", 242 "échelle", 239 "vitesse", 202 "mouillage", 170 "microscopique", 160 "polymère", 129 "nanométrique", 126 "équilibre", 122 "activation", 120 "visqueux", 117 "macroscopique", 94 "brosse", 87 "solide", 84 "hystérésis", 71 "élastique", 70 "thermique", 61 "écoulement", 53 "vapeur" & 50 "lubrification".

# Résumé

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide sur la surface d'un solide. Phénomène omniprésent dans la vie quotidienne, sa maîtrise est un enjeu industriel majeur : refroidissement de réacteurs, microélectronique, nanofluidique... Bien qu'étudié depuis près de deux siècles, le problème de la ligne de contact échappe pourtant à la compréhension quantitative. La difficulté principale est que la physique de l'angle de contact fait intervenir un grand nombre d'échelles d'espace et de temps. D'une part, l'écoulement hydrodynamique dans le coin liquide est singulier à la ligne de contact et chaque décade d'échelle contribue de façon égale à la dissipation visqueuse, de l'échelle macroscopique, typiquement millimétrique, à l'échelle moléculaire, typiquement nanométrique. D'autre part, les surfaces réelles sont rugueuses et hétérogènes chimiquement, et lorsque la ligne est laissée au repos elle est piégée par ce désordre de surface et relaxe très lentement vers l'équilibre, sans jamais l'atteindre aux échelles de temps accessibles. Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact.

Durant cette thèse, nous avons d'abord développé un dispositif expérimental permettant de mesurer la dynamique de l'angle de contact avec une précision record de  $0,01^\circ$  sur 7 décades de vitesses de la ligne triple, gamme jamais atteinte auparavant. Pour la première fois, la résolution numérique des équations de lubrification a permis de déduire l'angle de contact à l'échelle microscopique de ces mesures macroscopiques, découplant donc le problème hydrodynamique multi-échelles de la physique de la ligne de contact à petite échelle. Avec ces outils, nous avons montré qu'une pseudo-brosse –une couche nanométrique de polymères– peut complètement piloter la dynamique, en produisant des hystérésis les plus faibles jamais mesurées ( $< 0,07^\circ$  !) et des surdissipations massives provenant de la nature visco-élastique de la couche. Cette étude ouvre la voie à la nano-rhéologie, permettant de sonder la dynamique extrêmement rapide ( $\sim 100$  ns) de polymères confinés à l'échelle nanométrique. Grâce à un travail collaboratif fructueux, nous avons ensuite développé un modèle permettant de décrire quantitativement et de façon unifiée la dissipation hydrodynamique, l'hystérésis et l'activation thermique. Enfin, beaucoup d'efforts ont été fournis pour la fabrication de surfaces aux défauts nanométriques contrôlés en taille, forme et concentration. La dynamique s'est révélée insensible à cette échelle de désordre, la présence des défauts n'affectant que l'hystérésis. Ces résultats ont été interprétés semi-quantitativement avec des lois d'échelle, et la caractérisation complète des défauts devrait permettre à terme de développer de nouveaux modèles, qui décrivent quantitativement la relation entre les propriétés microscopiques de la surface et la dynamique de mouillage à l'échelle macroscopique.

**Mots-clés** – Mouillage, hystérésis, activation thermique, hydrodynamique, désordre, brosse de polymères.



# Abstract

Wetting is the study of the spreading of a liquid on a solid surface. This phenomenon is ubiquitous in everyday life, and its control has major industrial implications, from the cooling of reactors to microelectronics and nanofluidics. Despite having been studied for over two centuries, a quantitative understanding is still lacking. A principal difficulty is that the physics of the contact angle involves a wide range of length and time scales. On one hand, the hydrodynamic flow in a liquid wedge is singular at the contact line and each decade of length scale contributes equally to the viscous dissipation, from the macroscopic scale, typically millimeters, to the molecular scale, typically nanometers. On the other hand, real surfaces are rough and chemically heterogeneous, and when left at rest the line is pinned by this disorder on the surface, and relaxes very slowly towards an equilibrium, that is never reached in accessible time scales. This phenomenon is called contact angle hysteresis.

During this thesis, we first developed an experimental set-up to measure contact angle dynamics with a record precision of  $0.01^\circ$  over 7 decades of velocity of the triple line, a range never before attained. For the first time, numerically solving the lubrication equations has allowed us to deduce the contact angle at the microscopic scale from these macroscopic measurements, and thus enabled the multi-scale hydrodynamic problem to be disentangled from the physics of the contact line at small scales. With these tools we have shown that the dynamics can be completely piloted by a pseudo-brush –a nanometric layer of polymers–, producing the lowest ever reported hysteresis ( $< 0.07^\circ$ !) and giving rise to a huge source of dissipation originating from the viscoelasticity of the coating. This study points the way towards nano-rheology, to probe extremely fast dynamics ( $\sim 100$  ns) of polymers confined at the nano-scale. Thanks to a fruitful collaborative work, we then developed a model that provides a single quantitative framework to account for hydrodynamic dissipation, hysteresis and thermal activation. Finally, a great deal of effort has been made to produce nano-defects whose size, shape and density are controlled. The dynamics appears to be insensitive to this scale of disorder, and the presence of defects is observed to only modify the hysteresis. These results have been interpreted semi-quantitatively with scaling laws, and we expect that the complete characterization of the defects should eventually allow the development of new models to quantitatively describe the relation between the microscopic features of the surface and the dynamics of wetting at the macroscopic scale.

**Keywords** – Wetting, hysteresis, thermal activation, hydrodynamics, disorder, polymer brush.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Résumé - Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Table des matières</b>	<b>12</b>
<b>0 Introduction</b>	<b>13</b>
0.1 Quel angle de contact ? . . . . .	13
0.2 Problématiques . . . . .	17
0.3 Structure du manuscrit . . . . .	20
<b>1 Méthode d'investigation de la dynamique de mouillage</b>	<b>23</b>
1.1 Une mesure délicate . . . . .	24
1.2 Montage expérimental . . . . .	25
1.3 Protocoles de mesure et de pré-analyse . . . . .	31
1.4 Déduction de l'angle de contact . . . . .	33
1.5 Performances . . . . .	37
<b>2 Une couche nanométrique de polymères peut piloter toute la dynamique</b>	<b>41</b>
2.1 Système d'étude . . . . .	42
2.2 Phénoménologie : hystérésis minimale & sur-dissipation . . . . .	44
2.3 Effet de la taille du PDMS adsorbé . . . . .	46
2.4 Modèle de dissipation visco-élastique . . . . .	49
2.5 Effet du liquide de mouillage . . . . .	55
2.6 Validité de la méthode de détermination de l'angle microscopique . . . . .	59
<b>3 Les défauts nanométriques influent sur l'écoulement à toutes les échelles</b>	<b>65</b>
3.1 Contexte . . . . .	66
3.2 Un modèle unifié pour le mouvement de la ligne de contact . . . . .	67
3.3 Phénoménologie - Les défauts faibles produisent de l'hystérésis . . . . .	70
3.4 Validation expérimentale - Quelle hystérésis mesure t-on ? . . . . .	78
3.5 Prolongements . . . . .	80
<b>4 Ajout contrôlé de défauts topographiques à l'échelle nanométrique</b>	<b>83</b>
4.1 De la nécessité de surfaces modèles . . . . .	84
4.2 Méthode de fabrication . . . . .	84
4.3 Rappels sur le modèle de Joanny et de Gennes . . . . .	90
4.4 Impact des défauts sur la dynamique . . . . .	94
4.5 Influence sur la mouillabilité . . . . .	98
4.6 Les défauts se comportent de façon indépendante . . . . .	100
4.7 Variation continue de l'énergie de piégeage . . . . .	103
4.8 Et maintenant ? . . . . .	106



<b>5</b>	<b>Quid des systèmes de mouillage usuels ?</b>	<b>109</b>
5.1	Motivations . . . . .	110
5.2	La dissipation visqueuse dans le coin liquide peut-elle masquer les autres sources de dissipation ? . . . . .	111
5.3	Monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d'or : qui pilote la dynamique ?	115
5.4	Monocouches auto-assemblées de silanes : effet de la longueur de chaîne . . . . .	119
<b>6</b>	<b>Bilan et perspectives</b>	<b>125</b>
<b>Annexes</b>		<b>129</b>
A	Photographies supplémentaires du dispositif expérimental . . . . .	129
B	Données physico-chimiques . . . . .	131
C	Ascension capillaire statique en géométrie oblique . . . . .	132
D	Lubrification étendue en géométrie oblique . . . . .	134
E	Dissipation visqueuse : influence de l'angle d'équilibre . . . . .	137
F	Reproduction des articles . . . . .	139
F.1	Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales ( <i>Phys. Rev. Lett.</i> ) [1] . . . . .	139
F.2	Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales ( <i>Phys. Rev. Lett.</i> ) - Compléments . . . . .	144
F.3	A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers ( <i>Nat. Commun.</i> ) [2] . . . . .	147
F.4	A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers ( <i>Nat. Commun.</i> ) - Compléments . . . . .	153
<b>Bibliographie</b>		<b>161</b>

# Chapitre 0

## Introduction

[↑ Table des matières](#)

---

<a href="#">0.1</a>	<a href="#">Quel angle de contact ?</a>	<a href="#">13</a>
<a href="#">0.2</a>	<a href="#">Problématiques</a>	<a href="#">17</a>
<a href="#">0.3</a>	<a href="#">Structure du manuscrit</a>	<a href="#">20</a>

---

### 0.1 Quel angle de contact ?



FIGURE 0.1 – Photographie de gouttes de pluie accrochées sur une paroi vitrée verticale.

**Le mouillage au quotidien.** – Qui ne s’est jamais surpris à contempler le curieux ballet des gouttes de pluie sur une vitre, comme une fenêtre ou un pare-brise de voiture (Figure 0.1) ? Au premier abord, les gouttes de pluie sont à peu près toutes de même taille et paraissent rondes, mais à y regarder de plus près elles sont déformées de façon unique au contact du verre. La plupart des gouttes semblent défier la gravité, car elles restent étonnamment immobiles, comme accrochées à la paroi verticale. Les gouttes les plus grosses, au contraire, dévalent la pente, fusionnent avec les gouttes rencontrées et parfois déposent de nouvelles gouttelettes dans leurs sillages.

L’objet de cette thèse est d’étudier ces phénomènes dits de mouillage. Nous allons montrer dans cette introduction comment on peut modéliser ces phénomènes complexes de mouillage

pour en extraire les aspects physiques les plus fondamentaux. Cette partie n'a pas pour but de reposer les bases théoriques du mouillage, mais simplement de rappeler et de questionner les ingrédients essentiels à sa compréhension.

**L'équilibre thermodynamique.** – Formellement, le mouillage est l'étude de la mise en contact de trois phases, généralement solide, liquide et vapeur. Lorsque ces phases continues coexistent à l'équilibre thermodynamique, macroscopiquement on peut les délimiter par des interfaces d'épaisseurs nulles. À chaque interface on attribue une tension de surface  $\gamma_{ij}$ , grandeur d'excès qui correspond au coût énergétique lié à l'existence de cette interface. Il est alors commun de représenter schématiquement le système suivant la Figure 0.2, où un coin de liquide est posé sur la surface solide, faisant apparaître une ligne de contact ainsi qu'un angle de contact  $\theta_{eq}$ . Par minimisation de la somme des trois énergies interfaciales du système vis-à-vis de la position de la ligne de contact, on obtient la célèbre loi d'Young, qui donne l'angle de contact à l'équilibre thermodynamique en fonction des tensions de surface en jeu :

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1)$$

où  $\gamma = \gamma_{LV}$  [3, 4]. Nous nous restreignons dans cette thèse au cas du mouillage partiel, pour lequel l'angle de contact d'équilibre est non nul et différent de  $180^\circ$ .

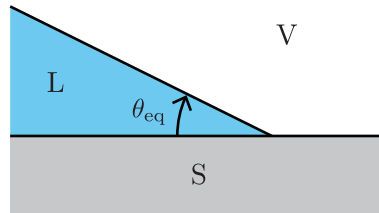


FIGURE 0.2 – Représentation schématique d'un coin liquide (L), entouré par une phase vapeur (V) et mouillant une surface solide (S) avec un angle de contact  $\theta_{eq}$  à l'équilibre thermodynamique.

**En pratique.** – Pour un système réel, telle une goutte d'eau posée sur une vitre, la définition de l'angle de contact est bien plus délicate, pour une multitude de raisons.

- (i) À l'équilibre l'interface liquide/vapeur est rarement plane. Au contraire son profil statique peut avoir une forme complexe (calotte sphérique, ménisque, pont capillaire, ...), déterminée par la géométrie et par exemple par un équilibre entre capillarité et gravité. Dans ce cadre, la tangente de l'angle de contact est la valeur limite de la pente de l'interface prise à la ligne de contact.
- (ii) Toutes ces conceptions continues avec des interfaces abruptes ne sont valables qu'aux échelles supramoléculaires. En fait, l'échelle de définition de l'angle de contact peut être encore plus restreinte, si l'énergie libre totale comporte des termes supplémentaires spécifiques à certains systèmes : pression de disjonction due aux forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, ou élasticité du substrat par exemple. Dans ce cas, la relation (0.2) n'est plus valable en dessous d'une échelle mésoscopique où il est nécessaire de prendre en compte les contributions supplémentaires à l'énergie. Cette échelle est respectivement la taille moléculaire  $a$ , la longueur de Debye  $\lambda_D$  ou la longueur élasto-capillaire  $\gamma/E$  où  $E$  est le module d'Young du solide. [5].
- (iii) Même lorsque la surface du solide semble parfaitement homogène à l'échelle macroscopique, la plupart des surfaces réelles sont hétérogènes chimiquement et rugueuses à plus petite(s) échelle(s). Ces défauts, chimiques ou topographiques, sont susceptibles d'accrocher la ligne

de contact en la déformant localement. Le système peut alors être vu comme une interface élastique dans un milieu désordonné, pour lequel il existe une conformation la plus stable, où l'énergie atteint son minimum absolu. L'angle d'équilibre correspond donc à une moyenne le long de cette ligne de contact particulière.

Mais il existe également de nombreux états correspondant à des minima locaux d'énergie, dans lesquels le système peut rester piégé de façon métastable. Ceci conduit à l'émergence d'un angle d'avancée (resp. recul) lorsque la ligne de contact avance (resp. recule) quasi-statiquement sur la surface, sautant d'un état métastable à un autre lorsque la barrière d'énergie à franchir s'annule (à la spinodale). La différence d'angle de contact lorsqu'on inverse la direction du mouvement est appelée hystérésis de l'angle de contact [6].

- (iv) À température ambiante, le franchissement des barrières énergétiques est susceptible de se faire avant la spinodale à cause des fluctuations thermiques du système. Expérimentalement, une ligne de contact laissée au repos hors équilibre n'est de ce fait jamais strictement statique, mais relaxe très lentement vers l'équilibre, et l'angle de contact mesuré est toujours une grandeur dynamique [7].
- (v) Le mouvement d'une ligne de contact s'accompagne du déplacement du liquide délimité par cette ligne. Or, la dissipation visqueuse dans l'ensemble de la phase liquide en mouvement implique une déformation de l'interface liquide/vapeur, ce qui contribue également à écarter l'angle de contact de sa valeur d'équilibre. Comme la contrainte de cisaillement est inversement proportionnelle à la profondeur de liquide, l'angle de l'interface dépend de l'échelle d'observation considérée. À l'échelle macroscopique  $l_M$ , l'amplitude du cisaillement est faible, si bien que le profil de l'interface est asymptotiquement statique et on peut définir un angle de contact macroscopique  $\theta_M$ . Mais l'angle d'intérêt est celui qui joue le rôle de condition limite à l'écoulement global, c'est-à-dire l'angle microscopique  $\theta_\mu$  dont la tangente est la pente de l'interface à l'échelle microscopique  $l_\mu$ . Cette taille microscopique dépend du processus microscopique envisagé pour régulariser la divergence de la dissipation visqueuse à la ligne de contact (glissement à la surface du solide, film précurseur, interface diffuse, ...) [5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Aux échelles intermédiaires, les effets visqueux sont équilibrés par les effets capillaires qui demeurent dominants dans la plupart des cas, si bien que la pente de l'interface varie lentement en suivant approximativement l'équation de Cox-Voïnov :

$$\theta_M^3 = \theta_\mu^3 + 9 \ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) Ca \quad (2)$$

où le nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$  est la vitesse  $V$  de la ligne de contact adimensionnée par la viscosité dynamique du liquide  $\eta$  et la tension de surface liquide/vapeur  $\gamma$  [13, 14, 15]. Dans l'ensemble de ce manuscrit, la vitesse  $V$  et le nombre capillaire  $Ca$  seront par convention pris positifs lorsque la ligne de contact avance sur la surface solide. Cette variation logarithmique de l'angle de contact avec l'échelle d'observation indique que chaque décade d'échelle de l'écoulement contribue de façon égale à la dissipation visqueuse.

**Synthèse.** – On peut regrouper l'ensemble des facteurs régissant la dynamique de l'angle de contact au sein d'une vision phénoménologique unifiée, qu'on représente dans un schéma force/vitesse (Figure 0.3) [7, 16, 17, 18, 19]. La vitesse adimensionnée est le nombre capillaire  $Ca$ , tandis que la force adimensionnée provient de l'écart de l'angle macroscopique à sa valeur d'équilibre donnée par la loi d'Young :  $\cos \theta_{eq} - \cos \theta_M$ . Comme la dynamique peut être très lente avec des relaxations logarithmiques, on la représente en utilisant des repères linéaire et semi-logarithmique.

- À température nulle, la ligne de contact ne bouge pas tant qu'elle est piégée par les défauts de la surface, c'est-à-dire tant que la force reste dans la zone d'hystérésis (zone grisée).

- Au-delà du seuil de dépiégeage, la ligne peut se déplacer et le système est dans un régime qualifié de critique, car des comportements universels sont supposés émerger à la transition de dépiégeage (courbe verte).
- Aux hautes vitesses, le système tend vers un régime visqueux où domine la dissipation visqueuse dans le liquide mis en mouvement lorsque la ligne de contact bouge, donnée par l'équation (2), et approximée dans cette figure par une loi linéaire. C'est la dynamique qu'on obtiendrait sur un substrat parfaitement homogène (courbe bleue).
- À température ambiante, il n'y a pas de transition de dépiégeage abrupte, mais à la place un régime d'activation thermique à faibles vitesses. À vitesse très faible, on doit retrouver la dynamique linéaire proche de l'équilibre thermodynamique, tandis qu'à vitesses intermédiaires la dynamique suit une loi d'Arrhénius où la force varie logarithmiquement avec la vitesse (courbe rouge).

Cette vision phénoménologique n'est pour l'instant pas décrite dans le cadre d'un modèle unifié, et il s'agit plutôt d'un cadre de pensée. En outre, c'est une proposition qui n'est pas figée. Par exemple, on pourrait ajouter d'autres sources de dissipation selon la nature du système : solide visco-élastique, électromouillage, solvation/gonflement du substrat, réaction chimique, ...

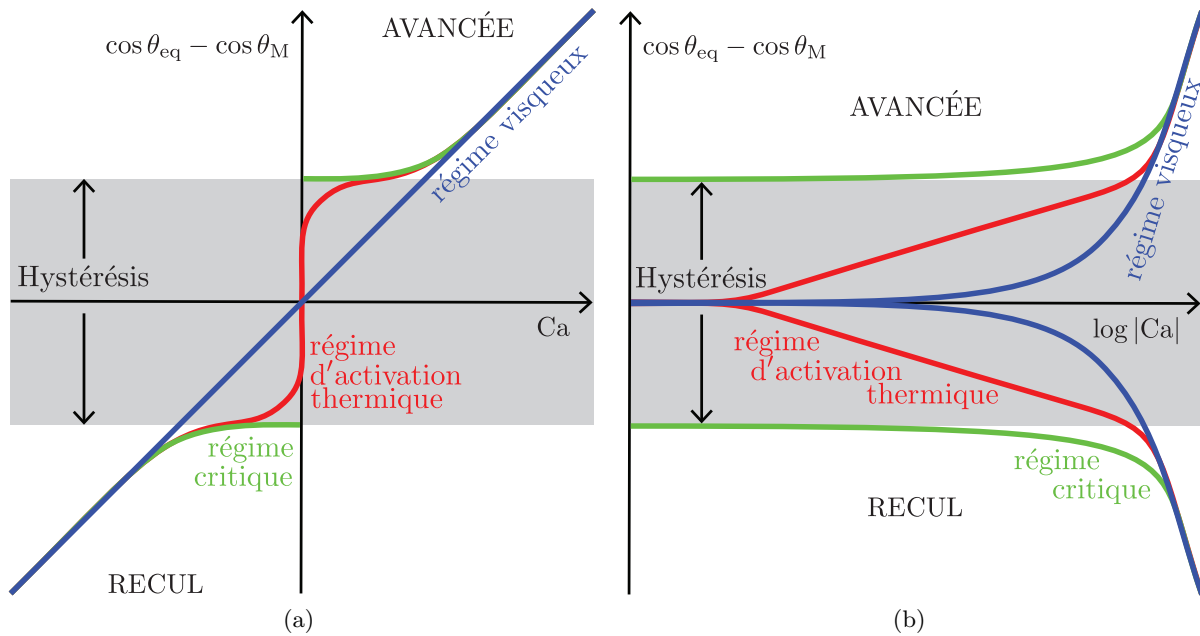


FIGURE 0.3 – Diagramme force-vitesse de la phénoménologie de la dynamique de l'angle de contact macroscopique, en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b).

**Intérêts de l'étude.** – Ainsi, la physique de la dynamique de l'angle de contact est extrêmement riche, avec différentes contributions à la dissipation qu'il faut identifier, isoler, caractériser et modéliser.

Ces phénomènes peuvent être déterminants dans de nombreuses situations industrielles, à grandes échelles –extraction du pétrole, dépôt de pesticides, drainage des autoroutes, refroidissement de réacteurs– ou petites échelles –surfaces auto-nettoyantes, impression jet d'encre, dépôt de couches minces pour la fabrication de cellules photovoltaïques, micro/nanofluidique–. Des comportements originaux, concernant par exemple la mobilité des gouttes, peuvent être obtenus en faisant appel à des systèmes de mouillage particuliers, aux propriétés spécifiques : superhydrophobie, hystérésis faible, freinage visco-élastique, sensibilité aux champs électrique/ champs magnétiques / gradients de pression / gradients de température, fluides complexes voire réactifs, ... [20, 21, 22, 23].

D'un point de vue plus fondamental, la phénoménologie proposée dans le paragraphe précédent comporte les ingrédients minimaux présents dans tous les systèmes de mouillage. La physique de la ligne de contact se déplaçant sur une surface solide hétérogène en subissant une freinage visqueux est donc analogue à celle de systèmes issus d'autres domaines de la physique, qui peuvent être décrit par le mouvement d'une interface élastique dans un milieu désordonné subissant une force de friction : propagation de front d'imbibition en milieu poreux [24], de paroi de domaine dans un matériau ferromagnétique [25, 26], de réseaux de tourbillons au sein d'un supraconducteur de type II [7, 27]. On s'attend à ce que ces systèmes présentent au dépiégeage un comportement critique universel, dépendant uniquement de la dimensionnalité du système et du type de force élastique.

## 0.2 Problématiques

**Difficultés expérimentales.** – L'étude expérimentale de la dynamique de l'angle de contact pose des difficultés, très bien posées par Hayes et coll. en 1993 [28]. En effet, pour pouvoir mesurer les différents régimes de dynamique et les corréler quantitativement aux propriétés microscopiques de la surface, il faut être capable de :

- mesurer avec précision un angle de contact bien défini, entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ,
- créer un mouvement relatif liquide/solide sur une large gamme de vitesse,
- disposer de façon reproductible d'une surface solide, stable chimiquement et bien caractérisée voire contrôlée (défauts microscopiques, rhéologie si le substrat est mou,...),
- utiliser des liquides stables chimiquement (notamment vis-à-vis de la surface solide), les plus simples possibles (purs, newtoniens, ...) et caractérisés, tout en limitant leur évaporation (facteur qui complique la description théorique).

Dans toute la suite de la thèse, les systèmes de mouillage seront précisés en utilisant la notation {solide ; liquide}.

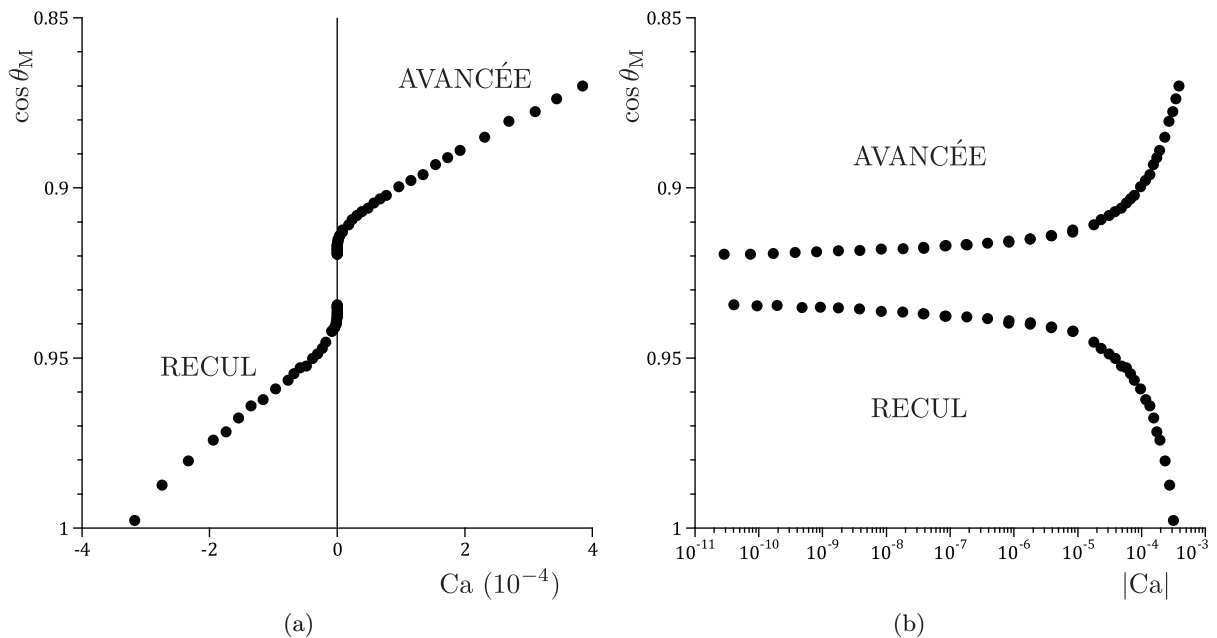


FIGURE 0.4 – Exemple de mesure expérimentale de dynamique de mouillage, en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). Le système de mouillage {dodecyltrichlorosilane (DTS) ; décane} utilisé est décrit dans la partie 5.4.



**Questionnements.** – Généralement, c’est la dynamique de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$  qui est mesurée expérimentalement. Typiquement, la dynamique obtenue a une allure proche de celle présentée en Figure 0.4, correspondant au mouillage d’un wafer de silicium recouvert de dodecyltrichlorosilane (DTS) par du décane (système décrit dans la partie 5.4). Il faut préciser que la dynamique montrée ici a été mesurée au cours de cette thèse, mais que les dynamiques que l’on trouve habituellement dans la littérature sont souvent beaucoup plus bruitées et que les gammes de vitesses sondées sont bien plus restreintes.

Qualitativement, l’allure obtenue est compatible avec la phénoménologie présentée en Figure 0.3. On distingue deux branches d’avancée/recul, séparées par une hystérésis. Aux hautes vitesses la dynamique est linéaire, tandis qu’aux basses vitesses la force varie logarithmiquement. Mais, au stade de compréhension du mouillage au début de cette thèse, de nombreuses questions se posent pour interpréter théoriquement et de façon quantitative les dynamiques mesurées. On peut les classer dans quatre catégories.

1. Les questions à propos du statut des quantités mesurées.
  - (a) Dans toutes les études précédentes, c’est l’angle macroscopique  $\theta_M$  qui est mesuré expérimentalement. Or, l’angle microscopique  $\theta_\mu$  est une quantité plus légitime pour étudier ce qu’il se passe à l’échelle des défauts, puisqu’il permet de s’affranchir de la déformation visqueuse de l’interface liquide/vapeur entre les échelles microscopiques et macroscopiques. *Comment peut-on mesurer cet angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  ?*
  - (b) De nombreuses études ignorent le caractère dynamique du mouillage, car elles souhaitent discuter de la valeur de l’angle d’équilibre  $\theta_{eq}$ , par exemple vis-à-vis de la physico-chimie du système de mouillage {solide ; liquide}. Or, expérimentalement les surfaces réelles sont imparfaites, il y a donc toujours une hystérésis de l’angle de contact, qui fournit seulement un encadrement pour la valeur de  $\theta_{eq}$ . Certaines études affirment qu’on peut placer le système dans son état d’équilibre absolu par une vibration mécanique du solide [29, 30]. *Peut-on accéder à la valeur d’équilibre  $\theta_{eq}$  ?*
  - (c) Dans la plupart des études, l’hystérésis est obtenue en mesurant des “angles statiques d’avancée” et de recul lorsque le système semble à l’équilibre à l’échelle de résolution du dispositif expérimental. Or, il a été montré que l’état quasi-statique n’est jamais atteint puisqu’on observe une relaxation très lente de l’angle d’équilibre [28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. Si on admet qu’il s’agit d’un régime d’activation thermique, l’hystérésis quasi-statique n’est définie de façon univoque qu’à température nulle. *Comment extraire une hystérésis pertinente à partir de la dynamique mesurée à température ambiante ?*
2. Les questions sur la nature des différents régimes dynamiques observés.
  - (a) Le comportement logarithmique aux basses vitesses est communément attribué à un phénomène d’activation thermique [34, 35, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Or, à notre connaissance une seule expérience avec un système cryogénique a montré que cette dynamique est thermiquement activée, en changeant significativement la température [34]. *De façon générale, le comportement logarithmique aux basses vitesses est-il nécessairement la signature d’un processus d’activation thermique ?*
  - (b) La dissipation visqueuse dans l’écoulement –induisant une déformation de l’interface liquide/vapeur– est aujourd’hui prédite théoriquement de façon quantitative [49, 50, 51, 52, 53, 54], même si la méthode de régularisation de la divergence visqueuse à la ligne de contact est toujours débattue (glissement à la surface du solide, film précurseur, interface diffuse, ...) [5, 7, 8, 13]. Pourtant, l’ajustement des données aux hautes vitesses induit bien souvent un nombre déraisonnablement grand d’échelles de longueurs dans l’écoulement [28, 32, 37, 55, 56, 57, 58, 59], invalidant de façon apparente l’hydrodynamique. *La dynamique hautes vitesses est-elle correctement décrite par l’hydrodynamique ? En particulier, quel processus microscopique faut-il invoquer*

*pour régulariser la divergence de la dissipation visqueuse au voisinage de la ligne de contact ?*

3. Les questions concernant le lien entre les défauts de la surface et la dynamique observée.
  - (a) Il existe quelques études qui étudient la dépendance de l'hystérésis avec les propriétés des défauts de la surface (taille, densité, forme, ...) [60, 61, 62, 63, 64]. Ces résultats suggèrent l'importance des effets collectifs lors du piégeage de la ligne par les défauts. Mais souvent, les comparaisons avec les théories existantes se limitent à des lois d'échelle, et l'effet de la forme du défaut est peu étudié. *Comment l'hystérésis dépend quantitativement des propriétés des défauts de surface ? Sous quelles conditions un défaut contribue à l'hystérésis ? Comment traiter les effets collectifs ?*
  - (b) Pour interpréter le régime d'activation thermique aux basses vitesses, il est souvent supposé que le phénomène activé est le piégeage de la ligne sur les défauts de la surface [34, 35, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 65]. Or, aucune expérience n'est pourtant parvenue à établir le lien entre le régime logarithmique aux basses vitesses et les caractéristiques microscopiques des défauts de la surface. *Peut-on exclure les paysages énergétiques autres que celui généré par les imperfections de surface, tels les effets d'adsorption ou de solvation aux échelles moléculaires voire macromoléculaires ?*
  - (c) Plaçons nous dans l'hypothèse où le piégeage de la ligne de contact sur les défauts de la surface est le phénomène activé responsable des lentes relaxations logarithmiques. Les observations expérimentales suggèrent que le régime aux basses vitesses dépend peu des détails de la surface. *Comment la dynamique basse vitesse dépend quantitativement des propriétés des défauts ? Sous quelles conditions un défaut contribue à l'activation thermique ?*
4. Les questions liées à la possibilité de décrire de façon unifiée l'effet des défauts et l'hydrodynamique.
  - (a) Il est avéré que l'hystérésis est liée à l'accrochage de la ligne sur les défauts de cette surface. Il a été suggéré que le régime d'activation thermique corresponde au dépiégeage activé de la ligne sur ces mêmes défauts [34, 35, 44, 45, 65]. Or, contrairement à l'hystérésis, les observations expérimentales suggèrent que le régime aux basses vitesses dépend peu des détails de la surface. *Est-ce que ce sont les mêmes défauts qui déterminent à la fois l'hystérésis et le régime basses vitesses ?*
  - (b) L'hydrodynamique ne fournit que la modification de l'angle de contact avec l'échelle d'observation. Bien souvent, on teste la loi de Cox-Voinov (2) [14, 15] en se limitant aux hautes vitesses car les phénomènes d'hystérésis et d'activation thermique ne sont pas pris en compte. Réciproquement, les modèles d'hystérésis et d'activation thermique ignorent souvent les détails du problème hydrodynamique. *Comment le problème hydrodynamique multi-échelles se connecte aux processus microscopiques, de façon à décrire la position et la forme du croisement des régimes aux vitesses intermédiaires ?*
  - (c) La dissipation visqueuse évoquée précédemment correspond au mouvement du liquide dans l'ensemble de l'écoulement, lorsque la ligne de contact se déplace tout en restant parfaitement droite, ce qui est le cas pour une surface sans défauts. Or, les défauts sur la surface sont susceptibles de piéger localement la ligne de contact, et donc de la déformer selon une configuration qui fluctue temporellement. La dissipation visqueuse totale n'est donc pas la même sur une surface parfaite qu'en présence de défauts. *Pour aboutir à une description quantitative des dynamiques de mouillage mesurées, est-il important de prendre en compte cette sur-dissipation visqueuse due à la présence de défauts ? Si cet effet ne peut être négligé, comment le modéliser ?*



5. Les questions relatives aux autres sources de dissipation possibles.
  - (a) Comme nous l'avons déjà évoqué, l'ajustement des données aux hautes vitesses induit bien souvent un nombre déraisonnablement grand d'échelles de longueurs dans l'écoulement [28, 32, 37, 55, 56, 57, 58, 59], invalidant de façon apparente l'hydrodynamique. En plus des approximations faites pour résoudre les équations de Navier-Stokes (notamment l'absence d'inertie), une autre explication plausible est qu'il existe peut-être pour ces systèmes une source de dissipation supplémentaire, dont l'impact est de l'ordre de la dissipation visqueuse dans l'écoulement multi-échelles : solide visco-élastique, électromouillage, solvation/gonflement du substrat, réaction chimique, ... *Les systèmes présentant uniquement les contributions liées aux défauts de surface et à la viscosité du liquide sont-ils répandus ? Ou bien existe-il souvent des autres sources de dissipation spécifiques au système ? Peut-on les identifier, isoler, caractériser et modéliser ?*
  - (b) Il a déjà été montré que la ligne de contact subit une force de freinage massif lorsque le substrat est un solide visco-élastique macroscopique (élastomère, gel, ...) [66, 67, 68, 69]. Or, les substrats communément utilisés ne sont jamais des surfaces solides indéformables. La plupart du temps on dépose une couche de molécules ou de polymères afin d'obtenir une situation de mouillage partiel stable et homogène (monocouche auto-assemblée de molécules, brosse de polymères, ...). *La présence de ces couches nanométriques peut-elle induire une source de dissipation supplémentaire pour le système ? Comment cette sur-dissipation se compare à la dissipation visqueuse dans l'écoulement multi-échelles ?*

En résumé, toutes ces questions ont pour but commun d'aboutir à une vision cohérente de l'ensemble de la dynamique de mouillage, en lien avec les propriétés des phases liquide, solide et vapeur. Réciproquement, une meilleure compréhension du mouillage doit permettre à terme de savoir comment choisir un système de mouillage et façonner une surface, de façon à obtenir une propriété donnée : hystérésis faible, relaxation rapide, freinage massif, ...

### 0.3 Structure du manuscrit

Le chapitre 1 de cette thèse sera consacré à la description du montage expérimental permettant de mesurer la dynamique de l'angle de contact. En particulier, seront abordées les techniques mises en œuvre pour diminuer les erreurs systématiques. En outre, une part importante s'attachera à la détermination de l'angle de contact microscopique par la résolution des équations hydrodynamiques, procédure numérique apportée par notre collaboration avec Hugo Perrin et Bruno Andreotti du laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes de l'ESPCI.

Le chapitre 2 synthétisera les résultats obtenus sur une classe de systèmes bien particuliers, que sont les pseudo-brosses, couches absorbées de polymères. Nous verrons qu'une couche nanométrique peut véritablement dicter le mouvement d'une quantité macroscopique de liquide. En effet, la sur-dissipation au sein de la couche peut être dominante, et sous certaines conditions ces substrats peuvent produire des hystérésis records (inférieures au dixième de degré!). Sera notamment proposé un modèle de dissipation d'origine visco-élastique dans la nano-couche, modèle développé également au cours de la même collaboration.

La plus grande part du travail de collaboration sera décrit au chapitre 3, où sera proposé un cadre théorique permettant de rendre compte de façon unifiée de la dissipation visqueuse, de l'hystérésis et du régime d'activation thermique. Le modèle sera validé expérimentalement en utilisant un système de mouillage pouvant être décrit par ces seuls ingrédients.

Dans le chapitre 4 sera étudié l'effet des défauts, en réalisant des surfaces modèles avec des défauts contrôlés à l'échelle nanométrique, les pseudo-brosses du chapitre 2 constituant la

surface de référence sans défaut. En variant continûment la concentration et la forme des défauts, nous montrerons que l'hystérésis varie selon les caractéristiques des défauts en suivant des lois d'échelle simples, même si l'utilisation de différents liquides de mouillage montrera les limites de ce type d'analyses. Des interprétations seront proposées pour expliquer l'absence d'impact des défauts sur la dynamique.

Au sein du chapitre 5, nous élargirons notre champ d'étude en réalisant une étude comparative des dynamiques mesurées avec différents systèmes de mouillage, dont les monocouches auto-assemblées de molécules, qui sont couramment utilisées pour produire une situation de mouillage partiel stable et homogène. En particulier, nous nous demanderons pour ces systèmes qui pilote la dynamique de mouillage.



# Chapitre 1

## Méthode d'investigation de la dynamique de mouillage

[↑ Table des matières](#)

---

<b>1.1</b>	<b>Une mesure délicate</b>	<b>24</b>
<b>1.2</b>	<b>Montage expérimental</b>	<b>25</b>
<b>1.3</b>	<b>Protocoles de mesure et de pré-analyse</b>	<b>31</b>
<b>1.4</b>	<b>Déduction de l'angle de contact</b>	<b>33</b>
<b>1.5</b>	<b>Performances</b>	<b>37</b>

---

Dans ce premier chapitre, nous allons décrire en détails la stratégie adoptée pour mesurer la dynamique de l'angle de contact. En particulier, nous exposerons les moyens expérimentaux mis en œuvre pour atteindre la précision record de  $0,01^\circ$  sur les variations de l'angle de contact, et la couverture de 7 décades de vitesses, plage jamais obtenue auparavant. Nous présenterons aussi la technique numérique qui permet de déduire de façon inédite l'angle de contact microscopique à partir des mesures faites à l'échelle macroscopique. En outre, nous discuterons des atouts et des limitations de cette méthode d'investigation.

## 1.1 Une mesure délicate

Pour illustrer les difficultés habituellement rencontrées pour mesurer la dynamique de l'angle de contact, nous allons nous appuyer sur un article de Ramiasa et collab [41].

Le dispositif expérimental qu'ils utilisent est décrit dans [59], et représenté en Figure 1.1a. Une bulle d'air est injectée au fond d'un bain liquide, puis remonte à cause de la poussée d'Archimède. Lorsque cette bulle rencontre la surface de verre traité qui sert de couvercle, le rayon de contact  $R(t)$  de la bulle sur la paroi est suivi au cours du temps par une caméra rapide montée sur un microscope. D'une part, la vitesse  $V(t)$  de la ligne de contact est déterminée par différentiation numérique de  $R(t)$ . D'autre part, ils ont constaté par d'autres observations en vue de profil qu'avant contact la bulle sub-millimétrique est sphérique et qu'après contact sa forme est compatible avec une calotte sphérique. Le volume est donc mesuré via le rayon de la bulle avant contact, et l'angle de contact  $\theta_D(t)$  est déduit de  $R(t)$  via la relation de conservation du volume  $\Omega$  de la bulle :

$$\Omega = \frac{2 + 3 \cos \theta_D - \cos^3 \theta_D}{\sin^3 \theta_D} \frac{\pi R^3}{3} . \quad (1.1)$$

Des exemples de dynamiques obtenues pour trois surfaces différentes sont tracées en Figure 1.1b.

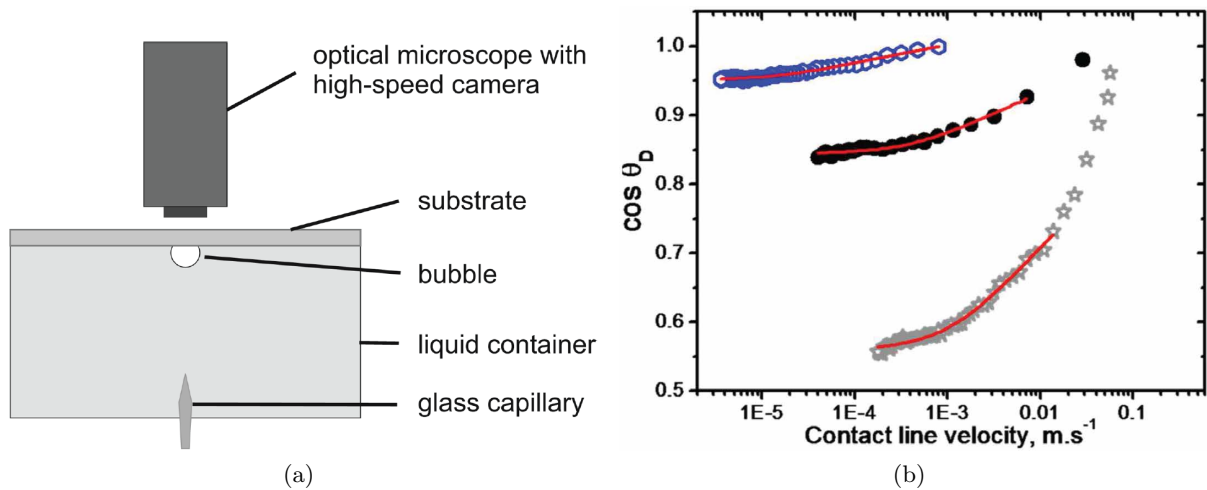


FIGURE 1.1 – (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé par Ramiasa et coll. pour mesurer la dynamique de l'angle de contact, issu de [59]. (b) Dynamiques de recul obtenues avec ce montage, pour trois surfaces différentes, extraites de [41]. Les traits rouges sont des ajustements par une loi d'activation thermique [42, 46].

Plusieurs problèmes résultent de l'utilisation d'une telle méthode.

1. On observe uniquement la phase de dé mouillage de la surface, donc on n'explore que la branche de recul de la dynamique de l'angle de contact. C'est une limitation si on souhaite parvenir à une compréhension cohérente et unifiée de la dynamique : hystérésis, activation thermique, hydrodynamique.
2. La vitesse de la ligne de contact n'est pas un paramètre de contrôle. La plage de vitesses explorées dépend à la fois du volume initial de la bulle, de la viscosité et de la densité du liquide, et de la dynamique de mouillage elle-même. Une conséquence est que la gamme de vitesses sondées n'est pas la même d'une surface à l'autre. Or, quand on compare les ajustements faits sur ces dynamiques, c'est un problème puisqu'on n'examine pas forcément les mêmes régimes de dynamique (traits rouges en Figure 1.1b). En outre, le nombre de décades de vitesses atteintes –entre 2 et 3 pour un système donné– ne permet pas d'identifier les différents régimes attendus (Figure 0.4).

3. Toute une dynamique est reconstruite à partir de l'observation d'un transitoire, les effets stationnaires étant négligés. Un point dans la dynamique correspond donc à un rayon de contact donné. Par conséquent, la moindre hétérogénéité sur la surface va provoquer un accident sur la dynamique obtenue, et nuire à la précision de la mesure. La reproductibilité est évaluée en observant plusieurs impacts de bulles, mais une évaluation quantitative de l'homogénéité de l'échantillon est difficile.
4. Même si elle n'est pas abordée dans l'article en question, la question du statut de l'angle de contact mesuré se pose. Selon leurs observations la bulle a une forme de calotte sphérique, et l'angle de contact est simplement donné par la condition limite de ce profil à la ligne de contact. En réalité, la légitimité de cet angle tient au fait qu'asymptotiquement le profil de l'interface liquide/vapeur est statique à l'échelle macroscopique car les effets de la viscosité sont négligeables devant les effets de la capillarité, et qu'en l'occurrence le profil statique d'une bulle sub-millimétrique est la calotte sphérique. L'angle  $\theta_D$  mesuré est donc bien défini, c'est l'angle macroscopique  $\theta_M$  présenté dans le chapitre 0 d'introduction. Savoir de quel de contact on parle est crucial pour interpréter correctement les données.
5. Chaque méthode a ses limitations, plus ou moins contraignantes : par exemple ici le substrat doit nécessairement être transparent.

Bien entendu, ce type de méthode présente tout de même des avantages. Un des plus notables est sans doute la possibilité d'explorer facilement et sur une petite surface le régime des très hautes vitesses, pour étudier les effets inertiels par exemple [37, 70].

## 1.2 Montage expérimental

**Principe.** – L'idée générale est extrêmement simple. Le dispositif de mesure, qui s'apparente à un *dip-coater* [28, 31, 34, 35, 39, 45, 49, 51, 52, 53, 58, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78], est schématisé en Figure 1.2a, et photographié en Figure 1.2b. D'autres photographies sont disponibles en Annexe A. Une surface solide, de dimensions centimétriques, est plongée ou retirée d'un bain liquide de façon à déplacer la ligne de contact sur la surface à une vitesse  $V$ , et on mesure simultanément sous microscope la hauteur  $z$  de l'ascension capillaire du liquide sur le solide.

La phénoménologie est qualitativement simple : lorsque la plaque est subitement mue à une vitesse constante et modérée, la ligne de contact évolue jusqu'à atteindre une position stationnaire  $z(V)$ , correspondant à un certain angle de contact macroscopique  $\theta_M(V)$ . Si l'échantillon subit un mouvement de plongée, l'ascension capillaire est plus petite qu'au repos (angle d'avancée, plus grand), et à l'inverse si on le retire l'ascension est plus grande qu'au repos (angle de recul, plus petit). Si on tire la plaque au-delà d'une vitesse seuil  $V^*$ , la position instantanée de la ligne de contact  $z(t)$  augmente indéfiniment, sans jamais converger vers une valeur stationnaire, entraînant derrière elle un film de liquide [49, 51, 52, 53, 58, 71, 72, 75, 76, 77, 79, 80, 81].

Ne pas se limiter aux ménisques stationnaires en mesurant le dépôt transitoire de films de liquide a plusieurs avantages. D'abord, cela permet de maximiser la gamme de vitesses de plaque  $V_p$  sondées. Ensuite, nous allons voir que l'ascension capillaire critique  $z_c$  qui détermine le dépôt d'un film ne dépend que de la géométrie et des paramètres du liquide, et est indépendante de la dynamique de mouillage explorée. Ce point permet donc de vérifier qu'il n'y a pas d'erreur de calibration, concernant par exemple le grossissement ou le niveau de référence au bain. Enfin, nous verrons aussi que la limite asymptotique  $z \rightarrow +\infty$  quand  $V \rightarrow V^*$  permet de calculer l'angle microscopique  $\theta_\mu(\text{Ca}^*)$  de quatre façons : intégration asymptotique depuis un bain ou un film, à partir des équations de lubrification standards ou étendue aux pentes arbitraires. L'équivalence des résultats obtenus permet alors de conforter la méthode utilisée pour déduire l'angle microscopique  $\theta_\mu$  à partir de l'ascension capillaire  $z$ .

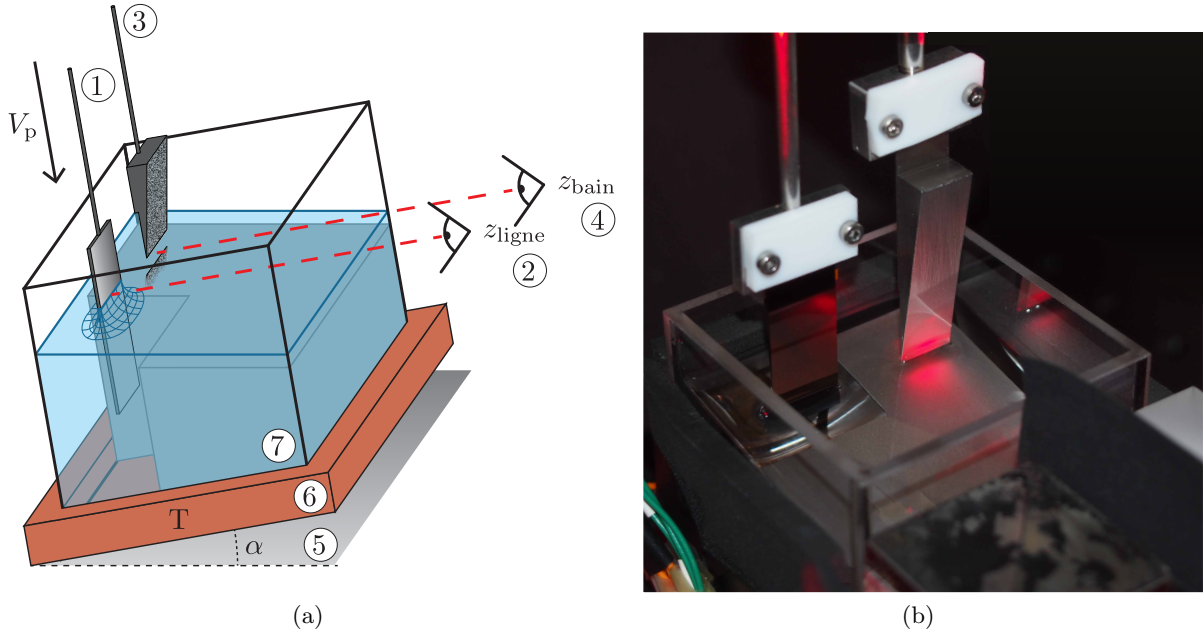


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique du dispositif expérimental : une surface d'étude est plongée dans un bain liquide à vitesse  $V_p$  contrôlée par deux platines de translation en série (1), la hauteur  $z_{\text{ligne}}$  de la ligne de contact délimitant le ménisque formé est mesurée par une première caméra montée sur un objectif zoom (2), une pointe en inox est fixée sur le couvercle (non représenté) de façon à observer sa réflexion par la surface du liquide (3), et donc mesurer le niveau du bain  $z_{\text{bain}}$  avec une deuxième caméra montée sur un objectif zoom (4). L'ensemble du dispositif est incliné d'un angle  $\alpha$  afin que les phénomènes d'intérêt ne soient pas masqués par le ménisque non représenté ici mais présent en pratique sur la paroi avant de la cuve (5), et la température du bain est régulée par un bain thermostaté externe faisant circuler de l'eau dans la base en cuivre (6). Les vibrations de la surface sont amorties grâce à un bloc d'inox dont la forme réduit la profondeur du bain tout en permettant le passage de l'échantillon (7) et à un système de stabilisation active (non représenté). (b) Photographie du dispositif réel, où on perçoit en plus les deux cubes séparateurs permettant de réaliser un éclairage quasi-coaxial de la surface d'étude et de la pointe métallique, ainsi que les fils de mesure 4 points de la résistance de platine fixée sur la base en cuivre de la cuve. D'autres photographies du montage sont disponibles en Annexe A.

**Ligne de contact : mouvement et détection.** – La vitesse  $V_p$  de la plaque est contrôlée par deux platines en série, qui permettent de couvrir une large gamme de vitesses moyennes de ligne de contact, allant de  $|V_{\min}| = 1 \text{ nm/s}$  à  $|V_{\max}| = 1 \text{ cm/s}$ . Une première platine (PI M-504.5PD), qui est constituée d'un chariot lié à une vis sans fin mue par un moteur à courant continu, permet de faire des déplacements aux hautes vitesses –de  $1 \text{ }\mu\text{m/s}$  à  $1 \text{ cm/s}$ – sur une grande course (10 cm au maximum). La deuxième platine (PIHera P-629.1CD), qui est de type piézoélectrique, est utilisée pour les basses vitesses –de  $1 \text{ nm/s}$  à  $100 \text{ }\mu\text{m/s}$ – et sa course est beaucoup plus restreinte (1,4 mm).

La ligne de contact est observée perpendiculairement à la plaque avec une caméra CCD (Allied Vision Prosilica GC1380) montée sur un objectif zoom (Navitar 1-50487), offrant une résolution de l'ordre de  $5 \text{ }\mu\text{m/px}$  sur un champ d'observation de l'ordre de 5 mm en horizontal et 7 mm en vertical, et une fréquence d'acquisition d'environ 10 Hz (Figure 1.3a). Le grossissement est mesuré avec une précision relative de 1 pour 1000 en détectant le bord d'une plaque et en se basant sur l'étalonnage des platines de translation. Une diode électroluminescence de puissance fonctionnant dans le rouge (630 nm), munie d'une lentille convergente, fournit un éclairage parallèle qui est injecté de façon quasi-coaxiale grâce à un cube séparateur. Le contraste de l'image provient simplement de la réflexion de la lumière sur les interfaces : les rayons en incidence normale sur la partie supérieure sèche de la surface solide sont réfléchis vers l'objectif,

tandis que les rayons atteignant l'interface liquide/vapeur sont déviés et non détectés. En effet, les solides utilisés sont des fragments de wafer de silicium recouverts de couches nano- voire micrométriques, qui se comportent comme des miroirs.

L'ensemble du dispositif {cuve; platines; optique} est fixé sur une plaque inclinée d'un angle  $\alpha$  d'environ  $10^\circ$ , de façon à ce que la ligne de contact ne soit pas masquée par le ménisque liquide présent sur la face avant de la cuve.

Pour chaque colonne de pixels de l'image, la ligne de contact occupe un front de quelques pixels d'extension, qui est localement ajusté linéairement puis détecté par application d'un seuil à mi-hauteur d'intensité, permettant ainsi d'atteindre une précision relative meilleure que le pixel (Figure 1.3b). À partir du profil latéral de la ligne de contact, qui est courbé à cause des effets de bords, on extrait finalement la position moyenne de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  par rapport au bas de l'image (Figure 1.3c). La réalisation d'une moyenne permet d'améliorer le rapport signal sur bruit, notamment en atténuant les déformations liées aux poussières éventuellement déposées sur l'échantillon. Toute cette analyse d'image est réalisée en temps réel, et on ne sauvegarde que  $z_{\text{ligne}}$ , qui fluctue avec un bruit d'écart type d'environ  $0,03 \mu\text{m}$  quand l'échantillon est au repos.

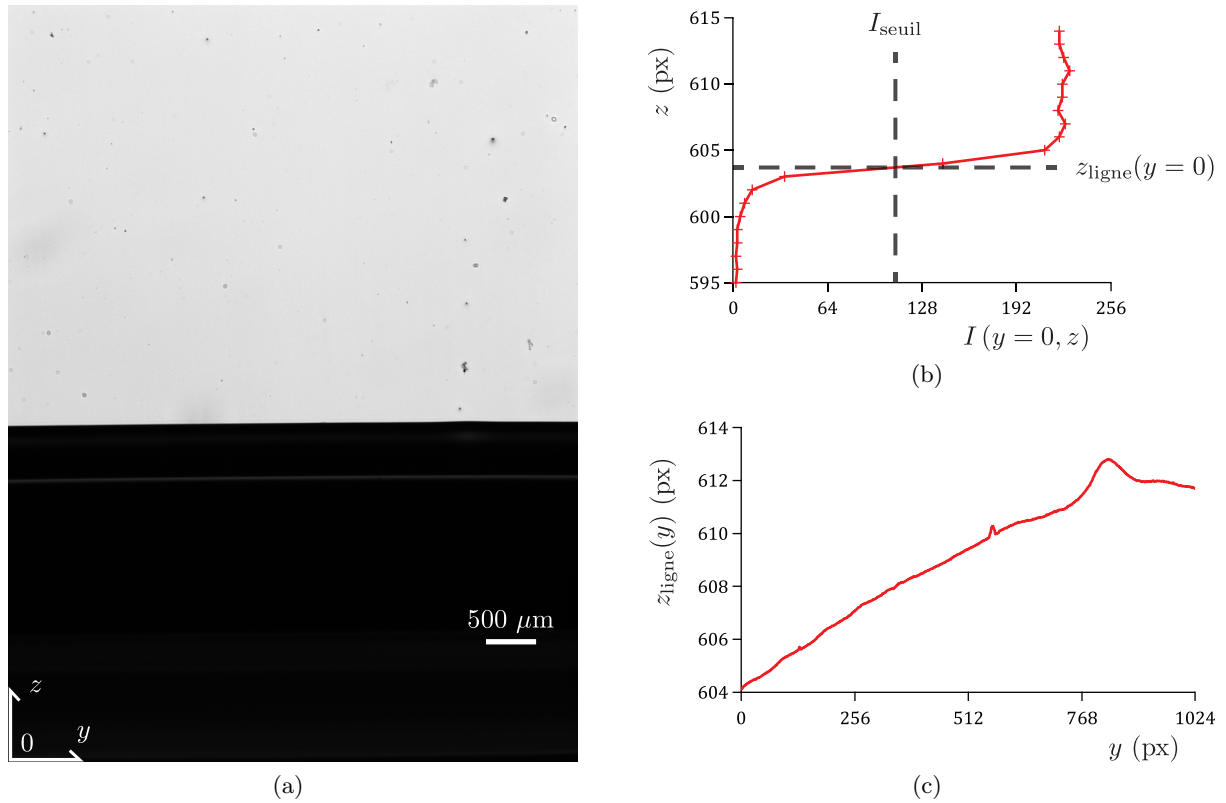


FIGURE 1.3 – (a) Image en niveaux de gris d'un ménisque liquide (partie sombre) mouillant une surface solide (partie claire). (b) Profil d'intensité transversal à la ligne de contact, détectée par application d'un seuil  $I_{\text{seuil}}$ . (c) Forme de la ligne de contact détectée.

**Niveau de référence au bain.** – Puisque la position moyenne de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  est mesurée par rapport au bas de l'image, il faut aussi mesurer la position initiale du bain  $z_{\text{bain},0}$  par rapport au bas de l'image pour obtenir finalement la valeur absolue de l'ascension capillaire  $z = z_{\text{ligne}} - z_{\text{bain},0}$ . La position du bain correspond au point de contact de l'échantillon avec le bain lorsqu'on le plonge. Avant d'introduire la surface d'étude, on fixe sur le porte-échantillon une "pointe", qu'on approche sans contact près de l'interface liquide à typiquement  $0,5 \text{ mm}$  du contact, et dont le bout translate dans le plan focal (Figure 1.5). On peut alors observer la pointe ainsi que sa réflexion par la surface (Figure 1.4a). Par ailleurs, il s'est avéré nécessaire de



relier électriquement la pointe à la terre, pour éviter la formation d'un pont capillaire entre la pointe et la surface à cause des interactions électrostatiques.

La position recherchée du bain n'est alors pas située exactement au milieu entre l'objet et sa réflexion, du fait de l'inclinaison du dispositif. Cet écart, de l'ordre de  $5\ \mu\text{m}$ , se calcule aisément par trigonométrie (Figure 1.5) à partir de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  et des positions des bords des pointes réelle et virtuelle (resp.  $z_{\uparrow}$  et  $z_{\downarrow}$ ).

La pointe est de dimension centimétrique, de forme prismatique avec un angle au sommet d'environ  $10^\circ$  et constituée d'acier inoxydable dont la surface est microbillée. Cette géométrie résulte du fait que le dispositif est incliné et que la surface libre est horizontale. En effet, si la pointe n'était ni en biseau ni diffusante optiquement, mais au contraire une simple plaque réfléchissante, les conditions d'éclairage de l'objet et de l'objet virtuel sous la surface ne pourraient pas être vérifiées simultanément. Le prisme rend la situation plus symétrique, et la rugosité de surface permet de diffuser la lumière dans toutes les directions, y compris vers l'objectif. Comme les intensités lumineuses en jeu sont faibles, il faut en fait travailler en condition d'éclairage légèrement désaligné, de façon à éviter de saturer la caméra avec les réflexions parasites sur les faces du cube séparateur et de la cuve.

Comme pour la ligne de contact, on pourrait *a priori* détecter les bords de pointe en chaque colonne, puis faire une moyenne latérale du niveau du bain. En fait, les bords de pointe sont bien moins définis qu'une ligne de contact, du fait de l'usinage et du choix d'observation d'une assemblée d'éléments diffusants. On préfère donc réaliser une moyenne latérale de l'image ligne à ligne, puis ensuite détecter les 2 fronts avec la même technique d'ajustement linéaire local puis seuil à mi-hauteur d'intensité (Figure 1.4b). Les fronts sont d'autant plus raides que caméra, bord de pointe et surface libre sont parallèles. À cause des vibrations mécaniques, la valeur pour  $z_{\text{bain},0}$  fluctue avec un bruit d'écart type d'environ  $0,5\ \mu\text{m}$ .

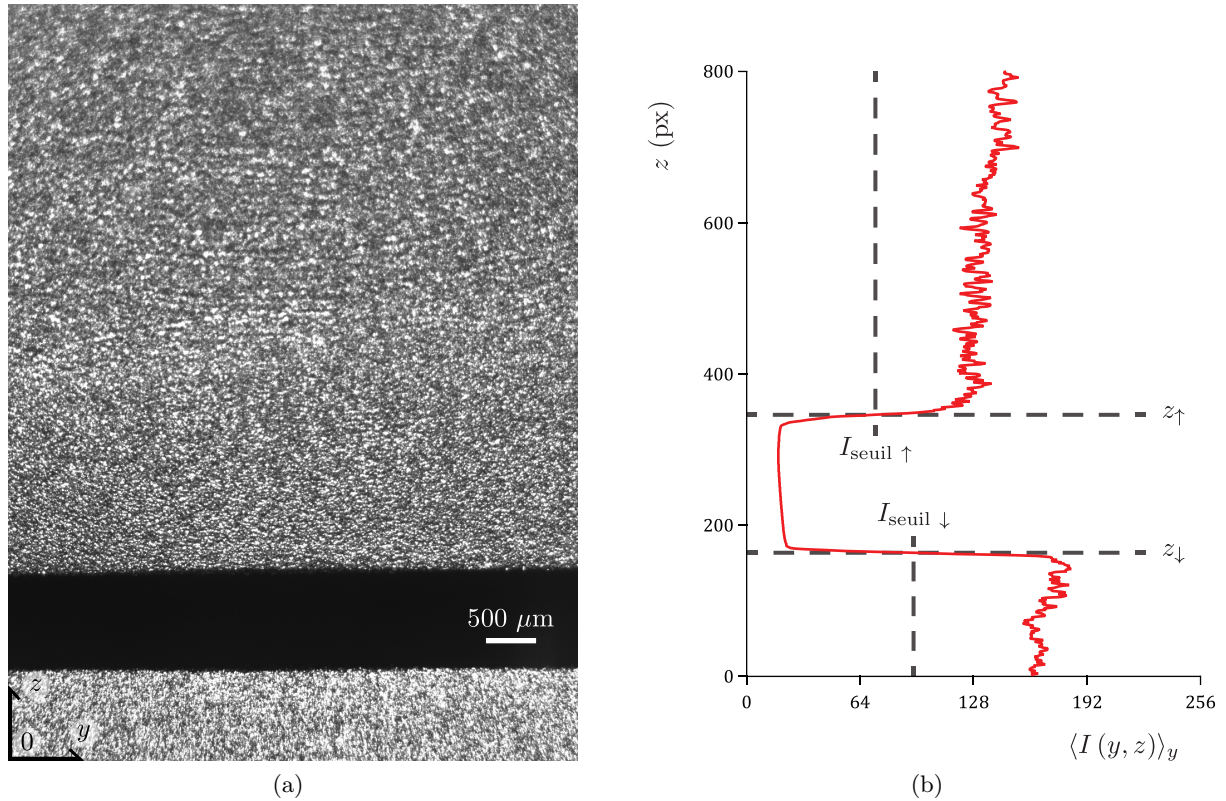


FIGURE 1.4 – (a) Image en niveaux de gris d'une pointe (partie claire supérieure) et de sa réflexion par l'interface liquide/vapeur (partie claire inférieure). (b) Profil d'intensité moyenné latéralement, permettant la détection des fronts ( $z_{\uparrow}$ ,  $z_{\downarrow}$ ) par application de seuils ( $I_{\text{seuil } \uparrow}$ ,  $I_{\text{seuil } \downarrow}$ ).

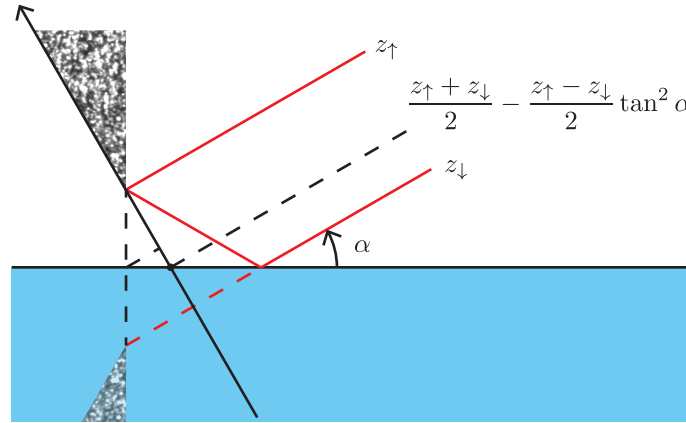


FIGURE 1.5 – Illustration de la méthode de détection du niveau du bain avec une pointe, vue de côté. Du fait de la l'inclinaison  $\alpha$  du montage, le niveau du bain n'est pas exactement au milieu entre la pointe ( $z_{\uparrow}$ ) et sa réflexion ( $z_{\downarrow}$ ).

**Limitation du bruit.** – Pour éviter la présence d'impuretés, les différents éléments sont nettoyés en salle blanche, et le montage est sous hotte à flux laminaire (Envirco MAC 10® Original), mise en route en-dehors des prises de mesures.

Afin de limiter au maximum les vibrations mécaniques, un bloc d'acier inoxydable "remplace" le liquide aux profondeurs supérieures au millimètre en dehors de la zone de plongée de l'échantillon pour amortir plus rapidement les ondes de surface, et le montage est placé sur une table optique dotée d'une stabilisation active (pieds Newport S-2000A-128). La salle de manip est située en sous-sol, et les mesures sont réalisées la nuit.

**Limitation des dérives.** – La mesure initiale du niveau du bain  $z_{\text{bain},0}$  par rapport au bas de l'image permet d'obtenir la mesure absolue de l'ascension capillaire initiale, mais ne suffit pas si on veut caractériser l'homogénéité ou la stabilité de la surface d'étude. Or ce sont des renseignements importants lorsque l'on veut utiliser des surfaces bien caractérisées, et explorer des dynamiques très lentes puisqu'avec cette méthode une dynamique complète dure une dizaine d'heures. En effet, le niveau du bain est susceptible d'évoluer pendant l'expérience, et ce pour une multitude de raison :

- si la face arrière (cachée) de l'échantillon est complètement mouillante, un film liquide peut s'y déposer
- suite à l'entraînement de films de mouillage, la phase de drainage peut conduire à la formation de gouttelettes qui restent bloquées sur l'échantillon
- de part l'épaisseur non nulle de l'échantillon (rectangulaire de section  $s$ ) et la taille finie du bain (section  $S$ ), l'immerger de  $\Delta x$  fait monter le bain d'approximativement  $\Delta x \cdot \frac{s}{S}$ .
- le volume de liquide contenu dans le ménisque d'intérêt varie avec l'angle de contact
- le volume de liquide contenu dans les ménisques parasites de bord de cuve varient avec la vitesse de variation du niveau du bain
- l'enceinte n'est pas parfaitement étanche donc le liquide peut s'évaporer, surtout s'il est de faible poids moléculaire
- si la température moyenne dérive, le liquide peut se dilater ou se contracter
- ...

C'est pourquoi on mesure le niveau du bain  $z_{\text{bain}}$  par rapport au bas de l'image pendant toute l'expérience, de façon simultanée avec la position moyenne de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  par rapport au bas de l'image. Ceci est réalisé à l'aide d'une seconde caméra dirigée vers une deuxième pointe fixée au couvercle de la cuve. Cette seconde caméra CMOS (Edmund Optics EO-1312M) est munie du même modèle d'objectif que la première, et la quasi-simultanéité des acquisitions est obtenue en donnant les ordres de prise d'images de façon cadencée. Pour optimiser le rapport

signal sur bruit, on réalise une moyenne glissante sur la position de la pointe, puisque seule sa réflexion bouge quand le niveau du bain varie. À nouveau, les images sont analysées en temps réel, et on n'enregistre que la valeur du niveau de bain  $z_{\text{bain}}$  par rapport au bas de l'image. Le niveau du bain est plus sensible aux vibrations mécaniques que le niveau de la ligne de contact : quand l'échantillon est au repos,  $z_{\text{ligne}}$  fluctue avec un bruit d'écart type d'environ  $0,03 \mu\text{m}$ , tandis que  $z_{\text{bain}}$  fluctue de  $0,5 \mu\text{m}$ .

La cuve est placée sur une base en cuivre, dans laquelle circule de l'eau dont la température est régulée par un bain externe (Lauda Proline RP 1845), dont la température de contrôle est donnée par une sonde à résistance de platine fixée sur la base de cuivre. Cette température est également enregistrée au cours de l'expérience afin de s'assurer du bon fonctionnement de la régulation. Aussi, l'ensemble du montage est recouvert d'une boîte en polystyrène extrudé posée sur la table optique, afin de limiter l'impact des dérives de la température ambiante. Lorsqu'on met en route la régulation, suite par exemple à un changement de liquide, on attend une dizaine d'heures que s'établisse le régime stationnaire, avant la première prise de mesure.

Enfin, la dérive éventuelle des niveaux d'intensités moyennés dans l'espace est prise en compte, en les moyennant temporellement de façon glissante, puis en déduisant des seuils de détection adaptés à ces variations relatives. Pour l'éclairage utilisé, de telles dérives d'intensité n'ont jamais été observées et l'effet de cette correction est marginal.

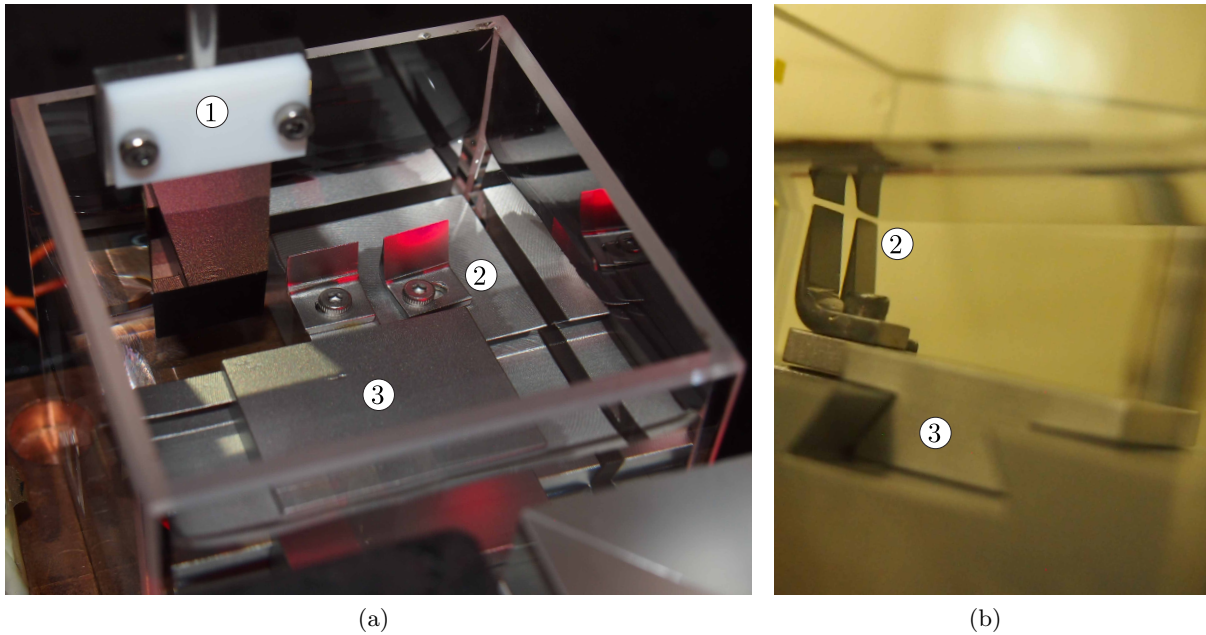


FIGURE 1.6 – Photographies du montage expérimental utilisé lorsque l'angle de contact est obtus, en regardant par-dessus (a) et par-dessous (b) la surface du liquide. L'ensemble du dispositif est incliné d'un angle  $\alpha$  négatif de façon à mesurer la hauteur de la ligne de contact à travers le liquide via une première caméra (1). Le niveau du bain est contrôlé en observant le bout d'une pointe d'inox fixe immergée dans le liquide, ainsi que sa réflexion par la surface du liquide avec une deuxième caméra (2). Une deuxième pointe, fixée sur une glissière, sert à réaliser la référence du niveau du bain avec la première caméra, avant d'être déplacée au centre de la cellule pour laisser place à l'échantillon (3).

**Cas des angles de contact obtus.** – Lorsque le ménisque d'intérêt présente un angle de contact macroscopique aigu (ascension capillaire), on incline le dispositif d'un angle  $\alpha$  positif afin de regarder par-dessus le ménisque parasite en bord de cuve : la face avant de la cuve est plus haute que sa face arrière. La technique de détection du niveau du bain schématisée en Figure 1.5 s'applique.

Si à l'inverse l'angle de contact macroscopique est obtus (descente capillaire), on incline le

dispositif dans l'autre sens, c'est-à-dire avec un angle  $\alpha$  négatif, afin de regarder la ligne de contact par-dessous le ménisque parasite, à travers la phase liquide. Mais la mesure du niveau du bain doit également être symétrisée : des pointes, dirigées vers le haut sont fixées sur le bloc d'acier inoxydable placé au fond de la cuve et immergées dans le liquide. On détecte alors le bord de la pointe et de sa réflexion par la surface du liquide (Figure 1.6).

Il est important que la forme du bloc soit ajustée à la cuve pour que les positions des pointes soient bien déterminées. Après la mesure initiale du niveau du bain  $z_{\text{bain},0}$  dans le champ des deux caméras, la pointe correspondant à la première caméra doit être écartée pour laisser place à l'échantillon. Cette pointe est en fait fixée sur une glissière usinée dans le bloc d'acier, qu'il suffit de faire coulisser à l'aide par exemple d'une pipette en plastique neuve. Dans cette configuration inversée, le signal est davantage bruité car la nécessité d'observer à travers le liquide empêche d'avoir un bloc en acier qui affleure la surface du liquide, les ondes de surface sont donc moins amorties.

### 1.3 Protocoles de mesure et de pré-analyse

**Conventions de signes.** – On compte positivement vers le haut toutes les positions : hauteur de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  et du bain  $z_{\text{bain}}$  par rapport au bas de l'image, ascension capillaire  $z$  et position de l'échantillon  $x$ .

La vitesse de la ligne de contact est prise positive pour un mouvement d'avancée, ce qui correspond à la plongée de l'échantillon. Les vitesses sont donc prises positives vers le bas, la vitesse de l'échantillon vaut par exemple  $V_p = -\frac{dx}{dt}$ .

**Position initiale du bain.** – D'abord on fixe une pointe sur le porte-échantillon, afin de repérer la position initiale du bain  $z_{\text{bain},0}$  dans les images données par les deux caméras. Ces niveaux serviront par la suite de référence nulle pour les signaux  $z_{\text{ligne}}$  et  $z_{\text{bain}}$ . Ensuite, on remplace la pointe fixée au porte-échantillon par la surface d'étude, sans modifier les réglages optiques, pour commencer la mesure simultanée de  $z_{\text{ligne}}$  et  $z_{\text{bain}}$ .

**Évaluation de l'homogénéité de l'échantillon.** – On réalise d'abord quelques cycles avancée/recul à vitesse constante sur l'échantillon. Un exemple de cycle est représenté en bleu sur la Figure 1.7. La forme de ce cycle permet de détecter d'éventuelles hétérogénéités sur l'échantillon :

- imperfections macroscopiques (poussière, griffure, ...) générant des sauts d'ascension capillaire
- gradient de mouillabilité moyenne induisant un cycle parallélépipédique non rectangulaire
- gradient d'hystérésis se manifestant par un cycle en forme de trapèze.

**Des mesures en relatif.** – Même après tous les efforts réalisés, il existe des dérives résiduelles : niveau du bain, température, ... (Figure 1.11). De plus, certains échantillons sont inhomogènes du point de vue de la mouillabilité moyenne mais pas de la dynamique (Figure 2.2). C'est pourquoi il est préférable de mesurer les variations d'ascension capillaire quand la vitesse change autour d'une vitesse de référence. On réalise donc des créneaux de vitesses entre une vitesse de référence –généralement  $10 \mu\text{m/s}$ – et la vitesse de mesure, et on relève alors le saut d'ascension capillaire (écart entre les niveaux rouge et bleu  $z_{\text{mes}}^r - z_{\text{ref}}^r$  pour le recul sur la Figure 1.7).

**Évaluation de la stabilité de l'échantillon.** – Lors de l'analyse ultérieure des données, on est capable d'évaluer le vieillissement éventuel de l'échantillon –mouillabilité moyenne et hystérésis–, en suivant les évolutions temporelles des niveaux de référence à l'avancée et au recul (respectivement  $z_{\text{ref}}^a(t)$  et  $z_{\text{ref}}^r(t)$ , notés simplement  $z^a(t)$  et  $z^r(t)$  en Figure 1.11). On choisit alors des valeurs moyennes pour ces références, puis on reconstruit autour toute la courbe de



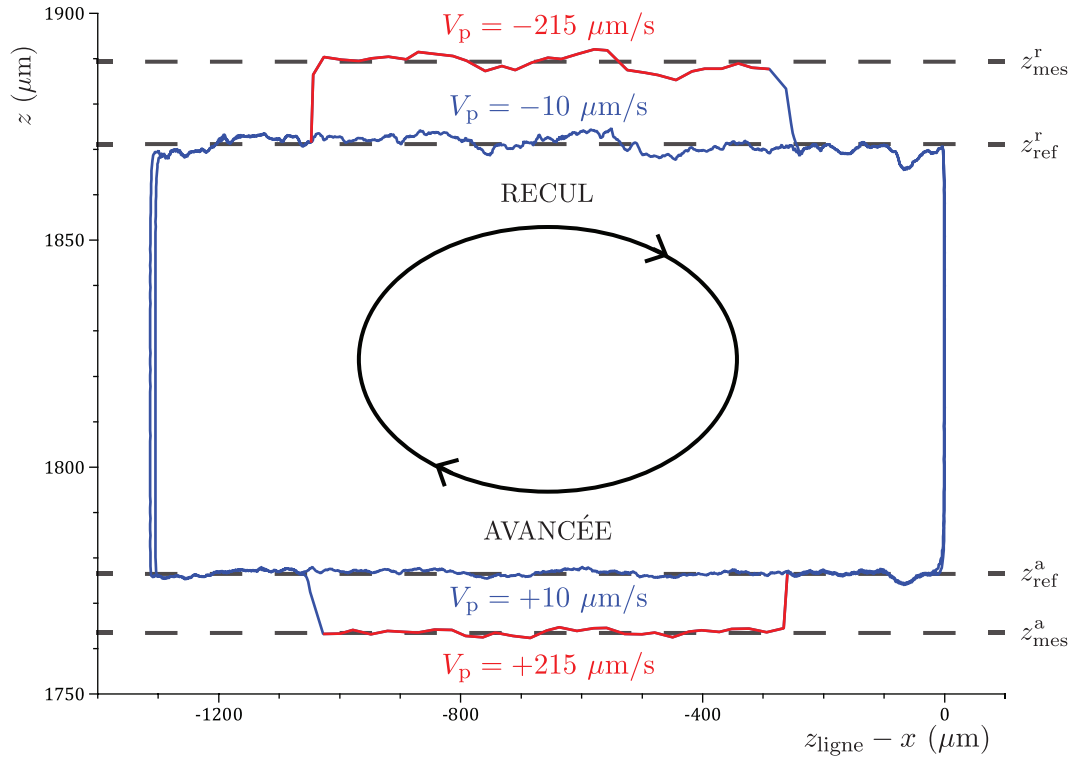


FIGURE 1.7 – Ascension capillaire  $z$  (compensée des variations du bain) en fonction de la position de la ligne de contact sur l'échantillon  $z_{\text{ligne}} - x$  (origine au point de départ). Un premier cycle d'avancée/recul est effectué à vitesse constante ( $10 \mu\text{m/s}$ , trace bleue) afin d'évaluer l'homogénéité du substrat. Lors d'un deuxième cycle, la vitesse de la plaque est commutée entre une vitesse de référence ( $10 \mu\text{m/s}$ ) et une vitesse de mesure (ici  $215 \mu\text{m/s}$ , trace rouge). Le système de mouillage {dodecyltrichlorosilane (DTS) ; décane} utilisé est décrit dans la partie 5.4.

dynamique à partir des mesures des créneaux. Finalement, cette méthode permet d'obtenir une mesure de la dynamique très précise, les erreurs systématiques n'affectant que la détermination de la valeur de l'angle contact moyen (décalage de l'ensemble de la courbe).

**Hauteur de l'ascension capillaire.** – La grandeur d'intérêt est la hauteur de l'ascension capillaire  $z$ , c'est-à-dire la position de la ligne de contact relative à la position du bain. À l'issue des mesures, il faut donc combiner les signaux  $z_{\text{ligne}}$  et  $z_{\text{bain}}$  afin de compenser les dérives du bain.

Pour les transitoires dus à l'entraînement de film (recul à  $V < V^* < 0$ ), on réalise simplement la soustraction point à point :  $z(t) = z_{\text{ligne}}(t) - z_{\text{bain}}(t)$ .

Quand on s'intéresse à un état stationnaire, on supprime la fraction transitoire des signaux, puis on retranche à  $z_{\text{ligne}}(t)$  l'ajustement linéaire de  $z_{\text{bain}}(t)$  :  $z(t) = z_{\text{ligne}}(t) - \langle z_{\text{bain}}(t) \rangle_{\text{lin}}$ . Cette méthode permet de ne pas reporter le bruit de la mesure du bain –le plus important– sur la mesure de la ligne de contact.

**Vitesse de la ligne de contact.** – La vitesse d'intérêt est la vitesse de la ligne de contact  $V$  par rapport à la surface solide, qui ne coïncide pas forcément avec la vitesse de plaque  $V_p$ . Par exemple, cela arrive quand le bain dérive, ou quand la ligne de contact n'atteint pas une position stationnaire. Elle est déterminée *a posteriori*.

Pour les transitoires, on dérive par différences finies la position de la ligne de contact dans le référentiel de l'échantillon :  $V(t) = -\frac{(z_{\text{ligne}} - x)(t + \Delta t) - (z_{\text{ligne}} - x)(t)}{\Delta t}$ .

Dans le cas stationnaire, on extrait la vitesse moyenne en ajustant linéairement la variation temporelle de la position de la ligne de contact dans le référentiel de l'échantillon  $(z_{\text{ligne}} - x)(t)$ .

**Reconstruction du diagramme de bifurcation des solutions stationnaires.** – Afin de relier l'ascension capillaire à l'angle de contact, on va résoudre les équations hydrodynamiques en supposant notamment que l'écoulement est stationnaire (méthode décrite dans la partie suivante 1.4). Or, une partie des mesures effectuées correspondent à des états transitoires où on entraîne un film de liquide, et ne sont donc *a priori* pas exploitables. En fait, il a été montré que ces transitoires peuvent être vus comme une succession d'états stationnaires [53], c'est-à-dire qu'en les recombinaut on peut reconstruire le diagramme de bifurcation des solutions stationnaires.

Concrètement, les mesures faites à des vitesses différentes  $V_p < V^* < 0$  donnent des trajectoires distinctes  $\{z(t); -\dot{z}(t)\}$ . En particulier, pour une hauteur  $z(t)$  donnée, dans le référentiel du laboratoire la vitesse instantanée  $|\dot{z}(t)|$  de la ligne de contact augmente avec la vitesse  $|V_p|$  de la plaque. Mais la vitesse instantanée de la ligne de contact relative à la plaque ( $\dot{z}(t) + V_p$ ) est indépendante de  $V_p$ , si bien que toutes les mesures vont finalement se superposer sur une même courbe maîtresse dans la représentation  $\{z; \dot{z} + V_p\}$ .

En effet, cela revient à se placer dans le référentiel de la ligne de contact, où la plaque descend à la vitesse instantanée  $\dot{z}(t) + V_p$  et le bain à  $\dot{z}(t)$ . On se ramène alors au cas d'un profil stationnaire dans la limite  $\dot{z} \rightarrow 0$ . En pratique, l'extrapolation de la courbe  $\{z; \dot{z} + V_p\}$  à  $\dot{z} \rightarrow 0$  n'a été nécessaire que pour les mesures décrites dans le chapitre 3.

## 1.4 Dédution de l'angle de contact

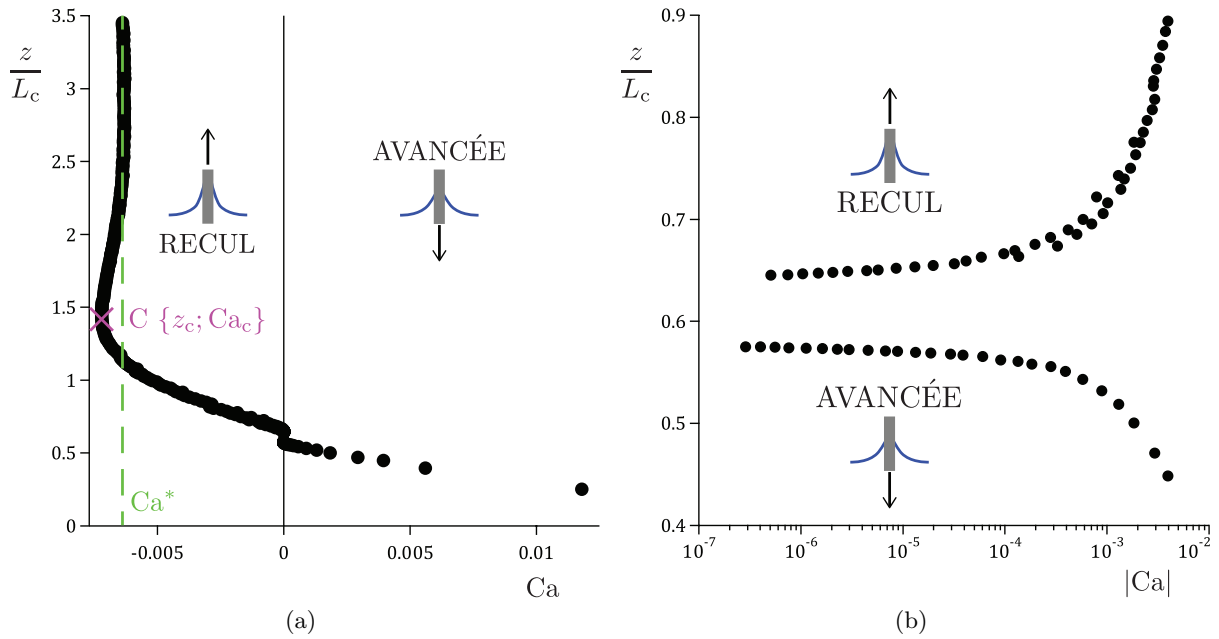


FIGURE 1.8 – Exemple de dynamique obtenue expérimentalement : hauteur  $z$  de la ligne de contact en fonction de la vitesse  $V$  de la ligne de contact par rapport à la surface solide, en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b).  $z$  est adimensionné par la longueur capillaire  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  et  $V$  par la vitesse capillaire  $\frac{\gamma}{\eta}$  pour former le nombre capillaire  $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ , où  $\gamma$  est la tension de surface liquide/vapeur,  $\rho$  et  $\eta$  les masse volumique et viscosité dynamique du liquide, et  $g$  l'accélération de la pesanteur. L'entraînement de film liquide se fait expérimentalement à partir de  $Ca^*$ , alors que théoriquement un ménisque stationnaire est stable jusqu'au point critique C. Le système de mouillage {FC725 ; V100} utilisé pour réaliser cette mesure est décrit dans le chapitre 3.

À l'issue de ces phases de mesure et de pré-analyse, on obtient l'ascension capillaire  $z$  en fonction de la vitesse de la ligne de contact  $V$ . Un exemple de courbe expérimentale est donnée

en Figure 1.8. Expérimentalement, les points à  $V > V^*$  ( $V^* < 0$ ) correspondent à des ménisques stationnaires, tandis que ceux à  $V < V^* < 0$  sont liés à l'entraînement d'un film liquide. D'un point de vue théorique, il s'agit d'un diagramme de bifurcation pour les solutions stationnaires stables ( $z < z_c$ ) et instables ( $z > z_c$ ).

Pour en déduire la dynamique sous-jacente de l'angle de contact, il faut calculer le profil exact du ménisque. Dans ce but, on suppose que la plaque, de surface infinie, elle plongée dans un bain liquide de taille infinie sous une inclinaison  $\alpha$  par rapport à la verticale (situation schématisée en Figure 1.9). On peut alors définir les deux angles de contact pertinents.

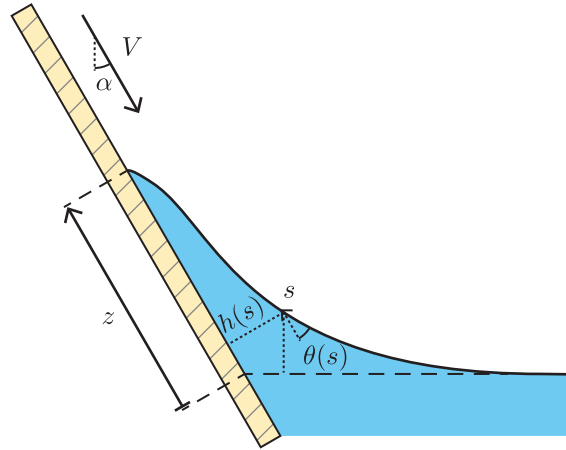


FIGURE 1.9 – Représentation schématique du ménisque vu de profil.

**L'angle de contact macroscopique.** – Lorsque la vitesse de la ligne de contact est suffisamment faible, on peut supposer que les processus dissipatifs localisés près de la ligne de contact sont dominants vis-à-vis de la dissipation visqueuse dans l'ensemble de l'écoulement. Ainsi on peut négliger la déformation visqueuse de l'interface liquide/vapeur, et assimiler le système à un ménisque statique connecté à un angle de contact limite dynamique  $\theta_M$ .

Le profil statique est déterminé par un équilibre entre la capillarité qui tend à diminuer l'étendue de l'interface liquide/vapeur, et la gravité qui tend à baisser le centre de masse du liquide. Sa dimension caractéristique est donc donnée par la longueur capillaire  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ , où  $\gamma$  est la tension de surface liquide/vapeur,  $\rho$  la masse volumique du liquide, et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Dans la géométrie utilisée dans cette étude, il existe une formule analytique simple reliant l'ascension capillaire  $z$  et l'angle de contact  $\theta_M$  (éléments de démonstration en annexe C) :

$$z = \pm L_c \frac{\sqrt{2(1 - |\sin(\alpha + \theta_M)|)}}{\cos \alpha} . \quad (1.2)$$

Nous appelons l'angle  $\theta_M$  obtenu avec cette formule l'angle de contact macroscopique, car nous étendons son domaine de définition aux vitesses quelconques, notamment aux hautes vitesses pour lesquels le profil du ménisque n'est pas quasi-statique. En effet, à cause de la dissipation visqueuse due à l'écoulement dans l'ensemble du ménisque, la forme de l'interface est donnée par l'hydrodynamique, et dépend de la vitesse moyenne de l'écoulement. Toutefois, à l'échelle macroscopique le cisaillement visqueux est faible, si bien qu'asymptotiquement le ménisque tend vers un ménisque statique. Cette angle macroscopique est donc bien défini au sens du raccordement asymptotique.

Cette formule prédit une ascension capillaire maximale  $z_c = L_c \frac{\sqrt{2(1 - \sin \alpha)}}{\cos \alpha}$  quand  $\theta_M = 0$ , qui correspond au point critique dans le diagramme de bifurcation (Figure 1.8) [82], au-delà duquel on ne peut pas calculer d'angle de contact macroscopique avec la formule (1.2).

Systématiquement, on vérifie que la valeur mesurée de  $z_c$  coïncide avec la valeur calculée, connaissant les paramètres  $\alpha$  et  $L_M$ . Cela permet de s'assurer qu'il n'y a pas d'erreur de calibration du niveau de référence ou de grossissement par exemple.

**L'angle de contact microscopique.** – Pour étudier ce qu'il se passe à l'échelle microscopique, comme l'accrochage sur les défauts, il est préférable de connaître l'angle microscopique  $\theta_\mu$ , qui joue le rôle de condition limite pour l'écoulement hydrodynamique. En effet, déterminer  $\theta_\mu$  permet de séparer la contribution visqueuse due à la déformation de l'interface liquide/vapeur entre les échelles microscopiques et macroscopiques et les autres sources de dissipations à la ligne de contact. Pour obtenir l'angle de contact microscopique, il faut résoudre le problème hydrodynamique. Dans ce but, on suppose que le liquide est Newtonien de viscosité dynamique  $\eta$ , en écoulement incompressible pour écrire les équations de Navier-Stokes. La phase gazeuse est modélisée par une condition limite de cisaillement nul à l'interface liquide/vapeur (pas d'évaporation [83, 84, 85, 86]), tandis qu'on suppose que la condition de non-glissement est vérifiée à l'interface liquide-solide. On suppose de plus que l'écoulement est stationnaire, non inertiel (petit nombre de Reynolds  $Re$ ) et que les effets visqueux sont petits devant les effets capillaires (petit nombre capillaire  $Ca$ ) [87]. Un développement en  $Ca$  permet alors d'obtenir les équations de “lubrification étendue aux pentes arbitraires”, reliant les épaisseur  $h$  et pente  $\theta$  locales de l'interface liquide/vapeur en coordonnée curvilinéaire  $s$  (définitions des notations en Figure 1.9, éléments de démonstration en annexe D) [50] :

$$\begin{cases} \frac{dh}{ds} &= -\sin \theta \\ \frac{d^2\theta}{ds^2} &= -\frac{\cos(\alpha+\theta)}{L_c^2} - \frac{2\sin^3\theta \text{ Ca}}{(\theta - \sin\theta \cos\theta)h^2} \end{cases} \quad (1.3)$$

Par rapport à la lubrification habituelle où la pente de l'interface est supposée faible, ici c'est sa courbure qui est supposée petite. Il n'y a donc aucune hypothèse de lubrification, mais on qualifie cette approche de “lubrification étendue aux pentes arbitraires” car les équations obtenues ont la même structure mathématique que les équations de lubrification. De plus, l'inclinaison de la plaque est prise en compte via l'angle  $\alpha$  dans le terme de gravité, ce qui change quantitativement et qualitativement le résultat [54].

On résout numériquement ces équations, en utilisant une méthode de tir (code écrit en C++ par Bruno Andreotti). Pour cela, on intègre avec la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 en démarrant loin de la ligne de contact, où le système d'équations (1.3) admet comme solution asymptotique (calculée en annexe D) :

$$\begin{cases} h &\simeq L_c \left[ -(s/L_c) \cos \alpha - \sin \alpha A \exp(s/L_c) + \frac{2\sin \alpha \cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha)(s/L_c)} \right] \\ \theta &\simeq \frac{\pi}{2} - \alpha + A \exp(s/L_c) + \frac{2\cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha)(s/L_c)^2} \end{cases} \quad \text{quand } s \rightarrow -\infty. \quad (1.4)$$

entièrement déterminée par la constante d'intégration  $A$ . Afin de régulariser la divergence de la contrainte visqueuse à la ligne de contact, on coupe l'intégration quand l'épaisseur  $h$  atteint une certaine échelle microscopique  $l_\mu$ , où on obtient l'angle microscopique  $\theta_\mu$  et l'ascension capillaire  $z$ . Cette résolution numérique a déjà été utilisée pour prédire  $z(Ca)$  ou de façon équivalente  $\theta_M(Ca)$ , en supposant que  $\theta_\mu$  est égal à l'angle de contact d'équilibre [50, 53, 77]. Dans notre étude, et pour la première fois, on inverse la méthode en calculant  $\theta_\mu(Ca)$  à partir de  $z(Ca)$ . Concrètement, pour un point expérimental  $\{z ; Ca\}$  donné, on trouve par dichotomie la constante  $A$  –et donc l'unique ménisque– qui donne la bonne ascension capillaire  $z$  pour une vitesse de plaque  $Ca$  donnée. En particulier, on peut extraire l'angle de l'interface  $\theta_\mu(Ca)$  à l'échelle microscopique  $l_\mu$ . Cette méthode est valable à la condition que toutes les autres sources de dissipation dans le système soient localisées au voisinage de la ligne de contact, à une échelle plus petite que  $l_\mu$ . Dans ce cadre, toute une variété de processus –activation thermique de la ligne de contact sur les défauts de la surfaces, visco-élasticité du substrat, ...– détermine



la dépendance  $\theta_\mu(\text{Ca})$ , qui joue le rôle de condition limite pour l'écoulement hydrodynamique multi-échelle.

On postule que la divergence de la contrainte visqueuse à la ligne de contact est régularisée par un processus de glissement à l'interface solide/liquide. On aurait pu adopter une condition de glissement de Navier à la surface solide pour établir les équations hydrodynamiques ; mais de façon équivalente on résout en fait les équations avec condition de non-glissement en coupant l'intégration à une échelle microscopique  $l_\mu$ , donnée par la longueur de glissement. Pour la plupart des systèmes étudiés au cours de cette thèse, les angles de contact sont aigus (sauf pour le système {PDMS ; eau}, dont la dynamique est représentée en Figure 2.12), auquel cas il est raisonnable de considérer que les longueurs de glissement sont de tailles moléculaires [88, 89]. On a donc choisi de prendre  $l_\mu$  égale à la taille d'une molécule de liquide. En outre, comme le suggère l'équation de Cox-Voïnov (2) qui est une solution approximative des équations (1.3), l'amplitude de la dissipation visqueuse ne dépend que logarithmiquement du choix de l'échelle microscopique si bien que l'incertitude sur ce paramètre a peu d'impact sur le résultat. L'ensemble des valeurs utilisées pour les paramètres des différents liquides ( $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $l_\mu$ , ...) sont données en annexe B.

La mesure de la limite d'entraînement de film (asymptote à  $\text{Ca}^*$  sur la Figure 1.8) peut être analysée par une deuxième méthode. En effet, on peut intégrer les équations de lubrification (1.3) en partant asymptotiquement d'un film d'épaisseur constante  $h^*$ , déterminé de façon univoque par le seuil d'entraînement de film  $\text{Ca}^*$  (démonstration en annexe D) :

$$h^* = L_c \sqrt{\frac{-3 \text{Ca}^*}{\cos \alpha}}. \quad (1.5)$$

La solution asymptotique au niveau du film est :

$$\begin{cases} h & \simeq h^* [1 - B \exp(qs)] \\ \theta & \simeq h^* q B \exp(qs) \end{cases} \quad \text{quand } s \rightarrow -\infty, \quad (1.6)$$

$$\text{avec} \quad q = \frac{1}{L_c} \frac{\sin \alpha + \left( \sqrt{\frac{9 \cos^3 \alpha}{-\text{Ca}^*} - \sin^3 \alpha} - \frac{3 \cos^{3/2} \alpha}{\sqrt{-\text{Ca}^*}} \right)^{2/3}}{\sqrt{3} \left( \sqrt{\frac{9 \cos^3 \alpha}{-\text{Ca}^*} - \sin^3 \alpha} - \frac{3 \cos^{3/2} \alpha}{\sqrt{-\text{Ca}^*}} \right)^{1/3}}, \quad (1.7)$$

entièrement déterminée par la constante d'intégration  $B$ . Ceci donne un unique point  $\theta_\mu^*(\text{Ca}^*)$ , qui doit se trouver sur la courbe  $\theta_\mu(\text{Ca})$  déterminée par la première méthode.

**Mise en pratique.** – En Figure 1.10 sont données les dynamiques de l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$  et microscopique  $\theta_\mu$ , déduits de la dynamique de l'ascension capillaire  $z$  représentée en Figure 1.8.

Aux basses vitesses, les deux angles de contact coïncident : sur ces 3 décades de vitesses on peut considérer le système comme un ménisque quasi-statique connecté à un angle de contact dynamique.

Aux vitesses plus grandes, les angles se différencient : l'angle de contact macroscopique s'éloigne davantage de sa valeur d'équilibre que l'angle de contact microscopique. En effet, l'angle macroscopique prend en compte la dissipation visqueuse dans l'ensemble du ménisque, de l'échelle microscopique –typiquement nanométrique– à l'échelle macroscopique –typiquement millimétrique–. Chacune des 6 décades d'échelle contribue de façon égale à la dissipation, comme le suggère le facteur logarithmique de l'équation de Cox-Voïnov (2), solution asymptotique des équations hydrodynamiques (1.3). Le choix de la longueur microscopique  $l_\mu$  n'a donc qu'un faible impact sur la détermination de l'angle de contact microscopique.

Quand on approche la transition dynamique d'entraînement de film, en  $z = z_c$  l'angle macroscopique atteint  $\theta_M = 0$  et l'angle microscopique atteint sa valeur minimale  $\theta_{\mu, c}$  (non nulle). Au-delà de  $z_c$ , l'angle macroscopique n'est plus défini, tandis que l'angle microscopique rebrousse

en repassant sur la même courbe jusqu'à tendre vers une valeur constante  $\theta_\mu^*$  quand  $Ca \rightarrow Ca^*$ . On constate que la méthode de tir à partir d'un film d'épaisseur constante (asymptote à  $Ca^*$  en pointillés verts dans la Figure 1.8a) donne le même point  $\theta_\mu^*(Ca^*)$  (croix verte dans la Figure 1.10).

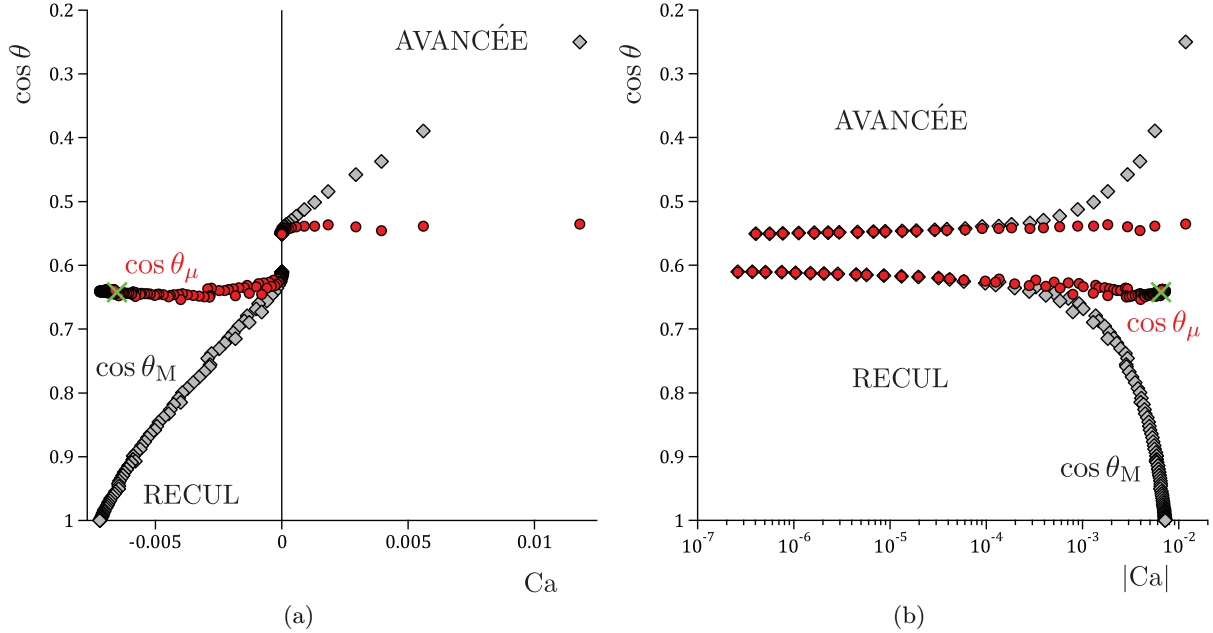


FIGURE 1.10 – Dynamiques de l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$  (losanges gris) et microscopique  $\theta_\mu$  (cercles rouges), déduits de la dynamique de l'ascension capillaire  $z$  (dynamique représentée en Figure 1.8), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). La croix verte est le point  $\theta_\mu^*(Ca^*)$  obtenu à partir de l'asymptotique au film. Le système de mouillage {FC725 ; V100} utilisé pour cette mesure est décrit dans le chapitre 3.

## 1.5 Performances

**Des angles de contact bien définis.** – Avec cette méthode, les angles de contact sont déterminés de façon indirecte à partir de l'ascension capillaire  $z$ , mais ont des interprétations théoriques claires. En particulier, l'angle macroscopique  $\theta_M$  n'est :

- ni un angle de contact *apparent*, mesuré de profil avec un rapporteur à une certaine échelle donnée par la résolution de l'image [31, 32, 36, 44, 60, 67, 79, 80, 90, 91]
- ni un angle de contact *externe*, issu de l'extrapolation d'un ajustement du profil de l'interface loin de la ligne de contact [37, 55, 56, 92, 93].

Cette façon de mesurer indirectement l'angle macroscopique peut être rapprochée conceptuellement d'autres méthodes [94] :

- la mesure de rayons de contact de gouttes submillimétriques, où on suppose que la goutte est hémisphérique [38, 40, 41, 59]
- la méthode dite de la balance de Wilhelmy, où on mesure la force de traction exercée par le liquide sur la plaque [28, 74, 95, 96, 97, 98, 99].

**La séparation des contributions dissipatives.** – C'est la première fois qu'est calculée la dynamique de l'angle de contact microscopique par la résolution du problème hydrodynamique inversé, c'est-à-dire  $\theta_\mu$  à partir de  $z$ , et non le contraire, bien que tous les éléments nécessaires à cette opération soient connus depuis des années.

Cette démarche permet en quelque sorte de retrancher la contribution visqueuse dans l'ensemble du ménisque, et ainsi d'isoler les autres contributions à la dissipation. Le problème est

réduit donc à l'étude de la dynamique résiduelle de l'angle microscopique  $\theta_\mu(\text{Ca})$ , qui peut être prépondérante, comme nous le verrons dans le chapitre 2.

**Une précision record.** – Quand l'échantillon est au repos, le niveau de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  fluctue avec un bruit d'écart type d'environ  $0,03 \mu\text{m}$ , tandis que le niveau du bain  $z_{\text{bain}}$  – plus sensible aux vibrations mécaniques –, fluctue lui de  $0,5 \mu\text{m}$ .

On atteint en fait une précision d'environ  $1 \mu\text{m}$  sur les variations de l'ascension capillaire  $z$ , étant donné le bruit résiduel lorsque la ligne de contact bouge. Ce bruit n'est pas un bruit de détection, mais correspond aux déformations de la ligne de contact dus aux défauts de la surface, et contient potentiellement de l'information concernant les phénomènes physiques en jeu [35, 74, 95, 100, 101, 102, 103, 104], mais lors de cette thèse nous nous sommes concentrés sur l'étude de la valeur moyenne de  $z$ .

Finalement, cette technique nous permet de mesurer les variations de l'angle de contact, et donc la dynamique, avec une précision de  $0,01^\circ$ . C'est nettement mieux que les méthodes de visualisation de profil, qui ont une précision de l'ordre du degré. Le succès de la méthode provient du fait que l'on convertit la mesure d'un angle à la mesure d'une longueur, qui plus est moyennée dans l'espace et le temps.

En revanche, la valeur absolue de l'angle de contact est mesurée avec une précision moindre, de l'ordre du degré, à cause des erreurs systématiques provenant principalement des défauts d'alignement et des dérives résiduelles.

Pour quantifier la stabilité de la mesure, on a utilisé un système {solide ; liquide} qui ne vieillit pas aux échelles de temps de mesures (typiquement une dizaine d'heures pour une dynamique complète), système qui est présenté dans le chapitre 2. Pendant 8 heures, on a réalisé des cycles de plongée/recul à  $100 \mu\text{m/s}$  sur  $4 \text{ mm}$  de l'échantillon. En Figure 1.11 sont tracés les niveaux de la ligne de contact à l'avancée et au recul ( $z_{\text{ligne}}^a$  et  $z_{\text{ligne}}^r$ ), le niveau du bain ( $z_{\text{bain}}$ ), et l'ascension capillaire obtenue après compensation des dérives du bain ( $z^a$  et  $z^r$ ). La dérive de  $2 \mu\text{m}$  du bain semble corrélée au moins en partie à la dérive de  $0,04^\circ\text{C}$  de la température. La ligne de contact dérive dans le même sens de  $5 \mu\text{m}$ , et l'écart constant entre les niveaux d'avancée  $z^a$  et de recul  $z^r$  témoigne de l'absence de vieillissement de la dynamique du système de mouillage utilisé. Après compensation de la variation du niveau du bain, l'ascension capillaire dérive toujours, mais d'une quantité moindre de  $3 \mu\text{m}$ . Une des causes de cette dérive résiduelle provient du fait que la longueur capillaire  $L_c$ , qui fixe la taille caractéristique de l'ascension capillaire, suit la dérive de la température. Mais on ne peut pas non plus complètement exclure une dérive de la mouillabilité moyenne de la surface, quand bien même la dynamique est invariante.

**Une évaluation stricte de l'homogénéité et de la stabilité des échantillons.** – Cette technique de balayage de l'échantillon permet d'estimer le degré d'homogénéité de l'échantillon, en observant d'une part les déformations de la ligne de contact en direct, et d'autre part les fluctuations de l'ascension capillaire moyenne le long de l'échantillon (comme expliqué dans la section 1.3), avec une précision de l'ordre de  $0,01^\circ$ .

Grâce à la limitation des dérives, la mesure aux temps longs permet également d'estimer la stabilité du système {solide ; liquide} utilisé. Les mesures représentées en Figure 1.11 – obtenues pour un système de mouillage vieillissant très peu voire pas – permettent de calibrer quel est le vieillissement minimal perceptible. Concrètement, on est capable de détecter une dérive de l'hystérésis de l'ordre de  $0,01^\circ$ , et une dérive de la mouillabilité moyenne de l'ordre de  $0,03^\circ$ , valeur calculée à partir de la dérive résiduelle de  $5 \mu\text{m}$  du niveau de la ligne de contact (Figure 1.11).

**Une large gamme de mesure.** – L'ascension capillaire est mesurable sur une plage de l'ordre de  $12 \text{ mm}$ . Comme sa taille caractéristique est fixée par la longueur capillaire, qui est millimétrique pour les liquides ordinaires, le champ d'observation permet de couvrir :

- l'ensemble des ménisques stationnaires observables, correspondant à des angles de contact macroscopiques  $\theta_M$  entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ,
- les films transitoires apparaissant au-delà du seuil d'entraînement.

On mesure la dynamique de mouillage sur 7 décades de vitesses, de  $|V_{\min}| = 1 \text{ nm/s}$  à  $|V_{\max}| = 1 \text{ cm/s}$ . C'est en fait  $|V_{\max}|$  qui limite la plage d'ascensions capillaires mesurables. Selon le système {solide; liquide} utilisé, on n'atteindra pas forcément  $\theta_M = 180^\circ$  à l'avancée, ou l'entraînement de film pour  $\theta_M = 0^\circ$  au recul.

On peut estimer cette limitation au recul pour les systèmes où la dissipation visqueuse dans le ménisque est prépondérante, et en assimilant l'angle microscopique  $\theta_\mu$  à une constante. En utilisant l'équation de Cox-Voïnov (2), la transition est atteinte en  $\theta_M = 0$ , c'est-à-dire pour  $|Ca_c| = \frac{\theta_\mu^3}{9 \ln(l_M/l_\mu)}$ . L'entraînement de film liquide est donc d'autant plus facilement accessible que l'angle d'équilibre est petit et la viscosité grande. La limite expérimentale pour la vitesse  $|V_{\max}|$  se traduit par un angle d'équilibre maximal permettant d'observer la transition dynamique  $\theta_{\mu, \max} = \left(9 \ln(l_M/l_\mu) \frac{\eta |V_{\max}|}{\gamma}\right)^{1/3}$ . Pour un fluide simple, on prend  $\eta = 1 \text{ mPa.s}$ ,  $\gamma = 25 \text{ mN/m}$  et  $\ln(l_M/l_\mu) = \ln(1 \text{ mm}/1 \text{ nm}) \simeq 14$ , ce qui donne  $\theta_{\mu, \max} = 21^\circ$ . Ce critère est donc assez limitatif, et idéalement il faudrait améliorer le dispositif en utilisant une platine de translation et des caméras plus rapides. En pratique, on a plutôt utilisé des huiles silicones fournissant des grandes viscosités (chapitre 3), ou des systèmes qui sont le siège de dissipations supplémentaires massives (chapitre 2). Comme expliqué au début de ce chapitre, mesurer la transition d'entraînement de film permet de conforter l'absence d'erreur durant la mesure de la dynamique de l'ascension capillaire ou durant le calcul de l'angle microscopique. Mais on peut bien sûr se passer de ces garde-fous, et mesurer la dynamique dans une gamme restreinte sans atteindre la transition d'entraînement de film.

**Une méthode applicable à beaucoup de systèmes.** – Cette technique de mesure de la dynamique de mouillage peut être utilisée de façon générique pour la plupart des systèmes, y compris lorsque le liquide est volatil, comme le décane utilisé pour la mesure de calibration en Figure 1.11. Elle est même potentiellement adaptable aux systèmes composés d'une phase solide et de deux phases liquides.

Il faut simplement être capable de disposer d'un échantillon plat de taille centimétrique. Toutefois, si le liquide n'est pas transparent seuls les angles de contact macroscopiques aigus sont mesurables.

Enfin, des adaptations seraient nécessaires pour utiliser des liquides présentant une certaine réactivité et/ou toxicité : liquide hygroscopique, solvant nocif volatile, métaux liquides s'oxydant en surface, ...

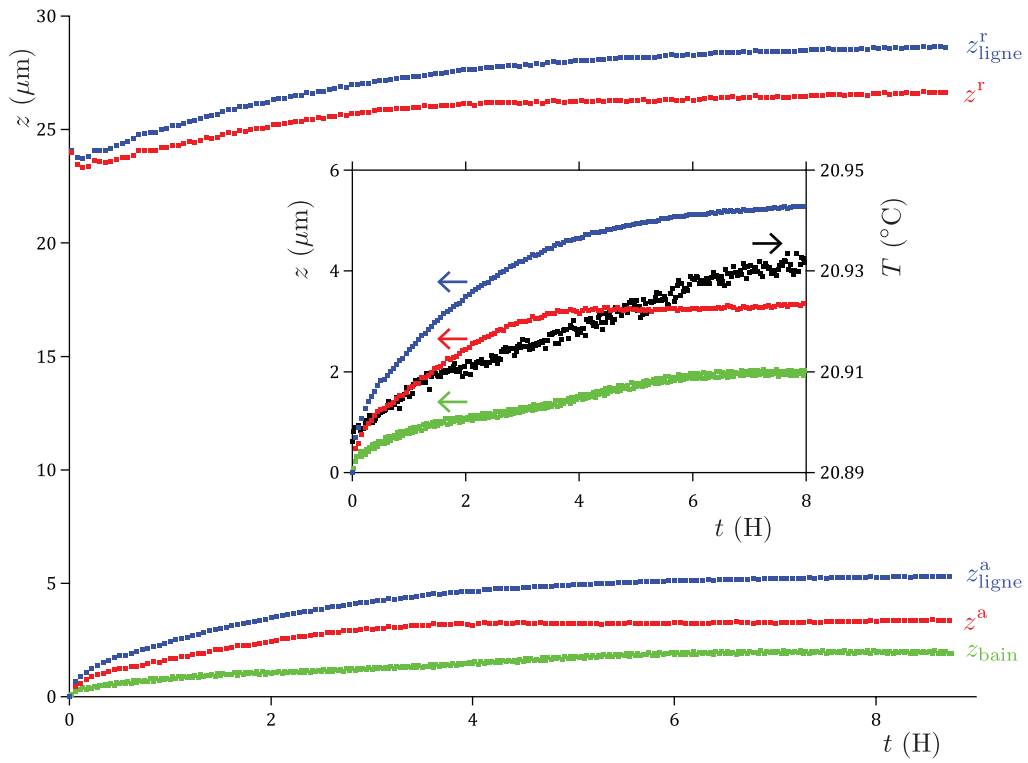


FIGURE 1.11 – Variations temporelles des niveaux du bain  $z_{\text{bain}}$ , de la ligne de contact  $z_{\text{ligne}}$  et de l'ascension capillaire  $z$  pendant le recul et l'avancée de la ligne triple à  $100 \mu/\text{s}$ . Insert : zoom sur les signaux pour l'avancée, superposés à la dérive temporelle de la température du bain. Le système de mouillage {PDMS (N=126) ; décane} utilisé est décrit dans le chapitre 2.

## Chapitre 2

# Une couche nanométrique de polymères peut piloter toute la dynamique

[↑ Table des matières](#)

---

<b>2.1</b>	<b>Système d'étude</b>	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Phénoménologie : hystérésis minimale &amp; sur-dissipation</b>	<b>44</b>
<b>2.3</b>	<b>Effet de la taille du PDMS adsorbé</b>	<b>46</b>
<b>2.4</b>	<b>Modèle de dissipation visco-élastique</b>	<b>49</b>
<b>2.5</b>	<b>Effet du liquide de mouillage</b>	<b>55</b>
<b>2.6</b>	<b>Validité de la méthode de détermination de l'angle microscopique</b>	<b>59</b>

---

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un système particulier : un solide recouvert d'une couche nanométrique de polymères, appelée pseudo-brosse. La dynamique de mouillage d'un liquide sur un tel substrat va se révéler être complètement déterminée par la mécanique des polymères. En outre, nous verrons que ce type de système conduit à des propriétés tout-à-fait remarquables. En effet, nous montrerons d'une part que sous certaines conditions il est possible de produire une hystérésis extrêmement faible ( $< 0,07^\circ$ ), et que d'autre part cette couche nanométrique est le siège d'une dissipation spécifique, qui peut largement dominer la dissipation visqueuse dans l'écoulement macroscopique de liquide. Concrètement, nous étudierons la dépendance des propriétés de mouillage en fonction de la taille des polymères et de la nature du liquide, et nous proposerons un modèle de dissipation visco-élastique dans le dépôt nanométrique, obtenu dans le cadre de notre collaboration avec Hugo Perrin et Bruno Andreotti du laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes de l'ESPCI.

Nous remercions Frédéric Restagno du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay pour son accueil dans le monde des brosses de polymères et ses conseils pour la fabrication des échantillons, ainsi que Yvette Tran et Emilie Verneuil du laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle de l'ESPCI pour les mesures ellipsométriques.

## 2.1 Système d'étude

**Pourquoi des surfaces couvertes de couches moléculaires ou polymériques ?** – Plusieurs nécessités contraignent le choix du système {solide ; liquide} de mouillage . Notamment, on souhaite avoir :

1. une situation de mouillage partiel, c'est-à-dire un angle de contact d'équilibre différent de  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ,
2. un système modèle pour sonder les propriétés fondamentales de la dynamique de l'angle de contact,
3. une surface facile à produire et qui fournisse des résultats reproductibles.

Qualitativement, le mouillage partiel est obtenu quand les interactions qui responsables de la cohésion des deux phases condensées sont comparables [3]. Si le solide est de “basse énergie”, c'est-à-dire avec des énergies d'interactions de l'ordre de  $k_B T$  (où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvins) obtenues avec des liaisons de Van der Waals ou hydrogènes, l'angle de contact sera non nul pour la plupart des liquides. Les matériaux à base de polymères, tels les élastomères ou les gels, sont les représentants les plus couramment usités de cette catégorie. Si le solide est de “haute énergie”, c'est-à-dire avec des énergies d'interactions de l'ordre de l'eV obtenues avec des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques, il faut utiliser des liquides de hautes énergies également. Par exemple, la silice hydrolysée en surface –c'est-à-dire une matrice de  $\text{SiO}_2$  avec des groupements terminaux silanols  $\text{SiOH}$  obtenus par exemple par traitement dans un mélange piranha– est partiellement mouillée par les métaux qui sont liquides à température ambiante (mercure, gallium, alliages, ... [105, 106]) où à haute température (comme l'étain [60]), ou encore par l'eau lorsque la phase vapeur est remplacée par une huile silicone [107].

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre 0 d'introduction, la dynamique de l'angle de contact dépend de façon cruciale des détails de la surface à l'échelle microscopique. À ce titre, les wafers de silicium paraissent être parmi les meilleurs systèmes modèles possibles, puisqu'ils sont quasiment plans à l'échelle atomique avec une rugosité RMS (écart type sur le profil de hauteur de la surface) inférieure au nanomètre, et qu'ils peuvent supporter des procédés de nettoyage très efficaces permettant de produire une surface avec très peu de défauts chimiques. Le problème est que ces surfaces appartiennent à la catégorie des surfaces à “hautes énergies”, et produisent donc une situation de mouillage total. C'est pourquoi on les recouvre souvent de couches de molécules ou de polymères pour abaisser leurs tensions de surfaces. Par exemple, une couche sub-micrométrique de polymères fluorés sera utilisée dans le chapitre 3, et comparée aux monocouches auto-assemblées de molécules (silanes, thiols, ...) dans le chapitre 5.

**Pourquoi les pseudo-brosses ?** – Les pseudo-brosses sont des couches nanométriques de polymères adsorbés sur une surface solide (Figure 2.1b). Elles sont connues pour modifier de façon drastique les propriétés mécaniques de la surface, notamment en ce concerne les propriétés de glissement [108] et de friction [109, 110, 111]. Leur étude est un problème d'intérêt général, puisqu'elles peuvent modéliser la surface des matériaux macroscopiques à base de polymères, qui sont omniprésents dans notre quotidien ou dans l'industrie : les élastomères, les gels, ...

Bien que relativement peu utilisées dans le contexte du mouillage, et encore moins de la dynamique de l'angle de contact, ce sont pourtant des systèmes de choix pour étudier la physique de la ligne triple. En effet, nous allons d'abord voir qu'elles se fabriquent très aisément et produisent une situation de mouillage partiel très homogène, stable et reproductible. Mais encore, nous allons montrer que la pseudo-brosse peut conférer à la surface des propriétés spectaculaires. Premièrement, elles permettent sous certaines conditions d'obtenir des hystérésis les plus faibles jamais mesurées ( $< 0,07^\circ$ ), ce qui en fait des systèmes modèles pour l'étude de la dynamique de mouillage. En effet, dans le chapitre 4 nous utiliserons la pseudo-brosse comme surface de



référence, sur laquelle nous ajouterons des défauts de façon contrôlée afin d'en étudier leurs effets. Deuxièmement, nous allons établir que cette couche nanométrique peut être le siège d'une contribution supplémentaire à dissipation, provenant de sa visco-élasticité, et qui peut largement dominer la dissipation visqueuse dans l'écoulement macroscopique de liquide.

**Méthode de fabrication.** – Nous avons étudié les pseudo-brosses de polydiméthylsiloxane (PDMS) adsorbé sur un wafer de silicium, ou plus précisément sur la couche native d'oxydation en surface constituée de silice.

Le wafer de silicium (fourni par Sil'tronix Silicon Technologies) est découpé par clivage avec une pointe diamant, le fragment centimétrique est alors nettoyé pendant 10 minutes dans un mélange piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un rapport approximatif 1 : 1), puis rincé pendant quelques minutes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et enfin séché sous flux d'azote. La surface est ensuite placée sous plasma à oxygène pendant 20 minutes (à la puissance radio-fréquence maximale de 30 W avec le Harrick Plasma PDC-002), juste avant d'être immergée dans un bain d'huile silicone, c'est-à-dire un fondu de PDMS composé de chaînes de tailles données  $N \in \{9 ; 26 ; 79 ; 126 ; 232 ; 665 ; 1571\}$  (Figure 2.1a, fourni par Gelest, Inc. sous la nomenclature DMS-T), et d'être ensuite porté à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Cela permet d'activer thermiquement l'adsorption irréversible des chaînes polymériques sur la surface [112]. Les chaînes libres sont finalement retirées par rinçage dans trois bains successifs de toluène (durant typiquement 5 minutes - 5 minutes - 3 heures), et l'échantillon est séché sous flux d'azote.

Ce protocole simple et peu exigeant fournit des surfaces aux propriétés de mouillage reproductibles (estimation dans la partie 2.2). Les épaisseurs des pseudo-brosses sèches, mesurées par ellispométrie, sont bien nanométriques (valeurs recensées dans la Table 2.1).

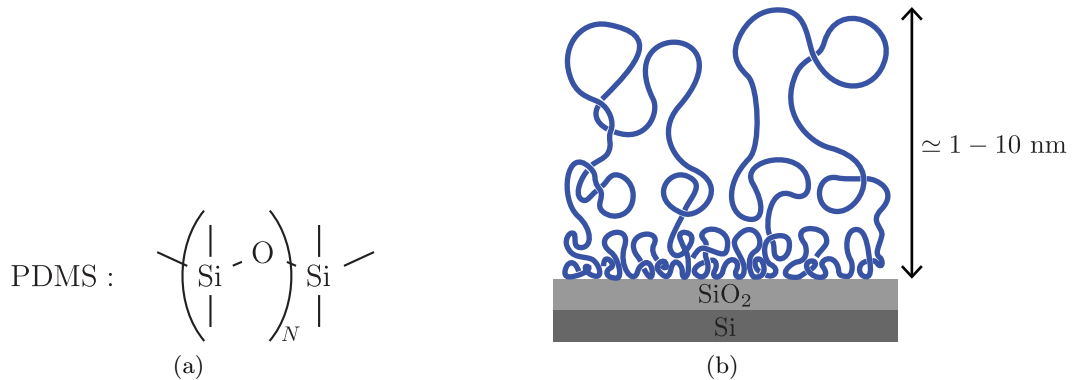


FIGURE 2.1 – (a) Formule topologique du polydiméthylsiloxane (PDMS) avec terminaisons triméthylsiloxyle. (b) Structure typique d'une pseudo-brosse en bon solvant [112], accrochée sur un wafer de silicium (couvert d'une couche native de silice).

**Un système de choix pour étudier le mouillage.** – Lorsqu'on utilise le décane comme liquide de mouillage, on constate tout d'abord qu'on est en situation de mouillage partiel. Qualitativement, ce n'est pas une propriété évidente [113, 114, 115, 116, 117], si l'on considère le fait que le décane est un bon solvant pour le PDMS, puisque des taux de gonflement de typiquement 19% sont mesurés avec des PDMS réticulés [118].

La surface est très propre, comme le montre le faible bruit sur l'ascension capillaire  $z$  en Figure 2.2. Sur ce graphe, on constate que l'ascension capillaire (compensée des variations du bain) augmente linéairement de  $\Delta z \simeq 1,2 \mu\text{m}$  lorsqu'on plonge la surface de  $\Delta x \simeq 1400 \mu\text{m}$ , et que cette pente est indépendante de la vitesse considérée (traces bleues et rouges). On a constaté un tel phénomène de façon systématique sur toutes les pseudo-brosses testées. *A priori*, on peut l'attribuer à un gradient de mouillage uniforme le long de l'échantillon, de l'ordre de  $0,1^\circ/\text{mm}$  (plus mouillant en haut de la plaque), indépendant de la vitesse. Mais si on retourne l'échantillon,



le gradient n'est pas retourné (toujours plus mouillant en haut de la plaque) : ce phénomène ressemble donc à un artefact de mesure le long de la verticale ! Mais toutes les tentatives pour en trouver la cause se sont avérées négatives : défaut d'alignement, déflexion dû au couple de la poussée d'Archimède, gradient de température, ... En fait, parmi tous les systèmes de mouillage testés au cours de cette thèse, cet effet n'est détectable que pour les pseudo-brosses (pas visible en Figure 1.7), car comme nous le verrons par la suite c'est le seul système qui offre un niveau de bruit et une hystérésis aussi faibles. Finalement, comme cet artefact n'influence pas la dynamique, on le prend en compte en l'associant à une erreur sur la mesure de l'angle absolu.

Les propriétés de mouillage sont extraordinairement stables dans le temps, si bien que ce système a servi d'étalon pour quantifier la stabilité du dispositif expérimental (voir la partie 1.5, et la Figure 1.11).

En outre, c'est un procédé qui peut être utilisé sur de nombreux substrats, qui s'oxydent en surface [119] : silicium (wafer de silicium, lame de verre) ou métaux (tel l'aluminium, utilisé dans la partie 5.3 du chapitre 5).

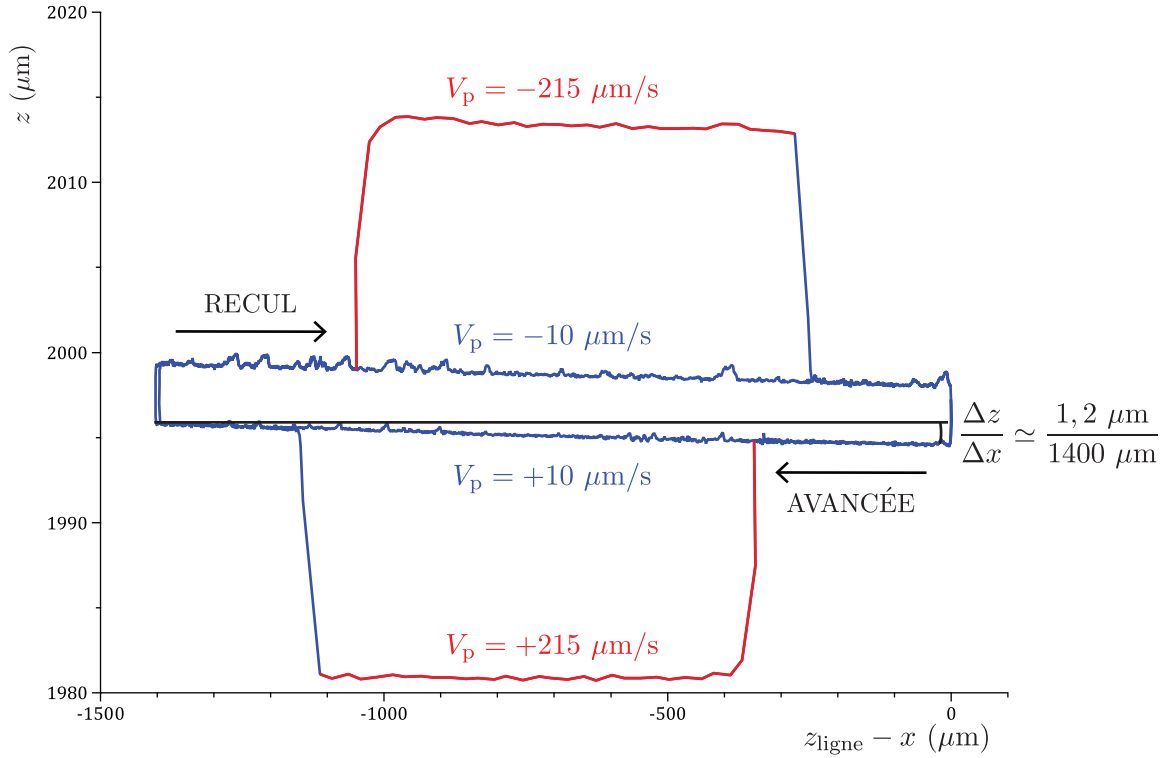


FIGURE 2.2 – Ascension capillaire  $z$  (compensée des variations du bain) en fonction de la position de la ligne de contact sur l'échantillon  $z_{\text{ligne}} - x$  (origine au point de départ). Un premier cycle d'avancée/recul est effectué à vitesse constante ( $10 \mu\text{m/s}$ , trace bleue) afin d'évaluer l'homogénéité du substrat. Lors d'un deuxième cycle, la vitesse de la plaque est commutée entre une vitesse de référence ( $10 \mu\text{m/s}$ ) et une vitesse de mesure (ici  $215 \mu\text{m/s}$ , trace rouge). Le système de mouillage utilisé est {PDMS ( $N = 126$ ) ; décane}. On constate l'existence d'une légère pente, indépendante de la vitesse considérée, correspondant à un gradient de mouillage de  $0,1^\circ/\text{mm}$ .

## 2.2 Phénoménologie : hystérésis minimale & sur-dissipation

En Figure 2.3 est représentée la dynamique obtenue pour le décane mouillant une pseudo-brossee constituée de  $N = 126$  monomères. Cette dynamique présente des caractéristiques tout à fait inhabituelles, qu'on constate en la comparant à la dynamique représentée en Figure 1.10, qui a l'allure des dynamiques de l'angle de contact habituellement observées.

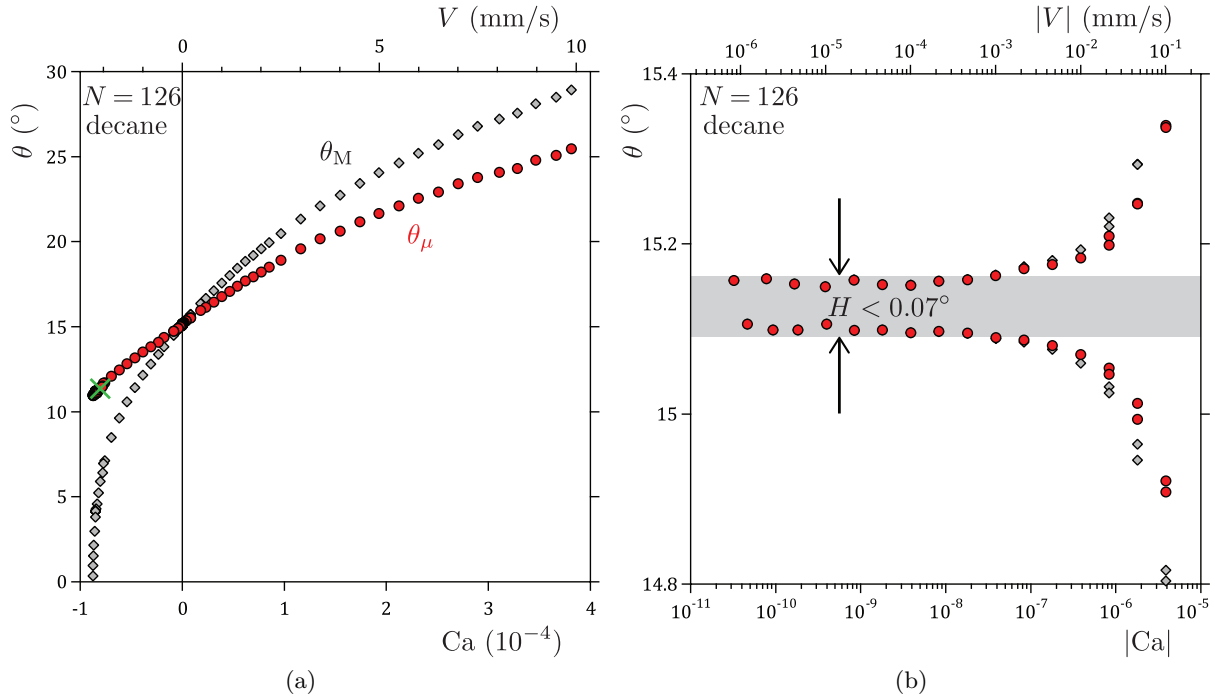


FIGURE 2.3 – Dynamiques de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$  (losanges gris) et microscopique  $\theta_\mu$  (cercles rouges), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). La croix verte est le point  $\theta_\mu^*$  ( $Ca^*$ ) obtenu à partir de l’asymptotique au film. Le système de mouillage utilisé est {PDMS ( $N = 126$ ); décane}. En (a), on observe une hystérésis très faible aux basses vitesses (quasi-continuité entre les branches d’avancée et de recul), et une dissipation massive à l’échelle microscopique aux hautes vitesses (variation quasi-linéaire de  $\theta_\mu$  avec  $Ca$ ).

**Une hystérésis extrêmement faible.** – Aux basses vitesses, l’hystérésis de l’angle de contact est remarquablement faible, à tel point que les deux branches d’avancée/recul semblent quasiment former une courbe continue en repère linéaire (Figure 2.3a). Sur les 3 décades de vitesses les plus basses, l’écart entre les deux branches est constant, aux erreurs de mesures près (voir la dispersion des points sur la Figure 2.3b). On peut donc définir l’hystérésis  $H$  comme l’écart entre les angles macroscopiques d’avancée et de recul lorsque la vitesse tend vers 0 (coïncidant avec leurs équivalents microscopiques) :

$$H = (\theta_{M,a} - \theta_{M,r})_{V \rightarrow 0} , \quad (2.1)$$

et on a alors  $H < 0,07^\circ$  pour  $Ca < 4 \cdot 10^{-8}$  ( $V < 1 \mu\text{m/s}$ ), ou encore  $H < 2 \cdot 10^{-4}$  si on considère les cosinus, ce qui est une valeur record. De même, on peut estimer l’angle d’équilibre comme l’angle milieu entre ces deux angles :

$$\theta_{eq} = \frac{1}{2} (\theta_{M,a} + \theta_{M,r})_{V \rightarrow 0} , \quad (2.2)$$

et on obtient  $\theta_{eq} = 15,13 \pm 1^\circ$ , dont l’incertitude a pour seule origine les erreurs systématiques de mesure, et pas la latitude de choix possibles entre  $\theta_{M,a}$  et  $\theta_{M,r}$ . D’ailleurs, le résultat ne dépend pas de façon notable du choix arbitraire de faire la moyenne en angle ou en cosinus.

Cette hystérésis est beaucoup plus faible que les hystérésis habituellement relevées : c’est tout simplement l’hystérésis la plus faible jamais mesurée. Les systèmes ordinaires, de l’eau sur un wafer de silicium neuf, donnent des hystérésis de typiquement 10 degrés [20, 23]. Jusqu’alors, les hystérésis les plus faibles mesurées étaient de l’ordre de degré, et ont été obtenues via deux stratégies principales.

- Soit on essaie de déposer des monocouches auto-assemblées de silanes de façon la plus homogène possible, en suivant des protocoles de fabrication exigeants, car longs et précis [120, 121, 122, 123]. Nous avons mesuré la dynamique de mouillage du décane sur un substrat de ce type, fabriqué en suivant le protocole donné dans [123]. Cette dynamique est représentée en Figure 5.9 de la partie 5.4 du chapitre 5 : on obtient une hystérésis de l'ordre de  $2^\circ$ .
- Soit on utilise des substrats mous, élastomères ou gels par exemple, qui sont à mi-chemin de la perfection qu'est la surface d'un liquide [119, 124, 125, 126, 127].

Qualitativement, nous interprétons la faiblesse de l'hystérésis en voyant la pseudo-brosse comme une phase quasi-liquide qu'on a accrochée à la surface. En effet, comme en témoigne l'état fondu du PDMS lors la fabrication, le PDMS a une température de transition vitreuse faible ( $T_g = -128^\circ$ ), et est donc liquide à température ambiante. Or, en l'absence d'impuretés, la surface d'un liquide est parfaitement homogène jusqu'à l'échelle moléculaire, et on s'attend à avoir une hystérésis nulle [6]. Cette explication est un peu rapide, puisque les propriétés dynamiques des polymères sont susceptibles d'être modifiées lorsqu'ils sont confinés à l'échelle nanométrique [128, 129]. Mais ce sont des considérations extrêmement complexes et encore débattues à propos de la transition vitreuse, que nous n'aborderons pas dans cette thèse.

Plus précisément, nous allons montrer dans la partie 2.3 que la capacité de la pseudo-brosse à induire une hystérésis faible dépend en fait de la longueur des chaînes de polymères. De plus, comme le décane est un bon solvant du PDMS, on s'attend à ce que la pseudo-brosse soit gonflée et que la présence de molécules de liquides environnant les polymères modifient leurs dynamiques. En effet, nous allons voir dans la partie 2.5 que l'hystérésis est minimale lorsque le liquide de mouillage est le meilleur solvant possible du PDMS. À ce titre, on peut rapprocher conceptuellement notre système de mouillage des surfaces dites "SLIPS", où une surface solide est texturée et imprégnée d'un lubrifiant, sur laquelle on dépose une goutte d'un autre liquide non miscible [130, 131, 132]. Mais les performances en terme d'hystérésis obtenues pour ces surfaces "SLIPS" sont rarement meilleures que le degré.

**Une sur-dissipation massive.** – Si la seule source de dissipation était d'origine visqueuse (pas de défauts de surface notamment), l'angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  serait constant. Au contraire, on observe aux hautes vitesses une variation quasi-linéaire de l'angle microscopique avec la vitesse de la ligne triple (Figure 2.3a). Dans la partie 2.3, nous constaterons que cet effet dépend significativement de la longueur des chaînes de polymères, ce qui montre que cette variation quasi-linéaire de l'angle microscopique est due à l'existence d'une source de dissipation supplémentaire, localisée au voisinage de la ligne de contact, et causée par la présence de la pseudo-brosse. Cette sur-dissipation est très importante, puisqu'elle écarte l'angle de sa valeur d'équilibre d'une quantité comparable à la dissipation visqueuse. Dans la partie 2.4, nous proposerons un modèle de dissipation visco-élastique dans le substrat, appuyée sur les mesures faites en variant la longueur des polymères formant la pseudo-brosse (partie 2.3).

**Reproductibilité.** – Cette mesure a été réalisée quatre fois avec des surfaces en principe identiques, fabriquées séparément en suivant le même protocole. L'écart type sur la valeur mesurée de l'angle d'équilibre et de  $0,7^\circ$ , compatible avec l'incertitude sur la détermination de l'angle absolu (de l'ordre du degré). L'hystérésis fluctue d'environ quelques centièmes de degrés, ce qui peut tout de même représenter un écart relatif de 50%. L'écart relatif sur la pente de  $\theta_\mu(\text{Ca})$  qui caractérise la sur-dissipation est lui de 8%.

## 2.3 Effet de la taille du PDMS adsorbé

Des pseudo-brosses ont été réalisées avec une large gamme de taille de polymères :  $N \in \{9 ; 26 ; 79 ; 126 ; 232 ; 665 ; 1571\}$ . On a utilisé différentes huiles silicones, qui correspondent à différentes longueurs de chaînes, puis estimé le nombre de monomère  $N$  à partir de la masse

molaire moyenne en masse  $M$  (fournie par le fabricant), en approximant l'huile à un fondu monodisperse :

$$N = \frac{M - M_{\text{bouts}}}{M_0}, \quad (2.3)$$

où  $M_0 = 74,155$  g/mol est la masse molaire d'un monomère et  $M_{\text{bouts}} = 88,226$  g/mol est la masse molaire cumulée des deux groupements terminaux (calculés à partir de [133]).

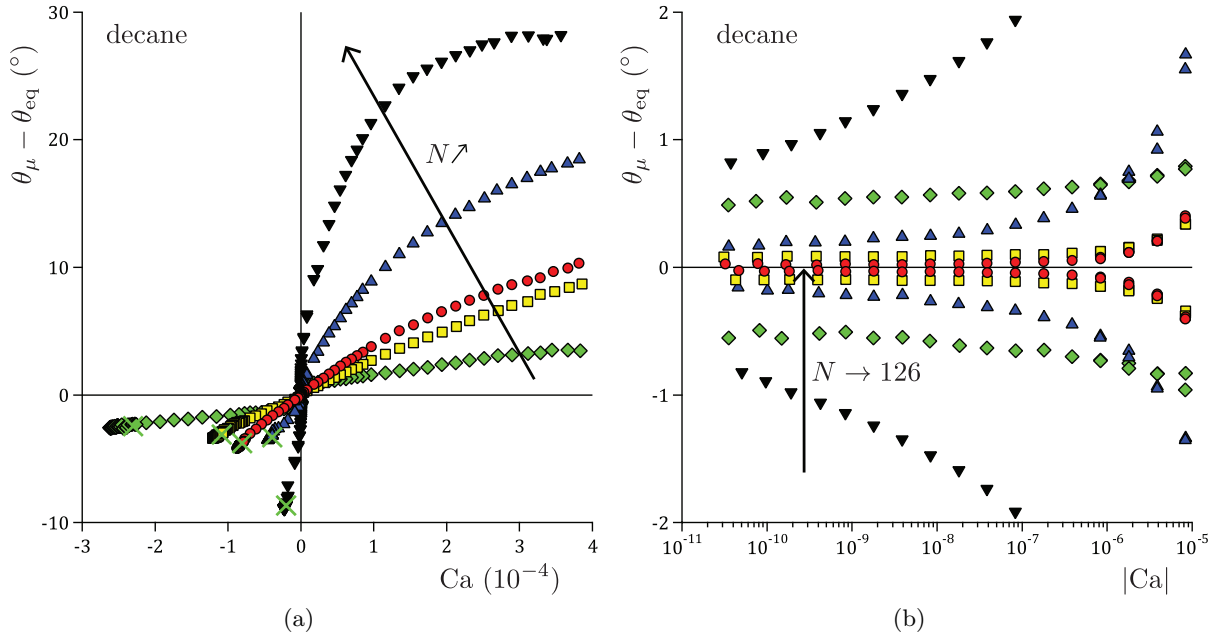


FIGURE 2.4 – Dynamiques de l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$ , en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). Le liquide de mouillage est le décane, et le substrat est une pseudo-brosse composée de polymères de tailles  $N$  différentes : 9 (losanges verts), 79 (carrés jaunes), 126 (cercles rouges), 232 (triangles bleus) & 1571 (triangles inversés noirs). Les croix vertes sont les points  $\theta_\mu^*$  ( $\text{Ca}^*$ ) obtenus à partir de l'asymptotique au film. On observe que l'hystérésis est minimale pour un  $N$  intermédiaire, et que la sur-dissipation augmente graduellement avec  $N$ .

$\nu$ (cSt)	$M$ (g/mol)	$N$	$e_{\text{sec}}$ (nm)	$\tau_{\text{Rouse}}$ (ns)	$\theta_{\text{eq}}$ (°)	$H$ (°)	$\ell$ (nm)	$\frac{d\theta_\mu}{d\text{Ca}}$ (°)
5	770	9	1,0	1	18,81	1,04	41	$8,2 \cdot 10^3$
20	2000	26	2,0	6	17,10	0,22	74	$1,7 \cdot 10^4$
100	5970	79	2,5	57	15,72	0,17	$> 100$	$2,4 \cdot 10^4$
200	9430	126	4,0	142	15,13	0,07	$> 100$	$3,7 \cdot 10^4$
500	17250	232	5,0	476	12,17	0,32	49	$1,0 \cdot 10^5$
5000	49350	665	6,5	3892	13,47	0,08	39	$2,4 \cdot 10^5$
60000	116500	1571	12,0	21689	15,69	1,64	17	$4,2 \cdot 10^5$

TABLE 2.1 – Caractéristiques des PDMS de différentes tailles utilisés, et propriétés de mouillage avec le décane : viscosité cinématique du fondu  $\nu$ , masse molaire  $M$ , nombre de monomère par chaîne  $N$ , épaisseur  $e_{\text{sec}}$  de la pseudo-brosse sèche mesurée par ellipsométrie à  $\pm 0,5$  nm, temps caractéristique de relaxation  $\tau_{\text{Rouse}}$  estimé par le modèle de Rouse, angle d'équilibre  $\theta_{\text{eq}}$  (angle milieu à vitesse minimale), hystérésis  $H$  (définie à vitesse minimale), longueur d'activation  $\ell$  (ajustée sur les deux branches simultanément) & pente  $\frac{d\theta_\mu}{d\text{Ca}}$  (ajustée sur les deux branches simultanément).

**Observations générales.** – Les pseudo-brosses réalisées à partir de chaînes très courtes ( $N \leq 26$ ) sont moins homogènes, et se dégradent notablement pendant la mesure (bruit sur le signal). En outre, au bout de quelques heures de mesure, on observe un mouvement de *stick-slip* de la ligne de contact, uniquement aux basses vitesses mais indépendant de la direction du déplacement. On attribue ces phénomènes de vieillissement au fait que pour les chaînes très courtes il y a peu de points d’adsorption par chaîne, et donc les polymères peuvent se détacher sous l’action du décane, qui est un bon solvant du PDMS. Le mouvement de *stick-slip* est peut-être dû à la migration des chaînes libres vers la ligne de contact en présence d’évaporation [134, 135, 136], formant ainsi un dépôt qui peut transitoirement piéger la ligne de contact [137, 138]. Mais nous n’avons pas poussé plus loin les investigations. La fabrication de brosses, où les polymères sont liés de façon covalente à la surface, pourrait permettre de régulariser la situation.

Pour les chaînes longues ( $N \geq 232$ ), on observe le dépôt d’un film de liquide lorsque la ligne de contact recule, indépendamment de sa vitesse, sur lequel se déplace une ligne de contact effective. Ce film, d’épaisseur environ 200 nm pour  $N = 1571$  (estimée via l’intensité réfléchie), disparaît en typiquement 30 s, probablement par évaporation –plus efficace que le drainage pour ces épaisseurs sub-capillaires–, et ne correspond pas à la transition dynamique d’entraînement. Même si la situation de mouillage n’est pas claire, on peut néanmoins mesurer la dynamique de la ligne de contact effective, qui s’avère raisonnable car elle ne présente pas d’aberration particulière et possède la symétrie avancée/recul (voir la courbe formée des triangles inversés noirs sur la Figure 2.4). En outre, la branche d’avancée seule a aussi été mesurée au cours d’une unique plongée d’un échantillon initialement sec, et s’avère superposable à la branche d’avancée mesurée par la méthode habituelle (plusieurs cycles d’avancée/recul).

Aucun phénomène similaire n’a été observé pour les polymères de tailles intermédiaires, même qu’il n’est pas exclu qu’un film, non résolu optiquement, imprègne la pseudo-brosse entre les phases solide et vapeur. La situation n’est *a priori* pas évidente, car elle résulte d’un équilibre entre la solvation des chaînes par le décane –bon solvant du PDMS– et l’évaporation du décane. Une piste d’investigation serait d’observer le profil du film au voisinage de la ligne de contact, avec un ellipsomètre à haute résolution latérale.

**Un optimum pour l’hystérésis.** – L’angle d’équilibre, estimé comme l’angle milieu entre les angles d’avancée et de recul à vitesse minimale, est à peu près le même quelque soit la taille des chaînes  $N$  (voir Table 2.1). Qualitativement, cela semble raisonnable puisqu’on ne change que la longueur des chaînes et pas leur nature chimique, et donc les interactions de Van der Waals –qui sélectionnent l’angle d’équilibre thermodynamique– sont inchangées.

On observe que l’hystérésis à vitesse minimale est la plus petite pour la chaîne de taille intermédiaire (Figure 2.4 et Table 2.1), c’est-à-dire avec  $N = 126$  monomères (dynamique montrée précédemment en Figure 2.3). Cette longueur optimale correspond à peu près à la longueur entre points d’enchevêtrement  $N_E$  pour le PDMS (Figure 2.7).

On interprète qualitativement cet optimum au regard de la faculté de la pseudo-brosse à se comporter comme un liquide. Les deux groupes des chaînes courtes et des chaînes longues donnent tous deux des hystérésis plus grandes que pour la chaîne de taille intermédiaire, mais probablement pour des raisons très différentes. Les chaînes courtes sont rigides et faiblement attachées au substrat, formant une surface analogue à celle d’un solide désordonné, produisant une hystérésis non négligeable. Les chaînes intermédiaires sont flexibles et capables de se réarranger pour lisser les imperfections du substrat. En ce sens, la surface est “auto-lissante” et produit donc une hystérésis quasi-nulle. Les chaînes longues sont quant à elles sujettes à l’enchevêtrement, et n’ont donc pas le temps de relaxer aux échelles de temps expérimentales. Cette propriété se traduit par le fait que l’angle de contact varie beaucoup aux basses vitesses (dynamique pour  $N = 1571$  en Figure 2.4b). On a donc une hystérésis non négligeable, mais qui serait liée ici à la dynamique de la pseudo-brosse. Cette idée d’une origine dynamique de l’hystérésis a déjà été proposée par Chen et coll. [139], mais à notre connaissance il n’existe pas

de modèle décrivant ce type de mécanismes.

Par ailleurs, aux basses vitesses on peut identifier un régime logarithmique, même si pour  $N = 79$  &  $N = 126$  les variations sont à la limite de résolution de la mesure : les angles d'avancée et recul sont constants sur les 3 décades de vitesses les plus basses à la précision expérimentale près. On peut ajuster la dynamique par une loi d'activation thermique, donnée par la théorie de Kramers :

$$|\text{Ca}| \propto \exp \left[ \frac{\gamma \ell^2 |\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_{\mu}|}{k_B T} \right] \quad (2.4)$$

où  $\ell$  désigne une longueur d'activation. Habituellement, le processus d'activation thermique envisagé est lié au mouvement de la ligne de contact sur le désordre de la surface, soit à l'échelle moléculaire [42, 43, 47, 48], soit à l'échelle mésoscopiques des imperfections de la surface [34, 35, 39, 41, 44, 45, 65]. Mais ici le processus d'activation en jeu peut aussi être lié à la dynamique lente de relaxation des chaînes de polymères dans le cas des grandes longueurs de chaînes. Finalement, l'interprétation des longueurs d'activation obtenues n'est pas évidente, et il n'est pas clair qu'il soit légitime d'ajuster la dynamique logarithmique aux basses vitesses par cette loi d'activation thermique. Il s'agit ici d'une façon de quantifier la pente  $\frac{d \cos \theta_{\mu}}{d \ln \text{Ca}}$  (valeurs données dans la table 2.1). En l'occurrence, on constate que la longueur d'activation est maximale pour  $N = 126$ , de façon concomitante avec le minimum pour l'hystérésis. Il y a donc une corrélation possible entre le régime d'activation thermique et l'hystérésis, mais nous n'avons pas poussé plus loin les investigations.

**Une sur-dissipation indexée par  $N$ .** – La sur-dissipation augmente graduellement avec la longueur des chaînes  $N$  (Figure 2.4a et pentes  $\frac{d\theta_{\mu}}{d\text{Ca}}$  dans la Table 2.1). Pour les plus petites chaînes ( $N = 9$ ) qui forment une couche d'à peine 1 nm on observe néanmoins une sur-dissipation notable, et quand  $N$  augmente il apparaît une courbure de plus en plus prononcée, allant même jusqu'à une saturation aux vitesses les plus élevées pour  $N = 1571$ . Toutes ces observations démontrent de façon incontestable que la variation de l'angle microscopique mesurée est due à l'existence d'une source de dissipation supplémentaire, localisée au voisinage de la ligne de contact, et causée par la présence de la pseudo-brosse. En particulier, ce fait est indépendant des erreurs éventuellement commises pour la détermination de l'angle microscopique (commentées dans la partie 2.6).

Il reste à interpréter l'origine de cette sur-dissipation, et à comprendre pourquoi elle dépend autant des polymères constituant la pseudo-brosse. On sait que plus les chaînes de polymères sont grandes, plus elles ont des dynamiques lentes. Ainsi, pour pouvoir interpréter la croissance de la sur-dissipation avec  $N$ , il faut envisager le fait que le mouvement de la ligne de contact sollicite la dynamique des polymères. Nous proposons dans la suite un modèle de dissipation visco-élastique dans la couche nanométrique.

## 2.4 Modèle de dissipation visco-élastique

Nous supposons qu'il est pertinent d'adopter des considérations continues à l'échelle nanométrique de la pseudo-brosse. C'est pourquoi nous modélisons la pseudo-brosse par une couche linéaire homogène isotrope visco-élastique d'épaisseur nanométrique  $e$ . En outre, nous modélisons sa rhéologie par un seul temps caractéristique de relaxation :  $\tau = \frac{\eta_{\text{pb}}}{G}$ , où  $\eta_{\text{pb}}$  est la viscosité dynamique et  $G$  est le module élastique. Le modèle que nous proposons dans la suite s'inspire d'éléments observés pour les substrats élastiques macroscopiques (élastomères, gels, ...).

**L'équilibre sur substrat mou : entre solide et liquide.** – La composante verticale de la force capillaire  $\gamma \sin \theta_{\text{eq}}$  le long de l'interface liquide/vapeur exerce une force de traction sur le substrat. Cette force est équilibrée élastiquement par la déformation du substrat, qui



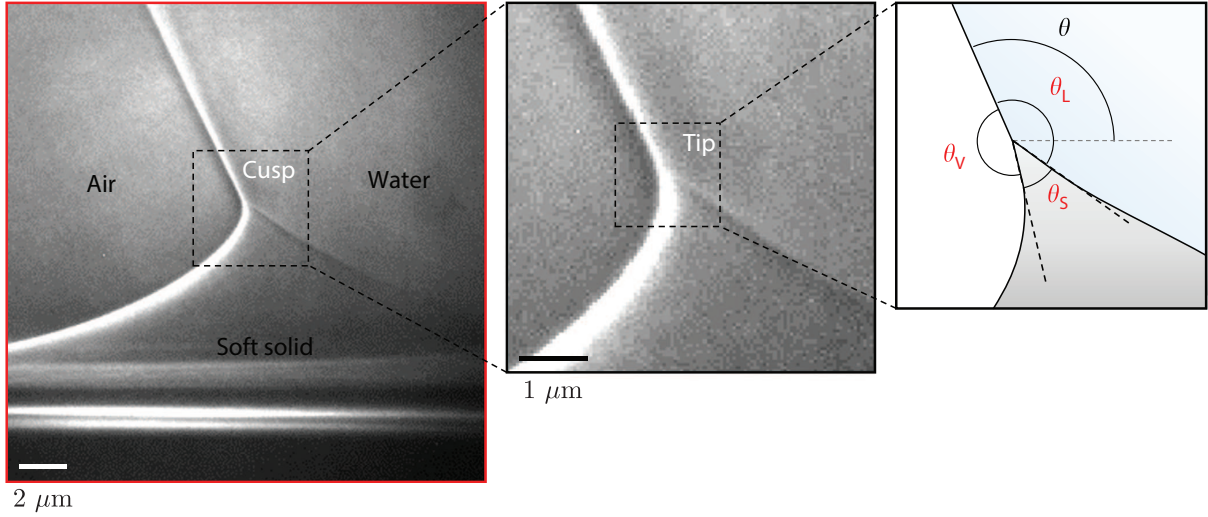


FIGURE 2.5 – Image de la structure en pointe présente sous la ligne de contact formée lorsqu’une goutte d’eau est posée sur un gel de silicone. Cette figure est issue de [140], article dans lequel Park et coll. présentent leur méthode d’observation utilisant des rayons X. Le zoom montre que le profil du bout de la pointe est asymétrique, et le schéma représente la construction de Neumann permettant d’écrire l’équilibre des forces capillaires à la ligne de contact pour un système {liquide ; liquide} (via les angles  $\theta_S$ ,  $\theta_L$  et  $\theta_V$ ), ainsi que l’angle  $\theta_S$  de l’interface liquide/vapeur par rapport à la référence plate qui correspond à l’angle donnée par la loi d’Young.

présente une structure en pointe sous la ligne de contact (Figures 2.5 et 2.6). De cet équilibre découle naturellement la longueur élasto-capillaire  $L_{ec} = \frac{\gamma}{G}$ , qui fixe la taille caractéristique de la pointe [78, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150].

Cette forme de pointe a effectivement été observée directement par Park et coll. en utilisant des rayons X pour une goutte d’eau posée sur un gel macroscopique de PDMS, qui est tellement mou que la longueur élasto-capillaire est micrométrique (Figure 2.5) [140]. Ils ont également observé lors du dépôt de la goutte que la pointe s’élève lentement en relaxant, mais que cette évolution se fait de telle sorte que la forme du bout de la pointe est invariante. Localement, les forces capillaires sont dominantes, si bien que les angles des trois interfaces ( $\theta_S$ ,  $\theta_L$  et  $\theta_V$  définis dans la Figure 2.5) respectent la loi de Neumann, qui correspond à l’équilibre des forces capillaires pour les systèmes {liquide ; liquide} :

$$\begin{cases} \gamma_{SL} + \gamma \cos \theta_L + \gamma_{SV} \cos \theta_S = 0 \\ \gamma \sin \theta_L + \gamma_{SV} \sin \theta_S = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

Il a également été montré qu’aux échelles grandes devant la longueur élasto-capillaire on peut écrire une loi d’Young pour l’angle de l’interface liquide/vapeur mesuré par rapport à la référence plate (représenté en Figure 2.6) [78, 142, 143, 144, 146, 148, 149, 150].

Il existe un débat, que ne nous ne discuterons pas ici, pour savoir s’il faut considérer les tensions de surface définies comme les énergies par unité de surface, ou bien celles définies comme les forces par unité de longueur. En effet, ces deux quantités coïncident pour les fluides, mais diffèrent *a priori* pour les solides déformables car dans ce cas on peut créer de la surface soit en déplaçant des particules du volume vers l’interface, soit en écartant davantage les particules à l’interface : c’est l’effet Shuttleworth [78, 140, 145, 146, 147, 150, 151].

Dans notre cas, la géométrie est différente puisque le substrat est d’épaisseur nanométrique, et non macroscopique. Le modèle de Rouse [152], qui considère un polymère comme une chaîne de masses et de ressorts sans volumes exclus ni interactions hydrodynamiques et qui est valable pour les chaînes non enchevêtrées en fondu, permet d’estimer l’élasticité d’origine entropique :  $G = \frac{5k_B T}{2N b^3}$ , où  $b$  est la longueur de Kuhn (taille effective d’un monomère) valant 0,46 nm pour le PDMS. Pour  $N = 126$ , le module élastique est de l’ordre de  $8,2 \cdot 10^5$  Pa, si bien que  $L_{ec} \simeq 24$  nm.

Or, l'épaisseur de la pseudo-brosse sèche est inférieure à la longueur élasto-capillaire, comme pour  $N = 126$  où on a  $e_{\text{sec}} = 4$  nm (Table 2.1). La portée de la déformation élastique est donc écrantée par l'épaisseur finie du substrat, si bien que la taille caractéristique de la pointe est fixée par l'épaisseur de couche, et est donc elle-aussi nanométrique (Figure 2.6).

On peut se demander s'il est vraiment pertinent de considérer l'épaisseur de la pseudo-brosse sèche, puisque la pseudo-brosse est susceptible d'être gonflée en présence de décane, bon solvant du PDMS. D'abord, nous avons mesuré par ellipsométrie l'épaisseur de la pseudo-brosse juste après avoir plongé l'échantillon dans le décane. Ces essais n'ont pas permis d'observer d'effet notable sur la mesure de  $e$ , même si les conditions de saturation en décane ne sont pas bien contrôlées. Par ailleurs, quand on a une ligne de contact, même si la partie immergée de la pseudo-brosse est probablement gonflée, il n'est pas clair que cela soit le cas du côté de la partie non immergée. Des mesures *in situ* par ellipsométrie à haute résolution latérale devraient pouvoir répondre à cette interrogation. De toute façon, le modèle proposé ici est très simple puisque l'épaisseur de la couche est supposée identique de part et d'autre loin de la ligne de contact.

**La dynamique : mécanisme de dissipation.** – Shanahan a été le premier à proposer un mécanisme de “freinage visco-élastique” d'une ligne de contact sur un substrat macroscopique mou [66]. Comme expliqué au paragraphe précédent, à l'équilibre le solide élastique est tiré en forme de pointe sous la ligne de contact. Lorsque la ligne se déplace, la pointe doit suivre, ce qui induit une source de dissipation supplémentaire si on considère qu'en fait le substrat est visco-élastique. Ce freinage a ensuite été mis en évidence expérimentalement par Carré, Gastel & Shanahan, en mesurant la relaxation de l'angle de contact lorsqu'une goutte de solvant organique s'étale sur un élastomère de silicone [153], puis en réalisant des expériences de démouillage et de dévalement de gouttes sur plan incliné [67]. Des raffinements du modèle initial ont depuis été proposés [68], rendant la description semi-quantitative, mais cette ligne de pensée a véritablement connu son couronnement avec les récents travaux de Karpitschka et collab [69]. En effet, ils ont d'une part calculé la forme dynamique de la pointe à partir de la rhéologie linéaire du substrat, et d'autre part montré que ce modèle prédit quantitativement la dynamique de l'angle de contact mesurée lors de l'avancée d'une goutte d'eau sur un gel de silicone. Cet accord remarquable a été obtenu sans paramètre ajustable, car la rhéologie linéaire du gel a été mesurée indépendamment dans un rhéomètre. En parallèle, certains de ces modèles semi-quantitatifs ont été adaptés aux brosses [154, 155], mais à notre connaissance il n'existait au début de cette thèse aucune étude expérimentale de la dynamique de mouillage sur ce type de substrats.

Notre approche s'inspire des arguments développés dans les modèles cités précédemment, et propose une simple loi d'échelle pour décrire la dissipation visco-élastique dans les substrats d'épaisseurs nanométriques.

L'origine de la dissipation est toujours la même. Lorsque la ligne de contact se déplace à la vitesse  $V$ , la pointe suit et la propagation de cette perturbation se fait avec dissipation visqueuse dans la couche nanométrique. La contrainte visqueuse est alors équilibrée élastiquement par la déformation de la pointe par rapport à son profil d'équilibre. Localement au bout de la pointe, les angles de Neumann définis dans la Figure 2.5 ne sont pas modifiés car les forces capillaires restent dominantes. En revanche, l'angle de contact microscopique est lui affecté car il mesure l'orientation de l'interface liquide/vapeur par rapport à la référence plate (Figures 2.5 et 2.6). L'angle de contact microscopique est donc sensible à la déformation de la pointe et est à l'image de l'amplitude de la dissipation visqueuse dans la couche nanométrique.

Maintenant, mettons en équations ce mécanisme de dissipation visco-élastique dans le substrat, en se plaçant à l'échelle d'observation  $e$  de la pointe. Pour écrire une simple loi d'échelle, on fait l'hypothèse simplificatrice que la déformation de la pointe est un mouvement de rotation (Figure 2.6). En effet, les équations de Neumann (2.5) ne contraignent que les angles aux sommets des trois phases, et pas l'orientation de chaque interface par rapport à la référence plate. L'angle de rotation de la pointe due au mouvement de la ligne de contact est donc  $(\theta_\mu - \theta_{\text{eq}})$ .



Le taux de déformation de la pointe varie comme  $\frac{V}{e}$ . L'équilibre des contraintes visqueuses et élastiques internes à la pointe s'écrit donc :

$$\eta_{pb} \frac{V}{e} = G(\theta_\mu - \theta_{eq}) , \quad (2.6)$$

soit une dynamique de l'angle de contact microscopique :

$$\theta_\mu - \theta_{eq} = \frac{\tau V}{e} , \quad (2.7)$$

où  $\tau = \frac{\eta_{pb}}{G}$  est le temps caractéristique de relaxation du substrat. L'angle microscopique s'éloigne donc linéairement de sa valeur d'équilibre, avec une vitesse caractéristique qui n'est autre que l'épaisseur de la couche divisée par le temps caractéristique de relaxation.

De façon équivalente, il est possible d'obtenir cette relation en utilisant une échelle d'observation bien supérieure à la taille  $e$  de la pointe. Dans ce cadre, à l'équilibre l'angle microscopique  $\theta_{eq}$  suit la loi d'Young, et en situation dynamique la force motrice linéique s'exerçant sur la ligne de contact est la force non équilibrée d'Young :  $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_{eq})$ . Cette force motrice est équilibrée par la force dissipative linéique, qui varie comme  $\eta_{pb}V$  :

$$\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_{eq}) = \eta_{pb}V . \quad (2.8)$$

Au voisinage de l'équilibre,  $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_{eq}) \simeq \gamma \sin \theta_\mu (\theta_\mu - \theta_{eq})$ . On reconnaît ici que  $\gamma \sin \theta_\mu$  est la composante verticale de la force capillaire linéique le long de l'interface liquide /vapeur, qui est équilibrée par la réaction linéique du support  $Ge$ . On a donc  $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_{eq}) \simeq Ge(\theta_\mu - \theta_{eq})$ , et on retrouve finalement l'équation (2.7).

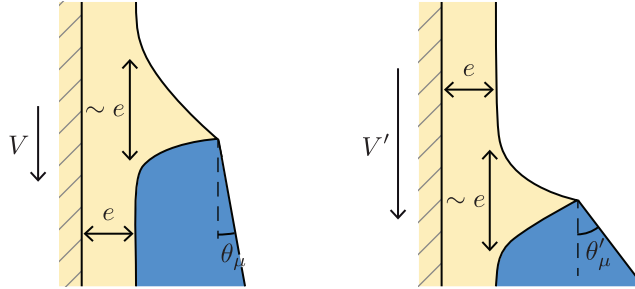


FIGURE 2.6 – Illustration du modèle visco-élastique pour décrire la dissipation dans la couche nanométrique. Sous la ligne de contact dynamique, le substrat a une structure en forme de pointe de taille  $e$  l'épaisseur de la couche, et localement les angles aux sommets des trois phases sont donnés par les conditions d'équilibre de Neumann (2.5) (définis en Figure 2.5). Lorsque la vitesse de plongée de la plaque passe de  $V$  à  $V' > V$ , l'augmentation de la dissipation visco-élastique dans le substrat se traduit par une rotation de la pointe à angles de Neumann constants. L'angle de contact microscopique, qui mesure l'orientation de l'interface liquide/vapeur par rapport à la référence plate, est lui sensible à cette rotation, et varie de  $\theta_\mu(V)$  à  $\theta'_\mu(V')$ .

**Validation expérimentale.** – Pour tester le modèle sans paramètre ajustable, il faut connaître les valeurs de  $e$  et  $\tau$ . Celles-ci sont données dans la Table 2.1, et ont été obtenues de la façon suivante.

Nous avons utilisé comme estimation pour  $e$  les épaisseurs  $e_{sec}$  des pseudo-brosses sèches mesurées par ellipsométrie. Comme expliqué précédemment, les mesures de  $e$  en conditions saturées en décane n'ont pas permis de relever des variations notables pour  $e$ , et des mesures *in situ* par ellipsométrie à haute résolution latérale préciserait notre vision du système, ce qui pourrait mener à une modélisation plus fine.

Contrairement à ce qui a été fait pour les substrats mous macroscopiques, il n'est pas possible de mesurer indépendamment et simplement la rhéologie visco-élastique des substrats nanométriques. On a choisi d'estimer le temps caractéristique de relaxation  $\tau$  en utilisant le modèle de Rouse [152] :

$$\tau_{\text{Rouse}} = \frac{\zeta b^2 N^2}{6\pi^2 k_B T}, \quad (2.9)$$

où  $\zeta$  est le coefficient de friction effectif par monomère. Pour calibrer ce coefficient, nous avons utilisé les valeurs fournies par le fabricant de la viscosité cinématique  $\nu$  en fonction du nombre de monomères  $N$  pour l'ensemble des fondus de PDMS (Figure 2.7). Aux petits  $N$ ,  $\nu(N)$  suit raisonnablement le modèle de Rouse [152] :

$$\nu_{\text{Rouse}} = \frac{\zeta N_A b^2 N}{36 M_0}, \quad (2.10)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. L'ajustement donne alors  $\zeta = 9,90 \cdot 10^{-12}$  Ns/m, compatible avec les valeurs obtenues expérimentalement par d'autres méthodes [156].

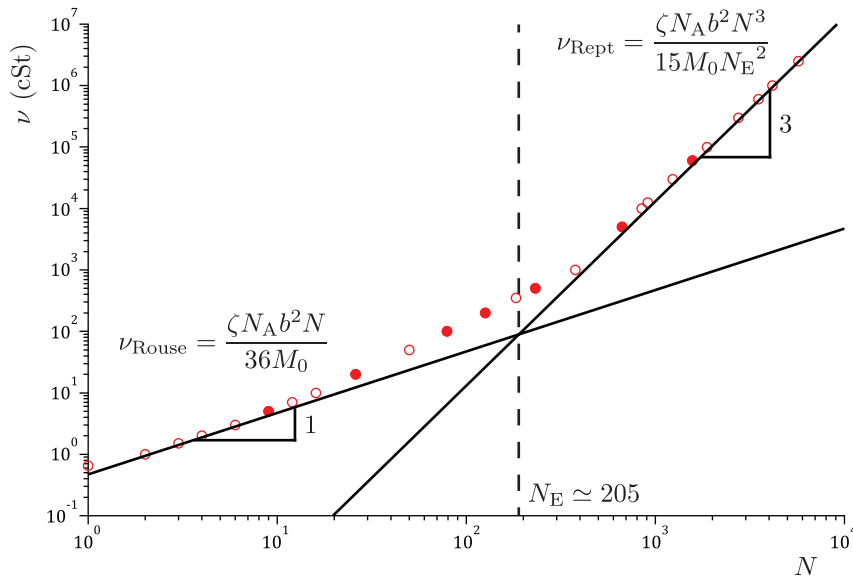


FIGURE 2.7 – Viscosité cinématique du fondu de PDMS en fonction du nombre  $N$  de monomères par chaîne (données fournies par Gelest, Inc.). Les symboles pleins sont les huiles utilisées dans notre étude. Quand  $N$  est petit la rhéologie du fondu suit la loi de Rouse  $\nu_{\text{Rouse}} = \frac{\zeta N_A b^2 N}{36 M_0}$ , tandis que lorsque  $N$  est grand la dynamique est modifiée à cause de l'enchevêtrement des chaînes et suit la loi donnée par le modèle dit de reptation  $\nu_{\text{Rept}} = \frac{\zeta N_A b^2 N^3}{15 M_0 N_E^2}$  [152]. Le croisement de ces deux régimes se fait à  $N \simeq N_E \simeq 205$ , la longueur entre points d'enchevêtrement.

Les dynamiques de l'angle de contact de la Figure 2.4 ont été retracées dans les coordonnées réduites  $(\theta_\mu - \theta_{\text{eq}}) \left( \frac{\tau V}{e} \right)$ , pour les 3 chaînes de tailles intermédiaires parmi les 7 sondées. En effet, on s'attend à ce que la modélisation ne marche pas bien ni pour  $N = 9$  et  $26$  où les chaînes ne sont pas accrochées irréversiblement à la surface, ni pour  $N = 665$  et  $N = 1571$  où on est clairement dans le régime d'enchevêtrement des chaînes (Figure 2.7). Les 3 longueurs de chaînes restantes sont au croisement entre les régimes où il y a ou non enchevêtrement, pour lesquels il est raisonnable –dans une première estimation– de modéliser  $\tau$  par le modèle de Rouse. On obtient une belle superposition avec une pente égale à  $0,81$ , donc d'ordre 1 comme attendu (Figure 2.8a). Ainsi le scénario proposé de dissipation visco-élastique est compatible avec les mesures effectuées, et la loi d'échelle (2.7) contient les ingrédients essentiels à cette sur-dissipation.

La superposition des dynamiques semble même se poursuivre aux hautes vitesses où la dépendance devient non linéaire (Insert de la Figure 2.8a), ce qui suggère que cette non-linéarité provient elle-aussi de la visco-élasticité du substrat. Pour la prédire théoriquement, il faudrait aller au-delà de la loi d'échelle en réalisant le calcul exact de la déformation dynamique. Ce calcul a été déjà fait pour les substrats mous macroscopiques avec une rhéologie différente de la nôtre [69], et prédit même une saturation de l'angle aux hautes vitesses, pouvant induire un phénomène de *stick-slip* [157]. Pour les pseudo-brosses composées de chaînes de polymères suffisamment longues pour que l'adsorption soit irréversible ( $N \geq 79$ ), aucun phénomène de *stick-slip* n'a été observé dans la gamme de vitesses explorées.

Pour tester le modèle à basses vitesses, il faut changer d'angle de référence. En effet, il existe une hystérésis, faible mais non nulle, qui n'est pas décrite par notre modèle (Figure 2.8a). La Figure 2.8b représente la branche d'avancée en repère logarithmique, en traçant  $(\theta_\mu - \theta_a)$  au lieu de  $(\theta_\mu - \theta_{eq})$  en fonction de la vitesse adimensionnée  $\frac{V\tau}{e}$ , où  $\theta_a$  résulte de l'extrapolation en  $V = 0$  de l'ajustement linéaire de la branche d'avancée. On observe une belle superposition sur environ 4 décades de vitesses, avec un exposant 1. Dans cette représentation, on peut à nouveau remarquer un début d'écart à la linéarité à haute vitesse. Évidemment, la description de l'hystérésis par un simple seuil est approximative, c'est pourquoi il demeure une "zone d'hystérésis" aux très basses vitesses.

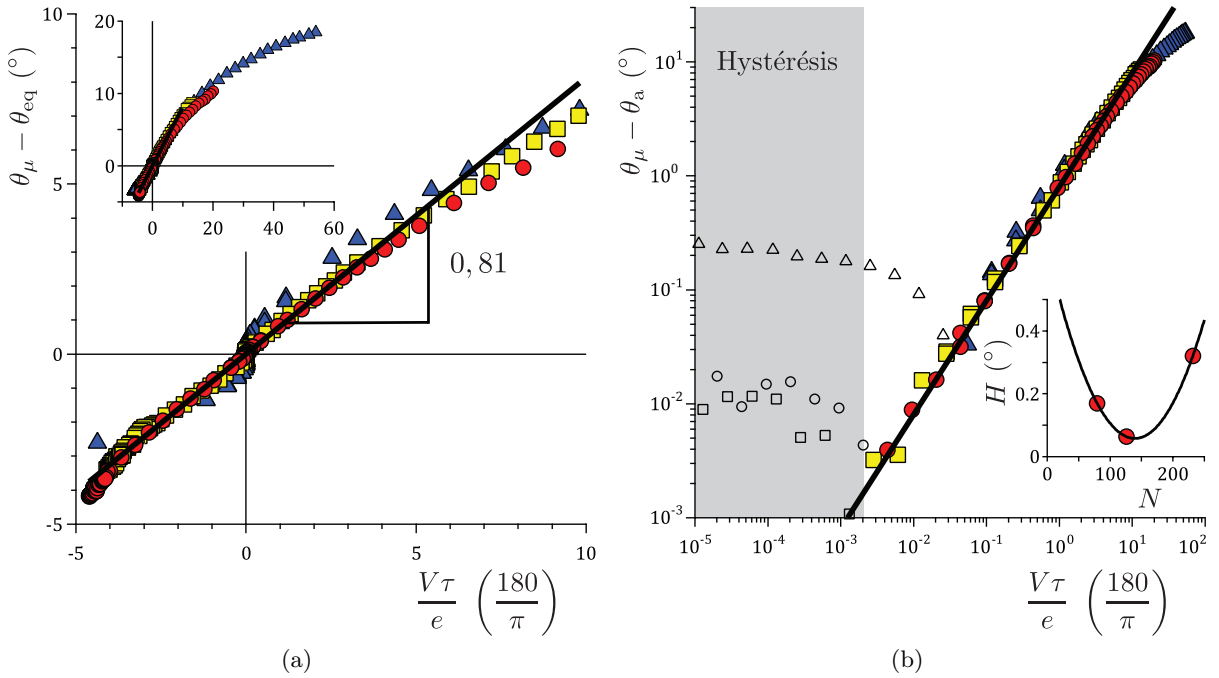


FIGURE 2.8 – Dynamiques de l'angle de contact microscopique du décane sur des pseudo-brosses de polymères de tailles  $N = 79$  (carrés jaunes), 126 (cercles rouges) & 232 (triangles bleus), en coordonnées réduites. (a) En repère linéaire, on obtient pour les branches d'avancée et de recul une belle superposition avec une pente d'ordre 1 en prenant l'angle d'équilibre comme angle de référence, qui se poursuit même dans le régime non-linéaire aux plus hautes vitesses (Insert). (b) En repère logarithmique, on obtient pour la branche d'avancée une belle superposition sur environ 4 décades de vitesses avec un exposant 1. Pour enlever l'hystérésis qui n'est pas décrite dans notre modèle, on a pris pour angle de référence l'angle d'avancée correspondant à l'hystérésis tracée en Insert. Il reste une "zone d'hystérésis", qui provient du fait que la description de l'hystérésis par une constante est approximative (symboles ouverts).

## 2.5 Effet du liquide de mouillage

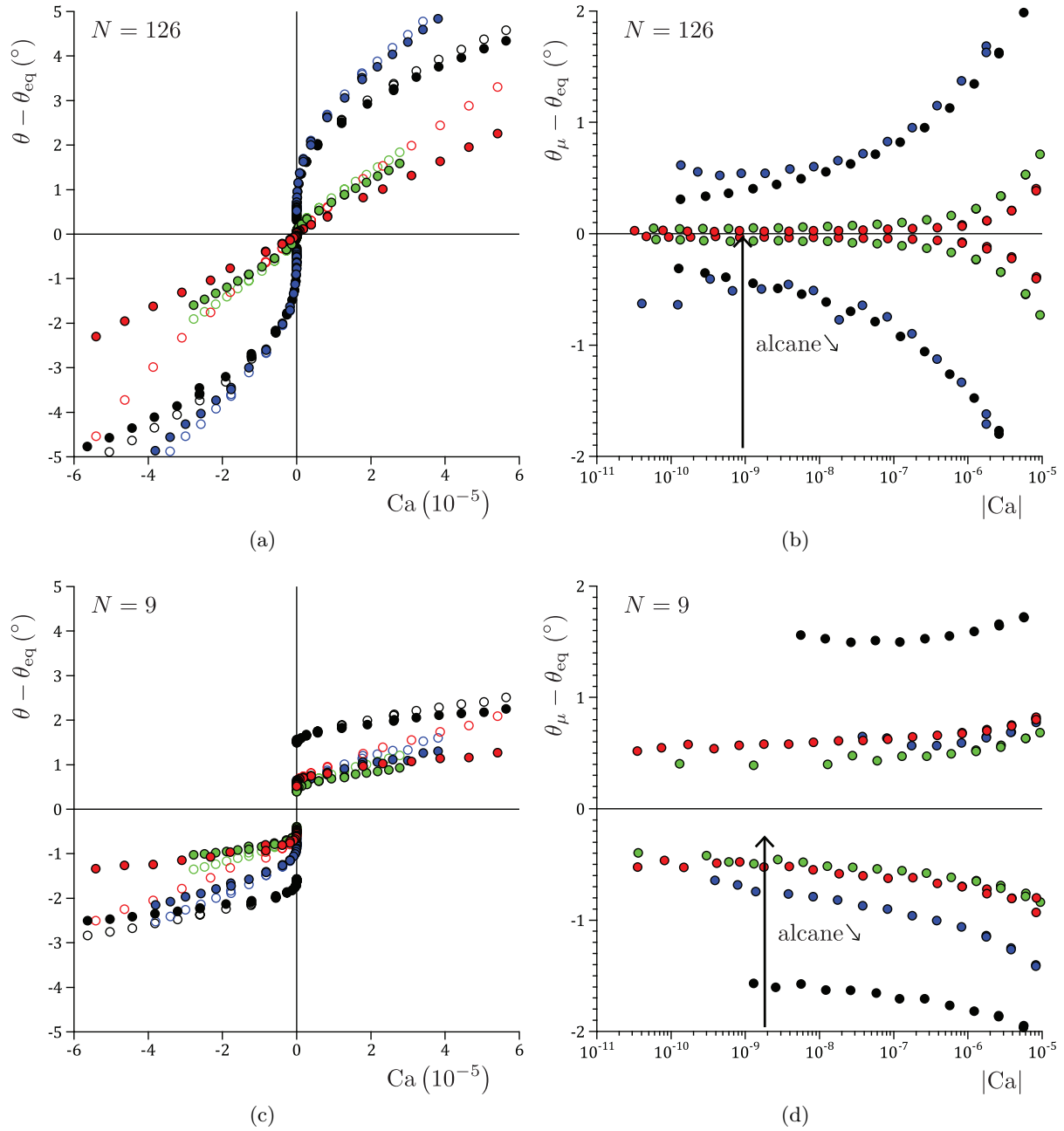


FIGURE 2.9 – Dynamiques de l’angle de contact microscopique (symboles pleins) et macroscopique (symboles ouverts), en repères linéaire et semi-logarithmique, pour des brosses de polymères à  $N = 126$  (Figures 2.9a & 2.9b) ou  $N = 9$  (Figures 2.9c & 2.9d) monomères, mouillées par une série d’alcane : décane (cercles rouges), dodécane (cercles verts), tétradécane (cercles bleus) & hexadécane (cercles noirs).

**Évolution sur une série d’alcane.** – La dynamique de l’angle de contact a été mesurée sur deux pseudo-brosses ( $N = 9$  &  $N = 126$ ), avec 4 alcane comme liquides de mouillage : décane, dodécane, tétradécane et hexadécane (dans une gamme de vitesses restreinte).

L’angle d’équilibre, défini comme l’angle milieu entre avancée et recul à la vitesse minimale, est presque indépendant de  $N$  mais augmente continûment avec la taille de l’alcane (Table 2.2). Ceci illustre le fait que les interactions entre les 3 phases ne sont pas modifiées lorsqu’on change la longueur du PDMS, mais qu’elles dépendent de la taille de l’alcane. En effet, plus l’alcane est

grand plus il est un mauvais solvant pour le PDMS. Des taux de gonflement de typiquement 19% pour le décane [118], contre 14% pour l'hexadécane [158] sont mesurés avec des PDMS réticulés. Cette diminution de l'affinité mutuelle est en accord qualitatif avec la croissance de l'angle de contact d'équilibre.

L'hystérésis, définie à la vitesse minimale, est plus petite pour  $N = 126$  que pour  $N = 9$  quelque soit l'alcane, et pour  $N = 126$  est minimale pour le décane (Table 2.2). Qualitativement, il faut en effet un liquide de mouillage qui soit le meilleur solvant du PDMS possible pour que les chaînes de polymères soient libres et la couche quasi-liquide.

Il n'y a pas d'évolution nette avec la nature de l'alcane des longueurs d'activation associées aux régimes logarithmiques aux basses vitesses (Figures 2.9b & 2.9d).

Aux hautes vitesses, on observe systématiquement l'existence d'une sur-dissipation, plus grande pour  $N = 126$  que pour  $N = 9$  (Figures 2.9a & 2.9c). Quand on considère la dissipation totale (hydrodynamique + visco-élastique), caractérisée par  $\frac{d\theta_M}{dCa}$ , elle semble diminuer avec la taille de l'alcane (symboles ouverts en Figures 2.9a & 2.9c). Mais si on considère uniquement la sur-dissipation viscoélastique, caractérisée par  $\frac{d\theta_\mu}{dCa}$ , on ne décèle pas de variation notable avec la nature de l'alcane (symboles pleins en Figures 2.9a & 2.9c). C'est en fait la dissipation hydrodynamique qui diminue quand l'angle d'équilibre augmente, soit quand la taille de l'alcane augmente (voir annexe E).

		décane	dodécane	tétradécane	hexadécane	eau
$N = 126$	$\theta_{eq}$	15,13	25,65	31,28	37,7	105,87
	$H$	0,07	0,10	0,93	0,62	2,31
$N = 9$	$\theta_{eq}$	18,81	24,63	28,31	37,26	89,46
	$H$	1,04	0,80	1,29	3,13	8,43

TABLE 2.2 – Angle d'équilibre  $\theta_{eq}$  (défini comme l'angle milieu entre avancée et recul à la vitesse minimale) et hystérésis  $H$  (définie à la vitesse minimale) en degrés, en fonction de la taille  $N$  des PDMS utilisés et de la nature du liquide de mouillage utilisé.

**Traitement complet pour l'hexadécane.** – Les dynamiques de mouillage de l'hexadécane sur les trois pseudo-brosses de  $N$  intermédiaires (Figure 2.10) ont été mesurées sur les mêmes échantillons que pour le décane (Figure 2.4), dans la même gamme de vitesses. À nouveau, on constate que l'hystérésis est minimale pour  $N = 126$ . Par rapport au décane, les non-linéarités aux hautes vitesses sont plus prononcées, et pour  $N = 232$  on atteint presque une saturation de l'angle de contact microscopique (les mesures présentées en Figure 2.9 correspondaient à une gamme de vitesses restreinte).

Pour tester le modèle de dissipation visco-élastique, ces dynamiques ont été tracées en coordonnées réduites  $(\theta_\mu - \theta_{eq}) \left( \frac{\tau V}{e} \right)$ . Les paramètres  $\tau$  et  $e$  utilisés sont les mêmes que pour le décane, puisque notre modélisation de la couche est très simple et ne prend pas en compte la nature du solvant. Les épaisseurs sont celles des pseudo-brosses sèches, et les temps de relaxation sont estimés par le modèle de Rouse décrivant très bien les polymères à petit  $N$  en fondus. On observe ici aussi une superposition des courbes avec une pente égale à 2,16, donc d'ordre 1 (Figure 2.11a), même si la courbe maîtresse est cette fois-ci nettement non linéaire. Toutefois, la superposition est moins bonne que pour le décane près de l'origine, car l'hystérésis est plus grande (Insert de la Figure 2.11a). Si on retranche cette hystérésis par le même procédé que pour le décane (Insert de la Figure 2.11b), on obtient une superposition sur environ 3 décades de vitesses, avec un exposant 1. (Figure 2.11b).

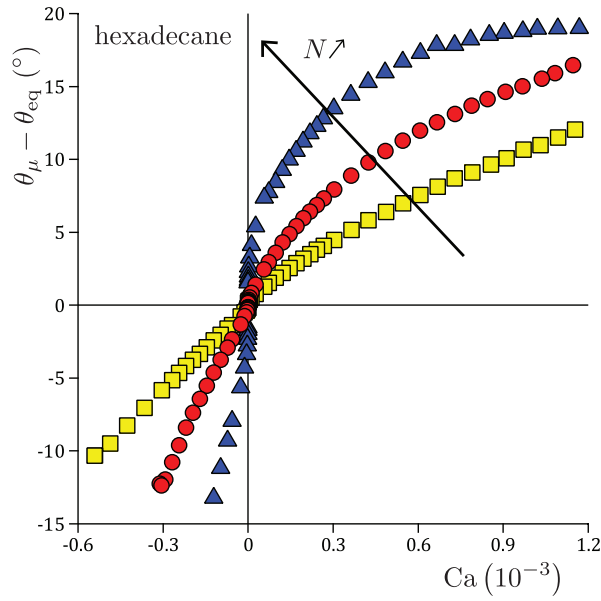


FIGURE 2.10 – Dynamique de l’angle de contact microscopique pour l’hexadécane mouillant des pseudo-brosses composées de chaînes de  $N = 79$  (carrés jaunes),  $N = 126$  (cercles rouges) &  $N = 232$  (triangles bleus) monomères.

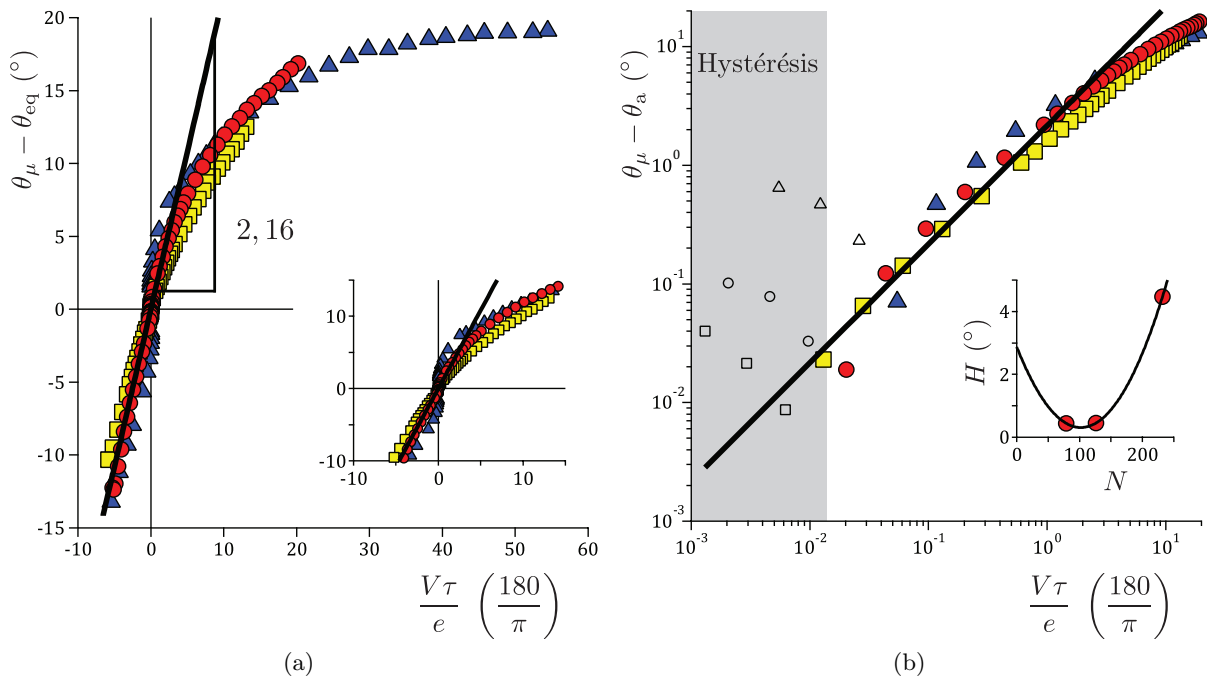


FIGURE 2.11 – Dynamiques de l’angle de contact microscopique de l’hexadécane sur des pseudo-brosses de polymères de tailles  $N = 79$  (carrés jaunes), 126 (cercles rouges) & 232 (triangles bleus), en coordonnées réduites. (a) En repère linéaire, on obtient pour les branches d’avancée et de recul une belle superposition sur une courbe maîtresse non linéaire en prenant l’angle d’équilibre comme angle de référence, avec une pente d’ordre 1 à l’origine, même si l’hystérésis n’est ici pas négligeable (zoom en Insert). (b) En repère logarithmique, on obtient pour la branche d’avancée une superposition sur environ 3 décades de vitesses avec un exposant 1 en prenant comme angle de référence un angle d’avancée (correspondant à l’hystérésis tracée en Insert), au-delà d’une “zone d’hystérésis” qui provient de la description approximative de l’hystérésis par une constante (symboles ouverts).

**Vers la nano-rhéologie ?** – Concernant la sur-dissipation, l’hexadécane se distingue donc par une non-linéarité plus prononcée aux hautes vitesses, et à une pente à l’origine plus grande (2,16 contre 0,81). Il est tentant d’attribuer cette différence à la variation du temps caractéristique de relaxation  $\tau$  avec la nature du solvant : ainsi la mesure de la dynamique de mouillage permet de remonter à la mesure de  $\tau$ . Par exemple pour  $N = 126$ , on peut extraire les pentes de  $\theta_\mu(V)$ , prendre les mesures ellipsométriques de  $e$  pour en déduire un temps caractéristique de relaxation. On obtient  $\tau = 121$  ns pour le décane et  $\tau = 323$  ns pour l’hexadécane, qui est l’ordre de grandeur attendu (voir les valeurs de  $\tau_{\text{Rouse}}$  dans la Table 2.1).

En ce sens, le mouvement de la ligne triple peut être qualifié de “nano-rhéomètre”, car il sonde les propriétés dynamiques de la couche nanométrique. Cette méthode est la démarche réciproque de ce qui a été fait pour les substrats mous macroscopiques par Karpitschka et coll., où la dynamique de l’angle de contact a été prédite à partir de la mesure indépendante de la rhéologie linéaire du substrat [69]. L’intérêt d’utiliser des couches de taille nanométrique est que cela permet d’accéder à des temps caractéristiques très petits, qui sont hors de portée des rhéomètres macroscopiques. En effet, l’échelle de temps à laquelle on sollicite le substrat est typiquement  $e/V$ , où  $e$  est l’épaisseur du substrat et  $V$  la vitesse du déplacement de la partie mobile du rhéomètre. La vitesse est au maximum de l’ordre de 1 cm/s, que ce soit pour notre dispositif que pour les rhéomètres standards. Dans notre cas, l’épaisseur considérée est de l’ordre de 1 nm, le temps de sollicitation minimal est finalement de l’ordre de 100 ns. Pour les dispositifs “macroscopiques”, on peut prendre comme taille typique 0,1 mm, ce qui donne un temps de sollicitation minimal de 10 ms, beaucoup plus grand. En résumé, c’est le confinement à l’échelle nanoscopique qui permet d’accéder à des temps caractéristiques extrêmement petits. Utiliser la dynamique de l’angle de contact sur une couche nanométrique comme un nano-rhéomètre présente donc un réel intérêt.

Pour obtenir par cette méthode une détermination réellement quantitative de la rhéologie à l’échelle nanométrique, il faut toutefois améliorer certains points de la modélisation. Il faut premièrement réaliser le calcul exact de la déformation du substrat, d’une part pour profiter de la mesure des non-linéarités aux hautes vitesses, mais surtout pour prendre en compte de façon quantitative l’effet dû à la variation de l’angle d’équilibre  $\theta_{\text{eq}}$ , susceptible de modifier la courbe maîtresse par un préfacteur géométrique. Ce calcul a déjà été réalisé pour une autre rhéologie par Karpitschka et coll. [69], et l’adapter pour une rhéologie à un seul temps caractéristique ne devrait pas poser de problème. Deuxièmement, il faut une meilleure calibration pour l’épaisseur  $e$ , car elle dépend *a priori* du taux de gonflement de la pseudo-brosse, et donc du solvant. Cela pourrait être réalisé par ellipsométrie en atmosphère contrôlée.

Des raffinements de modélisation doivent donc encore être apportés pour obtenir un nano-rhéomètre quantitatif. Mais notre étude démontre en quelque sorte que ce procédé est possible.

**Cas de l’eau.** – Pour les pseudo-brosses de PDMS, l’eau est un liquide de mouillage particulièrement intéressant, puisque que très mauvais solvant. En effet, des taux de gonflement de 0% sont obtenus avec des PDMS réticulés [159, 160], c’est-à-dire une absence de gonflement. On s’attend à ce que la pseudo-brosse soit complètement effondrée. La dynamique de l’angle de contact a donc été mesurée avec l’eau sur deux pseudo-brosses ( $N = 9$  &  $N = 126$ , voir Figure 2.12).

Dans la lignée des mesures sur la série d’alcane, on a un angle d’équilibre qui dépend peu de  $N$  et qui est d’autant plus grand (autour de  $100^\circ$ , voir la Table 2.2) que l’eau a peu d’affinités avec le PDMS.

L’hystérésis est elle-aussi plus grande, rejoignant les valeurs de l’ordre de quelques degrés habituellement relevées (Table 2.2). De même que pour les alcanes, l’hystérésis est plus petite pour  $N = 126$  que pour  $N = 9$ . La pseudo-brosse est effondrée, elle forme possiblement des “paquets” sur la surface, et ne confère pas de propriété “auto-lissante” à la surface.

De façon remarquable, l’angle de contact microscopique s’avère confondu avec l’angle de contact macroscopique (Figure 2.12), de sorte que la contribution visqueuse est complètement



négligeable devant les autres sources de dissipation. Cela est dû au fait qu'ici l'interface forme un angle presque droit avec la surface solide (voir annexe E).

Pour le reste, la dynamique est très similaire pour les deux pseudo-brosses. On identifie un régime logarithmique aux basses vitesses (longueurs d'activation  $\ell$  de 8 nm pour  $N = 126$  contre 6 nm pour  $N = 9$ ), et une sur-dissipation aux hautes vitesses d'amplitude similaire au cas du décane (pentes  $\frac{d\theta_\mu}{dCa}$  de  $2,8 \cdot 10^4$  ° pour  $N = 126$  contre  $2,5 \cdot 10^4$  ° pour  $N = 9$ ). Mais une comparaison entre ces deux liquides est un peu cavalière à ce stade, car notre loi d'échelle ne prend pas en compte les effets géométriques. Or, les angles d'équilibre sont très différents pour ces deux liquides.

De façon remarquable, la sur-dissipation est de même amplitude pour les deux valeurs de  $N$ , ce qui n'était pas le cas pour les autres liquides de mouillage. On pourrait argumenter que la pseudo-brosse étant effondrée, cela revient qualitativement à sonder les propriétés d'un ensemble de monomères. Mais comme les hystérésis sont elles différentes, ce n'est pas aussi simple. Une observation *in situ* par ellipsométrie à haute résolution latérale permettrait probablement de clarifier la situation.

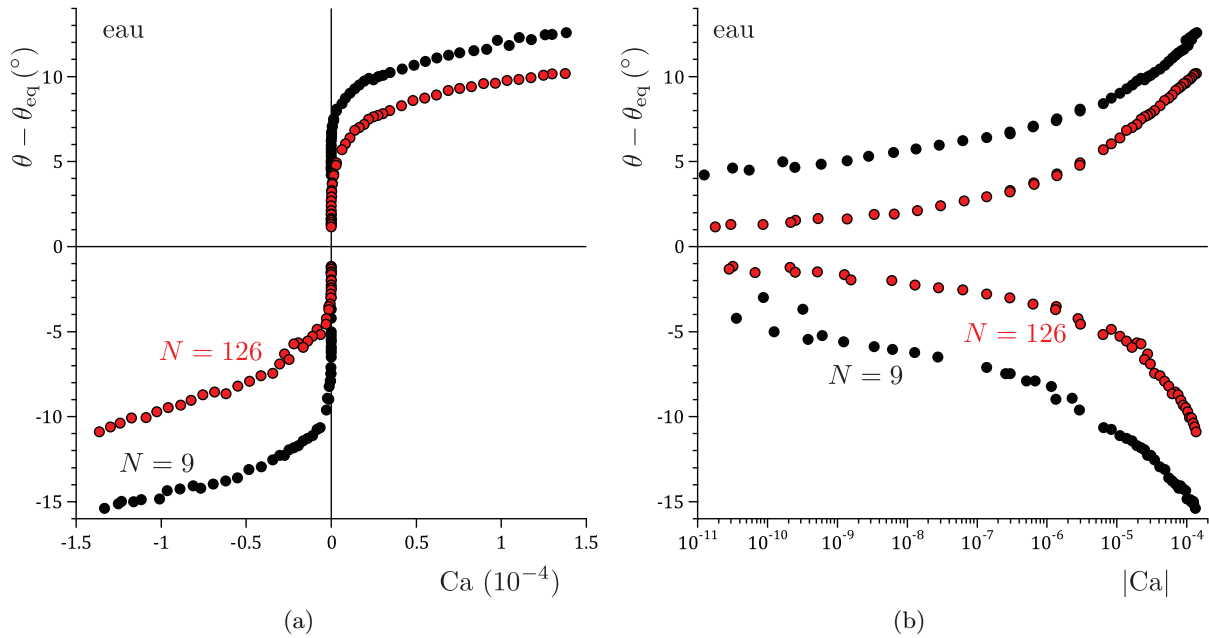


FIGURE 2.12 – Dynamiques de l'angle de contact macroscopique ou microscopiques (ici confondus), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). Le liquide de mouillage est l'eau, et le substrat est une pseudo-brosse composée de polymères de tailles  $N = 9$  (cercles noirs) &  $N = 126$  (cercles rouges).

## 2.6 Validité de la méthode de détermination de l'angle microscopique

Pour calculer la contribution visqueuse à la dissipation, nous avons fait quelques hypothèses simplificatrices. Dans cette partie, nous allons discuter de leur validité. Pour chaque hypothèse, nous évoquerons un argument commun, déjà énoncé dans cette thèse. Il consiste à rappeler que toutes les échelles de l'écoulement contribuent de façon égale à la dissipation, de l'échelle microscopique (nanométrique) à l'échelle macroscopique (millimétrique) (partie 1.4 du chapitre 1). Cette caractéristique apparaît lorsqu'on considère l'équation de Cox-Voïnov [13, 14, 15], que



nous rappelons :

$$\theta_M^3 = \theta_\mu^3 + 9 \ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) \text{Ca} . \quad (2.11)$$

Dans cette solution approchée du problème hydrodynamique, le facteur logarithmique du rapport des échelles macroscopique et microscopique en est la signature. Ainsi, la détermination de l'angle microscopique dépend peu de complications qui pourraient apparaître à l'échelle la plus grande, telles que l'inertie ou l'existence d'une grande courbure de l'interface, ou à l'échelle la plus petite, dues par exemple au choix de la longueur de coupure ou à la déformation du substrat.

Disons d'emblée qu'aucune de ces approximations ne saurait remettre en cause l'existence d'une source de dissipation supplémentaire, due à la présence de la pseudo-brosse. En effet, nous avons vu d'une part que cette sur-dissipation a une amplitude qui dépasse largement la dissipation visqueuse dans le liquide. Or nous allons montrer que les corrections sur la dissipation visqueuse causées par les effets cités précédemment sont au maximum de l'ordre de quelques dizaines de pourcents. D'autre part, nous avons également montré que cette sur-dissipation dépend spécifiquement de la nature de la pseudo-brosse, puisque son amplitude augmente continûment avec la longueur des chaînes de polymères. Une telle variation systématique ne saurait être expliquée par des effets hydrodynamiques, puisque les angles de contact d'équilibre sont eux invariants avec la longueur des chaînes de polymères.

Le propos de cette partie est donc d'estimer à quel point la mesure de l'angle microscopique est quantitative, en cherchant les erreurs systématiques qui ont pu être commises.

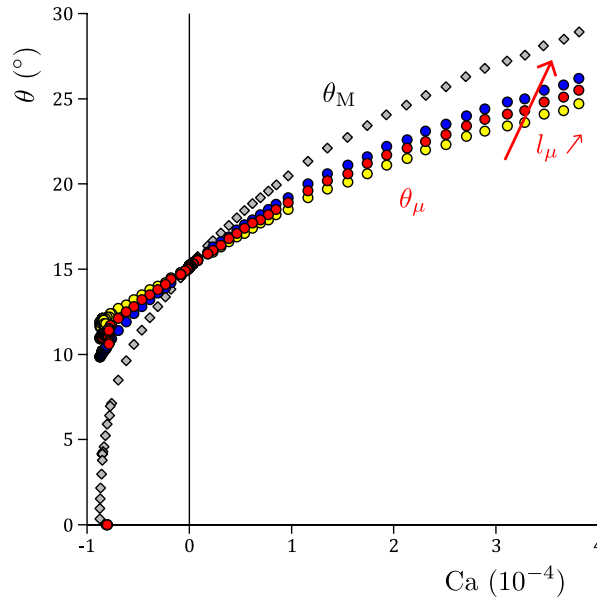


FIGURE 2.13 – Dynamique de mouillage, en repère linéaire, pour le système {PDMS ( $N = 126$ ) ; décane} (mêmes mesures que celles tracées en Figure 2.3). Les grandeurs représentées sont l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$  (losanges gris) et l'angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  calculé pour 3 longueurs de coupure différentes :  $l_\mu = l_{\text{décane}} = 0,711$  nm le diamètre d'une molécule de décane (voir l'Annexe B) (cercles rouges),  $l_\mu = 0,1 \times l_{\text{décane}}$  (cercles jaunes) et  $l_\mu = 10 \times l_{\text{décane}}$  (cercles bleus).

**Incertitude sur la valeur de l'échelle microscopique.** – La mesure expérimentale réalisée est bien sûr macroscopique, et permet de déterminer la dynamique de l'ascension capillaire  $z(\text{Ca})$ . Nous avons ensuite résolu les équations hydrodynamiques numériquement, ce qui nous a permis de déterminer le profil complet associé à chaque ascension capillaire. Il a alors fallu choisir une échelle de longueur pour extraire l'angle de contact microscopique  $\theta_\mu$ . Nous avons régularisé la divergence de la contrainte visqueuse en invoquant un phénomène de glissement à l'interface solide/liquide, et défini l'angle microscopique à l'échelle de la longueur de

glissement  $l_\mu$ , que nous avons estimée comme la taille des molécules de liquide. On voit donc qu'il y a une certaine incertitude sur la valeur de  $l_\mu$  à considérer.

Mais, comme énoncé en introduction de cette partie, la détermination de l'angle de contact microscopique ne dépend que logarithmiquement du choix de l'échelle microscopique  $l_\mu$ , si bien que l'incertitude sur ce paramètre a impact modéré sur le résultat final.

Pour vérifier quantitativement cet approximation pour les mesures effectuées avec le système {PDMS ( $N = 126$ ); décane}, nous avons calculé la dynamique de l'angle microscopique en utilisant 3 longueurs de coupure différentes :  $l_\mu = l_{\text{décane}} = 0,711$  nm le diamètre d'une molécule de décane (voir l'Annexe B),  $l_\mu = 0,1 \times l_{\text{décane}}$  et  $l_\mu = 10 \times l_{\text{décane}}$ . Les dynamiques, représentées en Figure 2.13), sont proches. Typiquement, ajouter ou retrancher une décade d'écoulement se répercute par la variation de 14% de la pente  $\frac{d\theta_\mu}{dCa}$ . Cette variation relative correspond exactement à la variation relative du nombre d'échelles :  $l_{\text{décane}}/l_M \simeq 1/7 \simeq 14\%$ .

Or, modifier d'une décade la longueur microscopique est une estimation large de l'incertitude sur cette valeur. On peut donc dire que 14% est la borne supérieure de l'erreur relative commise lors du choix approximatif de la valeur de l'échelle microscopique.

**Écoulement non inertiel.** – Pour obtenir les équations de lubrification étendue aux pentes arbitraires, il faut passer par les équations de Stokes, et donc supposer que le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes est négligeable devant le terme visqueux. La validité de cette approximation peut être évaluée en calculant le nombre de Reynolds  $Re = \frac{\rho LV}{\eta}$  où  $L$  est la taille caractéristique de l'écoulement, qui dépend à la fois de la vitesse  $V$  et de l'échelle  $L$  considérées.

Pour les fluides simples utilisés, on a  $\rho \simeq 10^3$  kg/m<sup>3</sup> et  $\eta \simeq 1$  mPa.s, et la vitesse caractéristique maximale de l'écoulement est  $|V_{\text{max}}| = 1$  cm/s. Si on considère la plus grande échelle de l'écoulement, c'est-à-dire la longueur capillaire  $L_c \simeq 1$  mm, on obtient  $Re \simeq 10$ . Lors de la détermination de l'angle microscopique, on s'attend donc qualitativement aux corrections suivantes [161] :

- à  $|V_{\text{max}}| = 1$  cm/s, les effets inertiels peuvent jouer sur, disons, les deux décades les plus hautes de longueurs, induisant une variation de  $\frac{d\theta_\mu}{dCa}$  de l'ordre de  $2/7 \simeq 28\%$ ,
- à  $|V| = 1$  mm/s, les effets inertiels peuvent jouer sur, disons, la décade la plus haute de longueur, induisant une variation de  $\frac{d\theta_\mu}{dCa}$  de l'ordre de  $1/7 \simeq 14\%$ ,
- à  $|V| < 1$  mm/s, les effets inertiels sont négligeables dans tout l'écoulement.

De façon plus rigoureuse, la prise en compte de termes inertiels perturbatifs pour la résolution numérique a confirmé que les effets inertiels potentiels sont bien négligeables devant la surdissipation visco-élastique dans le substrat.

De plus, dans la partie 5.2 du chapitre 5 nous présenterons des mesures de dynamiques réalisées sur le même substrat, mais avec un liquide environ 200 fois plus visqueux que le décane, pour lequel il n'y a donc pas d'effets inertiels. Ces mesures confirmeront qu'il existe toujours une source de dissipation supplémentaire à la dissipation visqueuse dans le liquide, due à la pseudo-brosse.

**Courbure faible.** – Les équations de lubrification étendue aux pentes arbitraires supposent que la courbure de l'interface est faible en tout point [50]. Or, c'est une hypothèse qui est la mieux vérifiée lorsque l'interface intersecte le solide à angle droit (c'est-à-dire  $\theta_M = 90^\circ$ , voir annexe E). Nous avons donc testé cette approximation dans un cas *a priori* non favorable, c'est-à-dire le point à  $\theta_M = 8,49^\circ$  pour le système {PDMS ( $N = 126$ ); décane}, qui correspond à l'angle le plus petit avant la transition dynamique à  $Ca^*$ , (Figure 2.3).

En Figure 2.14a, sont tracés les profils d'épaisseur  $h/L_c$  et de courbure  $h \cdot \kappa$  adimensionnées du ménisque issus de l'intégration numérique, en fonction de la position adimensionnée  $Z/L_c$  le long de la plaque. Il faut bien noter que la plaque est inclinée de  $8,85^\circ$  par rapport à la gravité. La courbure  $h \cdot \kappa$  est plus petite que 0,01 sur environ 6 décades d'échelles de longueurs sur un total de 7. Qualitativement, cette approximation semble donc tout à fait raisonnable.

La courbure  $h \cdot \kappa$  est nettement plus grande sur une décade d'échelle à la “base” du ménisque, c'est-à-dire près de la référence au bain telle que  $Z = 0$ , et vaut au maximum 0,3. Pour contrôler rigoureusement la validité de cette approximation, il faudrait calculer le terme suivant du développement en  $h \cdot \kappa$  dans les équations de lubrification étendue aux pentes arbitraires, et montrer qu'ils est effectivement négligeable devant le terme d'ordre inférieur.

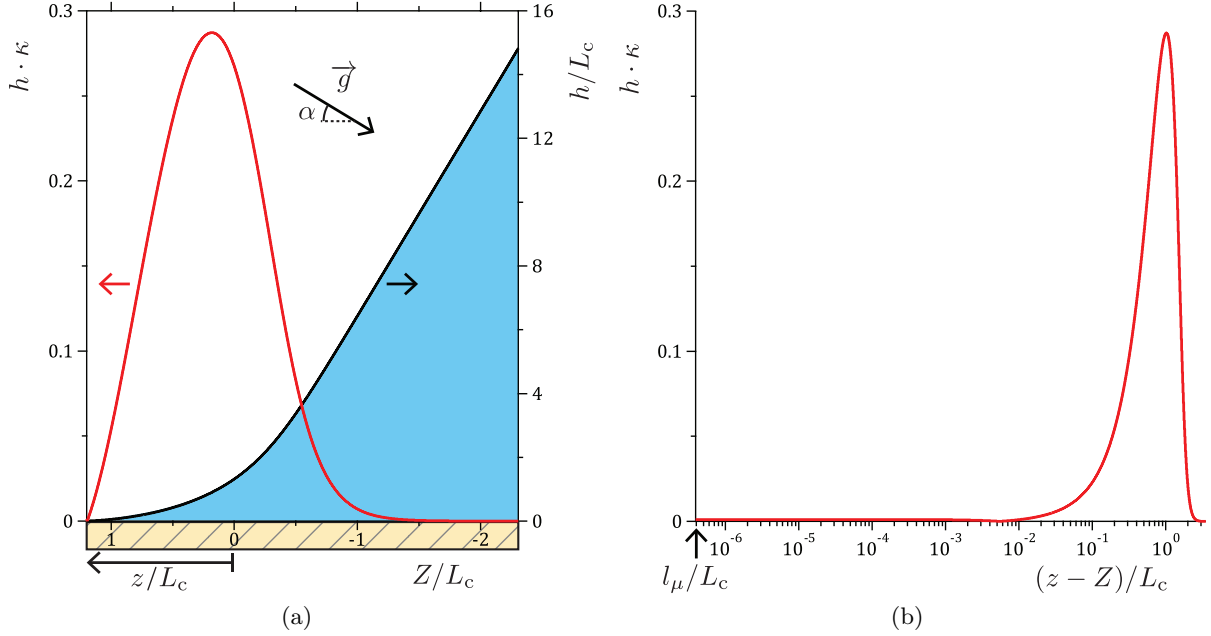


FIGURE 2.14 – Profil d'un ménisque obtenu numériquement, correspondant au point à  $\theta_M = 8,49^\circ$  de la Figure 2.3 pour le système {PDMS ( $N = 126$ ); décane} mesuré avec un plaque inclinée de  $8,85^\circ$  par rapport à la gravité. L'épaisseur  $h/L_c$  (trait noir) et courbure  $\kappa \cdot h$  (trait rouge) adimensionnées locales sont tracées en fonction de la position adimensionnée le long de la plaque (a) par rapport au bain en repère linéaire, et (b) par rapport à la ligne de contact en repère semi-logarithmique.  $Z$  démarre par une valeur arbitraire à droite sur les axes, qui correspond au début de l'intégration numérique, vaut 0 à la position du bain en l'absence de plaque et  $z$  à la ligne de contact (notations en Figure 1.9).

**Déformation du substrat.** – Pour calculer l'angle microscopique à l'échelle  $l_\mu \simeq 1$  nm, on a supposé que le substrat est plat. Or, pour interpréter la sur-dissipation mesurée, nous avons proposé un scénario où le substrat est déformé sous la ligne de contact, avec un profil de pointe de typiquement  $e \simeq 4$  nm.

Qualitativement, cette approximation semble raisonnable, car à nouveau elle concerne uniquement la décade d'échelle de longueurs la plus basse.

Pour estimer plus rigoureusement l'impact de cette approximation, nous avons résolu des équations de lubrification modifiées, qui tiennent compte du profil du substrat de façon semi-quantitative :

$$\begin{cases} \frac{dh}{ds} &= -\sin \theta \\ \frac{dZ}{ds} &= \cos \theta \\ \frac{d^2\theta}{ds^2} &= -\frac{\cos(\alpha+\theta)}{L_c^2} - \frac{2\sin^3(\theta-\theta_{SL}) \text{ Ca}}{[(\theta-\theta_{SL})-\sin(\theta-\theta_{SL})\cos(\theta-\theta_{SL})](h-h_{SL})^2} \end{cases}, \quad (2.12)$$

où  $Z$  est la coordonnée parallèle à l'échantillon (valant  $z$  à la ligne de contact),  $h_{SL}$  et  $\theta_{SL}$  sont la position et l'angle locaux de l'interface solide/liquide par rapport à la référence plate. Pour la résoudre numériquement, nous postulons que la pointe a un profil *ad hoc* d'exponentielle de

portée  $e$  et de pente  $\tan \theta_{\text{SL},0}$  à la ligne de contact vers le liquide :

$$\begin{cases} h_{\text{SL}}(Z) &= e \tan \theta_{\text{SL},0} \exp [(Z - z)/e] \\ \tan \theta_{\text{SL}}(Z) &= -\tan \theta_{\text{SL},0} \exp [(Z - z)/e] \end{cases} \quad (2.13)$$

Nous avons calculé de cette manière la dynamique  $\theta_\mu(\text{Ca})$  pour le système {PDMS ( $N = 126$ ) ; décane} (mêmes mesures que celles présentées en Figure 2.3).

Pour estimer l'angle  $\theta_{\text{SL},0}$  de l'interface solide/liquide par rapport à la référence plate, il faut connaître la géométrie de la pointe en situation d'équilibre. Or, les deux équations de Neumann (2.5) sont indépendantes de l'orientation du bout de la pointe par rapport à la référence plate, il faut donc résoudre le problème élastique. Or, notre modèle en loi d'échelle n'apporte rien de ce point de vue car il ne s'intéresse qu'à l'écart à l'équilibre. Nous avons donc utilisé un autre modèle –non détaillé ici– qui décrit l'équilibre entre la force capillaire et la force de rappel élastique du substrat, et apporte une équation supplémentaire qui s'adjoint aux équations de Neumann. Puisqu'on connaît  $\gamma = 23,83 \text{ mN/m}$  (interface décane/air),  $\gamma_{\text{SV}} = 21,0 \text{ mN/m}$  (interface PDMS/air), et l'angle  $\theta_{\text{eq}} = 15,13^\circ$  de l'interface liquide/vapeur par rapport à la référence plate, on a assez d'équations pour déterminer  $\gamma_{\text{SL}} = 3,0 \text{ mN/m}$  (interface PDMS/décane), et les angles  $\theta_{\text{SL},0} = 31,32^\circ$  et  $\theta_{\text{SV},0} = 12,87^\circ$  des interfaces solide/liquide et solide/vapeur par rapport à la référence plate. On prend donc finalement  $\tan \theta_{\text{SL}} = 0,61$ , et la valeur  $e = 4 \text{ nm}$  issue de la mesure ellipsométrique de l'épaisseur de la pseudo-brosse sèche.

La dynamique qui en découle, tracée en Figure 2.15, diffère de seulement quelques pourcents de la dynamique obtenue sur substrat plat, ce qui confirme que la résolution sur substrat plat est une approximation raisonnable.

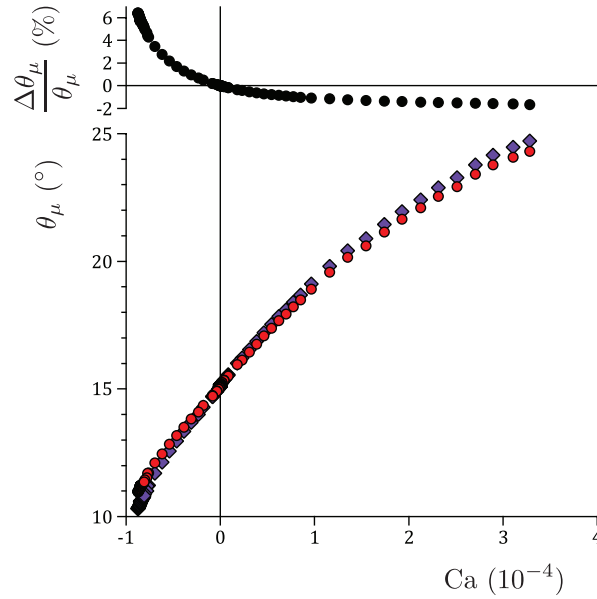


FIGURE 2.15 – Impact de la déformation du substrat sur la détermination de la dynamique de l'angle de contact microscopique, ce qui permet de se ramener à l'étude d'un défaut unique pour le système {PDMS ( $N = 126$ ) ; décane}. L'angle obtenu quand on prend en compte la déformation (losanges violets) est très proche de l'angle calculé sur substrat plat (cercles rouges) : l'écart relatif (cercles noirs) est au maximum de quelques pourcents.



## Chapitre 3

# Les défauts nanométriques influent sur l'écoulement à toutes les échelles

[↑ Table des matières](#)

---

<b>3.1</b>	<b>Contexte . . . . .</b>	<b>66</b>
<b>3.2</b>	<b>Un modèle unifié pour le mouvement de la ligne de contact . . . . .</b>	<b>67</b>
<b>3.3</b>	<b>Phénoménologie - Les défauts faibles produisent de l'hystérésis . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>3.4</b>	<b>Validation expérimentale - Quelle hystérésis mesure t-on ? . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>3.5</b>	<b>Prolongements . . . . .</b>	<b>80</b>

---

Ce chapitre est consacré à la présentation d'un modèle qui permet de décrire quantitativement l'hystérésis, le régime d'activation thermique et le régime visqueux au sein d'un cadre théorique unifié, et qui sera vérifié expérimentalement. En particulier, toute la dynamique de l'angle de contact sera imposée par la donnée des paramètres microscopiques de la surface, et l'écoulement multi-échelle sera déterminé par les processus à l'échelle des défauts nanométriques. Cette approche permettra d'affiner la vision phénoménologique de la dynamique de la ligne de contact, en distinguant la dissipation visqueuse à travers toute les échelles de l'écoulement –liée au déplacement moyen de la ligne– qui courbe l'interface de l'angle macroscopique à l'angle microscopique, et la sur-dissipation visqueuse –liée aux fluctuations de la ligne autour de sa position moyenne lorsqu'elle est accrochée par les défauts microscopiques de la surface– qui est la force de friction considérée pour décrire le mouvement activé de la ligne. En outre, on pourra revisiter la notion d'hystérésis, puisque dans le cadre de ce modèle nous verrons que même les défauts faibles de la surface –sur lesquels la ligne de contact se déplace de façon réversible– produisent une hystérésis de l'angle de contact, ce qui est contraire à la conclusion de Joanny et de Gennes [6]. Une autre conséquence est la modification du statut de l'hystérésis de l'angle de contact mesurée par les méthodes habituelles, c'est-à-dire dans des conditions prétendument “statiques”. En effet, nous montrerons que cette mesure n'est pas forcément liée à la force seuil de mise en mouvement de la ligne de contact à température nulle, mais plutôt au croisement entre le régime linéaire visqueux et le régime logarithmique d'activation thermique, notions *a priori* disjointes.

Ce travail résulte de notre collaboration avec Hugo Perrin et Bruno Andreotti du laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes de l'ESPCI.

### 3.1 Contexte

Comme présenté dans le chapitre d'introduction 0, la dynamique de l'angle de contact est extrêmement riche, si bien que le problème a été jusqu'alors étudié sous différents aspects.

**L'hystérésis.** – Le lien entre l'hystérésis de l'angle de contact et la présence de défauts sur la surface a été montré aussi bien théoriquement par Joanny et de Gennes [6] qu'expérimentalement, en réalisant des surfaces aux défauts contrôlés en taille, forme et concentration [40, 41, 60, 61, 62, 63, 64, 95].

Dans ces études, des angles de contact dits “statiques d'avancée (ou recul)” sont mesurés. Typiquement, on injecte avec une seringue un peu de liquide dans une goutte posée sur une surface solide, puis on mesure un angle d'avancée à partir d'une photo de profil après avoir estimé grossièrement que le système est dans un état statique, et on procède de façon analogue pour le recul. Or, il n'est pas clair que les hystérésis obtenues de cette manière coïncident avec celle entendue théoriquement, c'est-à-dire définie de façon quasi-statique à température nulle.

**Le régime thermiquement activé.** – Quand la durée et la résolution de la mesure de l'angle de contact le permet, un régime logarithmique est souvent observé aux basses vitesses [28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. Dans le contexte général de l'étude du déplacement avec friction d'une interface élastique dans un milieu désordonné, il est naturel d'attribuer cette relaxation logarithmique à un régime d'activation thermique. Jusqu'à aujourd'hui, une seule expérience a réussi à prouver qu'il s'agit bien d'un régime activé thermiquement, en montrant que la dynamique suit une loi d'Arrhénius (2.4) quand on varie la température du système [34]. Il est en effet délicat d'obtenir une variation relative de la température à la fois suffisante pour avoir à la fois une modification perceptible de la dynamique aux basses vitesses, mais une modification modérée et calibrée des propriétés du liquide et du solide. C'est pourquoi cette expérience a été réalisée avec un système cryogénique : de l'hélium-4 liquide qui mouille partiellement le césium solide à température inférieure à  $\sim 2\text{K}$ .

Il a d'abord été proposé un processus de sauts des molécules de liquide entre sites d'adsorption de la surface solide [42, 46], complètement indépendant du phénomène d'hystérésis (appelée la théorie cinétique moléculaire). Il a ensuite été avancé que le processus d'activation est plutôt lié au piégeage de la ligne de contact sur les défauts de surface, suggérant ainsi un lien entre l'hystérésis et la dynamique basse vitesse [34, 35, 44, 45, 65]. Si des modèles ont été proposés [39, 41], aucune expérience n'est pourtant parvenue à établir le lien entre le régime logarithmique aux basses vitesses et les caractéristiques microscopiques des défauts de la surface.

**Le régime visqueux.** – La dissipation visqueuse dans l'écoulement –induisant une déformation de l'interface liquide/vapeur– est aujourd'hui prédite théoriquement de façon quantitative [49, 50, 51, 52, 53, 54], même si le choix de la méthode de régularisation de la divergence visqueuse à la ligne de contact est toujours débattue : glissement à la surface du solide, film précurseur, interface diffuse, ... ? [5, 7, 8, 13]. Cependant, l'hydrodynamique ne fournit que la modification de l'angle de contact avec l'échelle d'observation. Ainsi, lorsqu'on veut calculer un angle  $\theta_M$  à l'échelle macroscopique, on a besoin de savoir que vaut l'angle microscopique  $\theta_\mu$ , qui peut *a priori* posséder sa dynamique intrinsèque, mais qu'on suppose souvent constant, faute de mieux. Expérimentalement, c'est en général la loi de Cox-Voïnov (équation (2)) [14, 15] qui est testée, et on se limite aux hautes vitesses car les phénomènes d'hystérésis et d'activation thermique ne sont pas pris en compte. Bien souvent, l'ajustement des données induit un nombre déraisonnablement grand d'échelles de longueurs dans l'écoulement [28, 32, 37, 55, 56, 57, 58, 59], invalidant de façon apparente l'hydrodynamique. En fait, en plus des approximations faites pour résoudre les équations de Navier-Stokes, une raison est que d'autres sources de dissipation peuvent donner lieu à des contributions linéaires, telle la dissipation visco-élastique pour les pseudo-brosses étudiées dans le chapitre 2 (situation discutée dans la partie 5.2 du chapitre 5).

Ces trois aspects de la dynamique de l'angle de contact sont en fait liés, et un cadre théorique unifié est nécessaire pour en avoir une vision claire. Malgré quelques tentatives de modèles combinés [31, 33, 37, 55, 56, 57, 58, 80], ou de modèles regroupant hystérésis statique et dissipation visqueuse à température nulle [16, 17], un modèle décrivant dans un même cadre l'hystérésis, l'activation thermique et la dissipation visqueuse est toujours manquant. C'est l'objet de ce chapitre.

### 3.2 Un modèle unifié pour le mouvement de la ligne de contact

Pour fixer les idées, imaginons une surface solide qui est plongée verticalement dans un bain liquide à vitesse constante  $Ca$  en régime stationnaire. Cette surface présente des défauts, disons à l'échelle nanométrique pour permettre une description continue. Microscopiquement, la ligne de contact est distordue car elle est transitoirement piégée par les défauts, et est caractérisée par un profil instantané  $z + \epsilon(x, t)$  mesuré verticalement,  $x$  étant la coordonnée horizontale le long de la plaque. Ainsi, lors du défilement de la plaque, la ligne de contact présente une série de conformations différentes (Figure 3.1a). L'ensemble du ménisque est le siège d'un écoulement hydrodynamique multi-échelles qui induit une dissipation visqueuse d'énergie. Macroscopiquement, la ligne de contact est apparemment droite. La grandeur mesurée expérimentalement, et qu'on souhaite décrire théoriquement, est donc l'ascension capillaire  $z = \langle \langle z + \epsilon(x, t) \rangle_x \rangle_t$ , qui est une double moyenne : moyenne spatiale le long de la ligne et moyenne temporelle sur les configurations de la ligne.

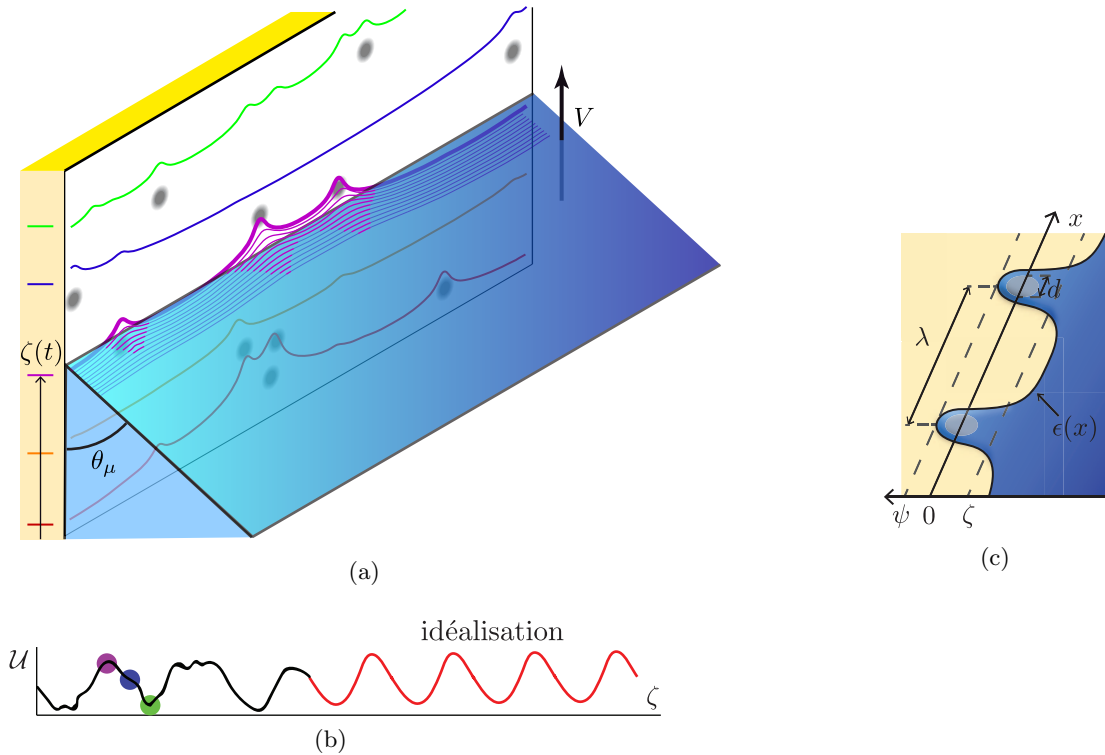


FIGURE 3.1 – (a) Représentation schématique de la ligne de contact réelle qui est déformée lorsqu'elle avance à la vitesse moyenne  $V$  sur le solide désordonné, ainsi que de la ligne de contact effective en  $\zeta$  connectée à un ménisque d'angle microscopique  $\theta_\mu$ . (b) Paysage énergétique  $\mathcal{U}$  le long de la coordonnée de réaction  $\zeta$ , idéalisé par un potentiel périodique. (c) Notations dans le cas de défauts périodiques : défauts de taille  $d$  espacés de  $\lambda$ , position instantanée de la ligne moyennée spatialement  $\zeta(t) = \langle \epsilon(x, t) \rangle_x$  et position instantanée de la ligne sur le milieu des défauts  $\psi(t)$ .



**Décomposition modale du problème.** – Si les fluctuations spatiales  $\epsilon$  de la ligne de contact sont suffisamment petites devant sa position moyenne  $z$ , on peut linéariser le problème et décomposer le profil de la ligne de contact en modes de Fourier.

Le mode 0 est l'ascension capillaire doublement moyennée  $z$ , c'est-à-dire la grandeur mesurée. De l'échelle macroscopique de mesure  $\sim l_c$  à l'échelle microscopique de coupure  $l_\mu$ , l'écoulement visqueux courbe l'interface liquide/vapeur d'un angle de contact macroscopique  $\theta_M$  à un angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  (voir partie 1.4 du chapitre 1). Le problème hydrodynamique multi-échelle est donc relié aux perturbations microscopiques de la ligne de contact via l'angle microscopique  $\theta_\mu$ , qui est à la fois à l'image des fluctuations de la ligne sur les défauts, et sert de condition limite à l'écoulement macroscopique. Il reste donc à modéliser comment évolue  $\theta_\mu(\text{Ca})$  à cause de la présence des défauts.

**Équation de Langevin pour la ligne de contact.** – On veut écrire une équation de Langevin qui permette d'obtenir la phénoménologie attendue pour  $\theta_\mu(\text{Ca})$ , c'est-à-dire une hystérésis et de l'activation thermique.

Dans l'esprit de la théorie du chemin de réaction [162, 163], on suppose que l'on peut réduire le problème du profil spatio-temporel  $\epsilon(x, t)$  à l'étude de l'unique coordonnée de réaction  $\zeta(t) = \langle \epsilon(x, t) \rangle_x$ , position instantanée de la ligne de contact moyennée spatialement. Cela suppose que tous les processus relatifs aux autres coordonnées (fluctuations latérales) relaxent très rapidement, de façon à ce que le déplacement restant  $\zeta(t)$  soit le processus cinétiquement limitant. On a donc une ligne de contact effective horizontale en  $\zeta(t)$ , reliée à un coin liquide d'angle  $\theta_\mu$  (voir Figure 3.1a).

En revanche, on suppose que  $\zeta(t)$  fluctue sur des échelles caractéristiques de temps bien plus faibles que celles du ménisque macroscopique, si bien que la ligne de contact effective en  $\zeta(t)$  subit un forçage constant égal à la force par unité de ligne d'Young non équilibrée  $\gamma(\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_\mu)$ . C'est un point crucial de la modélisation, puisqu'on aurait pu au contraire choisir un mouvement effectué à vitesse  $\dot{\zeta}$  constante. À ce propos, des modèles ont été développés parallèlement par Raphaël et de Gennes [16], et par Joanny et Robbins [17], associant uniquement hystérésis et dissipation visqueuse, respectivement pour un défaut unique ou des défauts périodiques. Ils ont montré que la dynamique prédite peut être qualitativement très différente, selon que le mouvement est à force  $\gamma(\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_\mu)$  constante ou à vitesse  $\dot{\zeta}$  constante, mais que cette distinction doit disparaître quand on considère une assemblée macroscopique de défauts répartis aléatoirement. Pour obtenir un régime thermiquement activé à partir d'une équation de Langevin, on peut en fait montrer qu'il est obligatoire de postuler que le mouvement se fait à force constante (indépendamment de l'hypothèse de périodicité que nous ferons pour les défauts).

La ligne de contact réelle en  $z(x, t)$  est soumise aux forces locales dues aux défauts de la surface. On regroupe toutes ces contributions dans une force effective par unité de ligne  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$  qui s'applique sur la ligne de contact effective en  $\zeta(t)$ .

Lorsque la ligne de contact en  $\zeta(t)$  bouge, elle subit également une force de friction effective. Ce n'est pas la dissipation visqueuse dans l'écoulement macroscopique, qui a déjà été prise en compte en traitant le mode 0. C'est en fait le surplus de dissipation visqueuse, liées aux fluctuations de la ligne de contact réelle, causées par les défauts. En particulier, cette friction est nulle quand il n'y a pas de défaut sur la surface. On en rend compte de façon formelle par un coefficient de friction  $\beta$ , telle que la force de friction par unité de ligne s'exerçant sur la ligne de contact s'écrit  $-\beta\eta\dot{\zeta}$ .

Enfin, on considère qu'à l'échelle des défauts considérés le nombre de Reynolds est faible, et qu'on peut donc négliger le terme inertiel par rapport à la force de friction.

On obtient finalement l'équation de Langevin, dans le référentiel du solide :

$$\beta\eta\dot{\zeta} = \gamma(\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_\mu) - \frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} + \sqrt{\frac{2\beta\eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}(t) \quad (3.1)$$

où  $\mathcal{W}(t)$  est un bruit gaussien vérifiant la condition de normalisation  $\langle \mathcal{W}(t)\mathcal{W}(t') \rangle = \delta(t - t')$ , et  $\lambda$  une échelle de coupure qui fixe la longueur de ligne effective maximale, non spécifiée à ce stade.

**Paysage énergétique le long du chemin de réaction.** – Pour simplifier, on suppose que la surface est couverte de défauts identiques de taille  $d$ , répartis de façon périodique selon un espacement  $\lambda$ , ce qui permet de se ramener à l'étude d'un défaut unique. Cette approche correspond en fait à une approximation de champ moyen, où on suppose qu'on peut modéliser une surface désordonnée quelconque par une surface effective de défauts identiques périodiques. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la suite. Par conséquent, le paysage énergétique  $\mathcal{U}$  dans lequel  $\zeta$  évolue est lui aussi périodique de période  $\lambda$  (Figure 3.1b).

Pour présenter plus concrètement le modèle, on suppose que le défaut effectif est mouillant et gaussien, c'est-à-dire qu'il contribue selon une énergie par unité de longueur  $\lambda$  :

$$\mathcal{U}_d = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\gamma h d \operatorname{erf}\left(\frac{\psi}{\sqrt{2}d}\right), \quad (3.2)$$

où  $h$  est l'amplitude du défaut (sans dimension), et  $\psi$  la position instantanée de la ligne de contact réelle sur le défaut (défaut centré en 0, voir notations en Figure 3.1c).

Mais le potentiel  $\mathcal{U}$  ressenti par la ligne effective n'est pas simplement  $\mathcal{U}_d$ , puisque l'augmentation de l'interface liquide/vapeur induit un accroissement de l'énergie interfaciale qui s'oppose à la déformation de la ligne réelle. D'après le calcul de Joanny et de Gennes, cette énergie est simplement élastique :

$$\mathcal{U}_{el} = \frac{1}{2}\gamma q \kappa (\psi - \zeta)^2, \quad (3.3)$$

où  $q = \frac{2\pi}{\lambda}$  et  $\kappa$  est la constante de rappel adimensionnée [6] :

$$\kappa = \frac{\sin^2(\theta_{eq})}{2 \ln(\lambda/d)}. \quad (3.4)$$

Finalement, pour obtenir le paysage énergétique le long du chemin de réaction, il faut minimiser l'énergie totale  $\mathcal{U}(\zeta, \psi) = \mathcal{U}_d + \mathcal{U}_{el}$  par rapport à  $\psi$ , de façon à ce que le seul degré de liberté restant soit la coordonnée de réaction  $\zeta$ , ce qui conduit à la condition :

$$h \exp\left(-\frac{\psi^2}{2d^2}\right) = q \kappa (\psi - \zeta), \quad (3.5)$$

qui fournit donc la relation  $\psi(\zeta)$ , l'énergie et la force effectives :

$$\mathcal{U}(\zeta) = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\gamma h d \operatorname{erf}\left(\frac{\psi(\zeta)}{\sqrt{2}d}\right) + \frac{1}{2}\gamma q \kappa (\psi(\zeta) - \zeta)^2 \quad (3.6)$$

$$-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} = \gamma q \kappa (\psi(\zeta) - \zeta) = \gamma h \exp\left(-\frac{\psi^2(\zeta)}{2d^2}\right). \quad (3.7)$$

Enfin, on fait en sorte que la force effective moyenne soit nulle, la référence sans défaut correspondant à  $\theta_\mu$ . Le potentiel effectif est alors périodique :

$$\mathcal{U}(\zeta) = -\sqrt{\frac{\pi}{2}}\gamma h d \operatorname{erf}\left(\frac{\psi(\zeta)}{\sqrt{2}d}\right) + \frac{1}{2}\gamma q \kappa (\psi(\zeta) - \zeta)^2 + \zeta \int_{-\frac{\lambda}{2}}^{\frac{\lambda}{2}} \frac{d\zeta'}{\lambda} \gamma h \exp\left(-\frac{\psi^2(\zeta')}{2d^2}\right) \quad (3.8)$$

$$-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} = \gamma h \exp\left(-\frac{\psi^2(\zeta)}{2d^2}\right) - \int_{-\frac{\lambda}{2}}^{\frac{\lambda}{2}} \frac{d\zeta'}{\lambda} \gamma h \exp\left(-\frac{\psi^2(\zeta')}{2d^2}\right). \quad (3.9)$$

**Coefficient de friction.** – Dans ce cas simplifié du défaut unique, on peut estimer le coefficient de friction  $\beta$ , qui est dû à la dissipation visqueuse lorsque  $\dot{\epsilon}(x, t)$  est non nul.

Dans le cadre de la lubrification, on peut montrer [5] que la puissance dissipée dans une tranche  $dx$  de l'écoulement vaut :

$$dP_\eta = \frac{3\eta \ln(\lambda/l_\mu) \dot{\epsilon}^2(x, t)}{\tan \theta_{\text{eq}}} dx, \quad (3.10)$$

où les échelles de coupure hautes et basses sont ici  $\lambda$  et  $l_\mu$ .

Le profil de déformation dû aux défauts de tailles  $d$  et d'espacement  $\lambda$  est asymptotiquement logarithmique loin des défauts [6] :

$$\epsilon(x, t) \sim (\psi(\zeta) - \zeta) \frac{\ln[\lambda/(d+x)]}{\ln(\lambda/d)}. \quad (3.11)$$

Il ne reste qu'à calculer la puissance moyenne dissipée latéralement sur une période :

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda dP_\eta = \beta \eta \dot{\zeta}^2 \text{ où } \beta \simeq \frac{3[\psi'(\zeta) - 1]^2 \ln(\lambda/l_\mu)}{\tan \theta_{\text{eq}} \ln^2(\lambda/d)} \text{ quand } \frac{d}{\lambda} \ll 1. \quad (3.12)$$

Pour se ramener finalement à un coefficient de friction constant, on simplifie en prenant la moyenne de la friction sur une période du chemin de réaction :

$$\beta \simeq \frac{3 \left\langle [\psi'(\zeta) - 1]^2 \right\rangle_\zeta \ln(\lambda/l_\mu)}{\tan \theta_{\text{eq}} \ln^2(\lambda/d)}. \quad (3.13)$$

Il s'agit bien de la sur-dissipation visqueuse due aux déformations de la ligne de contact réelle par les défauts, puisqu'en l'absence de défaut, on a toujours  $\psi = \zeta$ , soit  $\psi'(\zeta) = 1$  et la friction est nulle.

### 3.3 Phénoménologie - Les défauts faibles produisent de l'hystérésis

**Invariances et symétries.** – Si on inverse la direction du déplacement moyen de la ligne de contact en effectuant la transformation  $\zeta \rightarrow -\zeta$  et  $F \rightarrow -F$ , l'équation du mouvement (3.1) est invariante à la condition où  $\frac{d\mathcal{U}(-\zeta)}{d\zeta} = \frac{d\mathcal{U}(\zeta)}{d\zeta}$ , puisque  $-\mathcal{W}$  est également un bruit gaussien. Les branches d'avancée et de recul sont donc symétriques en représentation force-vitesse si et seulement si les défauts exercent une force effective sur la ligne de contact qui est paire.

**Défauts forts, défauts faibles.** – Pour construire le paysage énergétique le long du chemin de réaction, on a inclus la contribution élastique qui défavorise la déformation de la ligne de contact, donnée par le modèle de Joanny et de Gennes [6]. Avec notre modèle, on va donc retrouver la même phénoménologie que Joanny et de Gennes à l'échelle d'un défaut individuel.

La détermination de  $\psi$  à  $\zeta$  fixé est donnée par l'équation implicite (3.5), qui s'écrit de façon adimensionnée, en utilisant  $q^{-1}$  comme unité de longueur :

$$h \exp\left(-\frac{\bar{\psi}^2}{2q^2 d^2}\right) = \kappa (\bar{\psi} - \bar{\zeta}). \quad (3.14)$$

Cela correspond à l'équilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact : la force due aux défauts  $f_d = h \exp\left(-\frac{\bar{\psi}^2}{2q^2 d^2}\right)$  et la force de rappel élastique de la ligne  $-f_{\text{el}} = \kappa (\bar{\psi} - \bar{\zeta})$ . Cet équilibre s'illustre par la construction géométrique simple rappelée en Figure 3.2a, où on cherche l'intersection entre  $f_d(\psi)$  et  $-f_{\text{el}}(\psi)$  à  $\zeta$  fixé.

Si la ligne de contact a une raideur  $\kappa$  plus grande que la raideur locale du défaut, il y a une seule intersection entre les courbes des forces, il existe donc une unique solution d'équilibre  $\bar{\psi}$

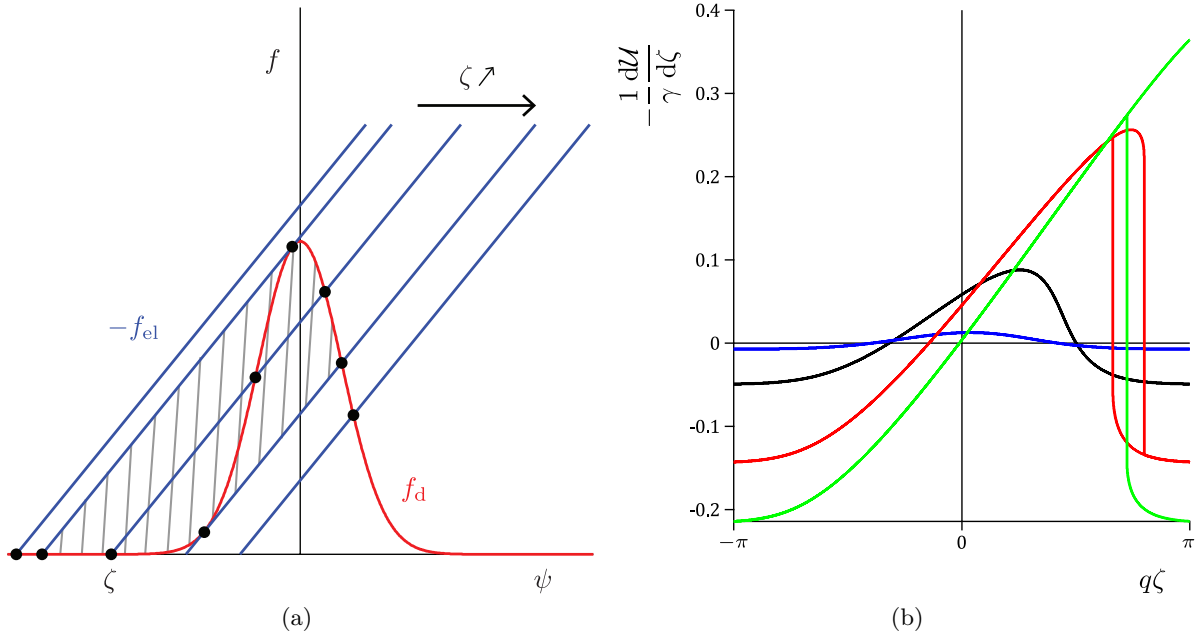


FIGURE 3.2 – (a) Construction géométrique à la Joanny et de Gennes pour déterminer la position  $\psi$  de la ligne sur le défaut à position moyenne de la ligne  $\zeta$  fixée [6]. L'équilibre de la force du défaut  $f_d$  (courbe rouge) et de la force de rappel élastique de la ligne  $-f_{el}$  (traces bleues) est donné par l'intersection des deux courbes (points noirs), dont l'abscisse est la valeur de  $\psi$  recherchée. Ici le défaut est fort : plusieurs points d'équilibre sont permis. La zone hachurée correspond à l'énergie dissipée par le défaut au cours d'un cycle d'avancée/recul de la ligne de contact. (b) Force effective –c'est-à-dire force due aux défauts ressentie par la ligne de contact effective– calculée d'après l'équation (3.9), où la relation  $\psi(\zeta)$  est donnée par la condition d'équilibre (3.5), pour différentes amplitude de défauts  $h$  : 0,02 (trait bleu), 0,14 (trait noir), 0,4 (trait rouge) & 0,6 (trait vert). Les autres paramètres utilisés sont  $d = 2,7$  nm,  $\lambda = 18,9$  nm &  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$ .

pour tout  $\bar{\zeta}$  et le potentiel effectif  $\mathcal{U}$  est monovalué. Dans l'espace  $(\bar{\zeta} ; \bar{\psi})$ , la trajectoire de la ligne de contact est *réversible*, c'est-à-dire qu'elle passe par les mêmes configurations si on inverse la direction du mouvement. Le défaut est qualifié de *faible*.

Si au contraire la raideur  $\kappa$  est plus petite que la raideur locale du défaut, il peut y avoir plusieurs intersections entre les courbes de forces, il existe donc plusieurs solutions d'équilibre  $\bar{\psi}$  à  $\bar{\zeta}$  fixé et le potentiel effectif  $\mathcal{U}$  est multivalué. Dans l'espace  $(\bar{\zeta} ; \bar{\psi})$ , la trajectoire de la ligne de contact dépend de la direction du mouvement car elle reste piégée transitoirement dans un état d'équilibre métastable : la trajectoire est *hystérétique*. Un tel défaut est qualifié de *fort*.

Cette classification entre défauts faibles et défauts forts n'est pas purement théorique, puisqu'elle a été confirmée expérimentalement, grâce à des mesures AFM sur des défauts uniques présents sur des pointes nanométriques par Delmas et coll. [164].

Pour résoudre numériquement l'équation non linéaire (3.14), on considère un liquide donné ( $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  et  $l_\mu$  connus) à une certaine température  $T$ , et on se donne des valeurs pour les 4 paramètres de la surface  $\{\theta_{eq} ; h ; \lambda ; d\}$ . On cherche alors la position d'équilibre dans les deux sens de parcours pour tout  $\bar{\zeta} \in [-\pi ; \pi]$ , en utilisant la méthode de Newton. Plus précisément, on balaie par exemple les valeurs de  $\bar{\zeta}$  de façon croissante en faisant un incrément  $\Delta\bar{\zeta}$ , puis on cherche la solution  $\bar{\psi}(\bar{\zeta} + \Delta\bar{\zeta})$  avec comme condition initiale la solution  $\bar{\psi}(\bar{\zeta})$  issue de l'itération précédente.

En Figure 3.2b sont tracées plusieurs forces effectives  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$ , en faisant varier l'amplitude  $h$  du défaut, les autres paramètres étant fixés. Quand  $h$  augmente, on observe :

- une force quasi-gaussienne, donc symétrique et monovaluée, car la contribution élastique à l'énergie est négligeable (courbe bleue),

- une force asymétrique et monovaluée, car la contribution élastique à l'énergie devient importante (courbe noire),
- une force asymétrique multivaluée, produisant un cycle d'hystérésis (courbe rouge),
- une force asymétrique multivaluée, produisant un cycle d'hystérésis (hystérétique), avec en plus une ligne de contact qui atteint un défaut avant de s'être dépiégé du défaut précédent (courbe verte).

Pour pouvoir injecter une relation  $\bar{\psi}(\bar{\zeta})$  fonctionnelle dans l'équation de Langevin (3.1), nous nous limitons au cas des défauts faibles. Pour les défauts gaussiens, la pente maximale de  $f_d$  est en  $\bar{\psi} = qd$ , et en la comparant à la raideur de ligne on a donc la condition :

$$h \frac{\ln\left(\frac{2\pi}{qd}\right)}{qd} < \frac{\sqrt{e} \sin^2(\theta_\mu)}{2}, \quad (3.15)$$

qui est vérifiée quand l'amplitude  $h$  des défauts est petite, et/ou quand ils sont larges ( $qd \rightarrow 2\pi \Leftrightarrow d \rightarrow \lambda$ , ce qui est interdit puisqu'on a supposé  $d \ll \lambda$ ) et/ou quand l'angle d'équilibre est proche de  $90^\circ$ .

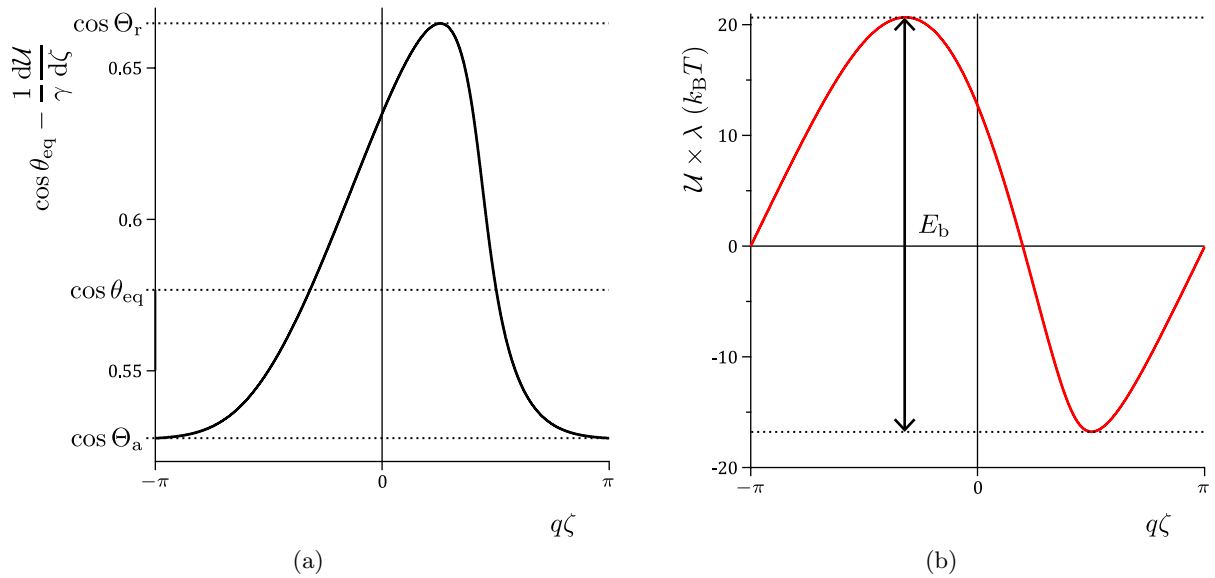


FIGURE 3.3 – Force (a) et énergie (b) effectives pour des défauts tels que  $h = 0,14$ ,  $d = 2,7$  nm,  $\lambda = 18,9$  nm &  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$  (correspondant à la courbe noire de la Figure 3.2b). Les valeurs extrêmes de la force fournissent les angles critiques de dépiégeage à  $T = 0$ , correspondant à l'hystérésis statique de l'angle de contact :  $\Theta_r = 47,8^\circ$  et  $\Theta_r = 58,4^\circ$ . L'amplitude du paysage énergétique est la barrière d'énergie à franchir par la ligne de contact :  $E_b = \Delta\mathcal{U} \times \lambda = 37 k_B T$ .

**Dynamique à température nulle.** – Quand  $T = 0$ , l'équation du mouvement (3.1) devient déterministe.

La ligne de contact est à l'équilibre ( $\dot{\zeta} = 0$ ) tant que la force motrice  $\gamma(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)$  peut être équilibrée par la force des défauts  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$ . Les valeurs extrêmes de  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$  déterminent donc les angles de contact critiques de dépiégeage de la ligne de contact. Dans ce cadre, l'hystérésis statique de l'angle de contact est donc simplement égale à l'amplitude de la gaussienne déformée élastiquement.

Il est important d'insister sur le fait que dans ce modèle l'angle microscopique  $\theta_\mu$  ne dépend ni de la position  $\zeta$  de la ligne de contact sur la surface ni de la position  $x$  le long de la ligne. Le forçage  $\gamma(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)$  est constant, et s'il est suffisamment petit il est équilibré exactement par l'action des défauts  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$  pour certaines positions  $\zeta$  de la ligne. Cet équilibre peut être réalisé sur n'importe quelle rangée de défauts, et en ce sens il existe une infinité de positions d'équilibre,

et ce même pour les défauts faibles. Lorsque l'amplitude du forçage est trop grande, la ligne est en mouvement car l'équilibre ne peut pas être réalisé. La force motrice seuil qui sépare ces deux comportements correspond à l'hystérésis statique de l'angle de contact.

Numériquement, l'étude paramétrique montre que l'hystérésis statique augmente avec  $h\sqrt{\lambda/d}$ . En Figure 3.3a est tracée la force  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}(\zeta)$  produite par un défaut tel que  $h = 0,14$ ,  $d = 2,7$  nm,  $\lambda = 18,9$  nm &  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$ . Ces valeurs sont arbitraires à ce stade, mais nous verrons dans la partie 3.4 suivante qu'elles correspondent à l'ajustement d'une dynamique mesurée expérimentalement par le modèle. Pour ces paramètres du défaut, on obtient comme angles critiques  $\Theta_r = 47,8^\circ$  et  $\Theta_a = 58,4^\circ$ . On peut également tracer le paysage énergétique  $\mathcal{U}(\zeta)$  (Figure 3.3b), et déduire la barrière d'énergie  $E_b$  générée par un défaut. Comme l'amplitude  $\Delta\mathcal{U}$  du potentiel est la barrière d'énergie par unité de ligne de contact,  $E_b = \Delta\mathcal{U} \times \lambda$  est la barrière d'énergie créée par un défaut, qui vaut  $37 k_B T$  pour les paramètres considérés.

Au-delà de ces seuils, la ligne de contact peut se déplacer. Asymptotiquement, la dynamique est linéaire et la symétrie avancée/recul est retrouvée :  $(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = \beta Ca$ , où  $\beta = 0,12$  avec les paramètres donnés précédemment et  $l_\mu = 3,6$  nm.

**Pourquoi les défauts faibles produisent une hystérésis non nulle ?** – Notre modèle produit donc une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle, alors même que les défauts considérés sont faibles. Ceci est contraire à la conclusion du modèle de Joanny et de Gennes, pour lequel seuls les défauts forts induisent une hystérésis statique de l'angle de contact. Voyons quelle est l'hypothèse différente qui implique ce désaccord.

À l'échelle d'un défaut, la physique est la même : on a la force due au défaut  $f_d$ , et la contribution élastique due à la création d'interface liquide/vapeur  $f_{el}$ . Les deux forces s'équilibrent pour déterminer la position  $\psi$  de la ligne sur le défaut, si bien que lorsqu'on balaie la position moyenne  $\zeta$  de la ligne la force totale  $f$  peut présenter ou non une hystérésis (défauts forts ou faibles). Pour relier cette physique sur un défaut à l'hystérésis de l'angle de contact, il faut passer à une assemblée de défauts. Dans les deux modèles, on suppose que les défauts sont identiques, et on fait un équilibre de toutes forces s'exerçant sur la ligne de contact. À position moyenne  $\zeta$  de la ligne donnée, on équilibre la force d'Young avec l'ensemble des forces dues aux défauts. C'est à partir de ce point de raisonnement que les modèles divergent.

Joanny et de Gennes considèrent le cas de défauts répartis de façon aléatoire, avec en moyenne  $n$  défauts par unité de surface, et qui sont supposés agir de façon indépendante. L'ensemble des forces dues aux défauts peut donc s'écrire simplement comme une somme des forces générées par chaque défaut :

$$L_x \gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = \sum_{i=1}^N F(\psi_i) , \quad (3.16)$$

avec  $L_x$  la longueur de la ligne de contact,  $N$  le nombre de défauts qui piègent cette ligne,  $\psi_i$  la position de la ligne de contact sur le défaut  $i$  et  $F(\psi_i) = 2\pi\gamma\kappa(\zeta - \psi_i(\zeta)) - \int_{-\frac{L_x}{2}}^{+\frac{L_x}{2}} \frac{d\psi'_i}{L_x} 2\pi\gamma\kappa(\zeta - \psi'_i(\zeta))$  la force totale due à un défaut. Sommer les forces exercées par des défauts positionnés de façon aléatoire revient à sommer les forces quand on balaie un défaut unique :

$$L_x \gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = \int_{-\frac{L_x}{2}}^{+\frac{L_x}{2}} F(\psi_1) n L_x d\psi_1 , \quad (3.17)$$

soit :

$$\gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = n \int_{-\frac{L_x}{2}}^{+\frac{L_x}{2}} F(\psi_1) d\psi_1 . \quad (3.18)$$

Si le défaut est faible, cela revient à prendre la valeur moyenne de la force totale des défauts, qui est nulle par construction. L'angle de contact est donc égal à sa valeur d'équilibre et l'hystérésis



est nulle. Si au contraire le défaut est fort,  $F(\psi_i)$  n'est plus simplement fonctionnelle, et l'angle de contact  $\theta_\mu$  dépend du sens de parcours de la ligne de contact. Joanny et de Gennes ont montré l'intégrale correspond à l'énergie dissipée  $W$  sur un cycle d'avancée/recul (aire hachurée sur la Figure 3.2a) :

$$\gamma (\cos \Theta_r - \cos \Theta_a) = nW. \quad (3.19)$$

Dans notre modèle, nous considérons au contraire que les défauts sont répartis de façon périodique, avec une taille entre défauts  $\lambda$ . En ce sens, leurs comportements sont complètement corrélés :  $\psi_i = \psi$ . Puisque les déformations de la ligne de contact sur les défauts sont identiques, les forces des défauts contribuent de façon égale :

$$L_x \gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = \frac{L_x}{\lambda} F(\psi). \quad (3.20)$$

On peut donc se ramener à l'étude de l'effet d'un défaut unique sur un morceau de ligne de contact de taille  $\lambda$ . Considérer une assemblée de défauts périodiques est équivalent à étudier le problème du défaut unique :

$$\gamma (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) = \gamma q \kappa (\zeta - \psi(\zeta)) - \int_{-\frac{\lambda}{2}}^{+\frac{\lambda}{2}} \frac{d\psi'}{\lambda} \gamma q \kappa (\zeta - \psi'(\zeta)) . \quad (3.21)$$

Dès que la force est non nulle, l'angle de contact diffère de sa valeur d'équilibre. L'hystérésis statique de l'angle de contact est non nulle même pour les défauts faibles, et égale à l'amplitude de la force.

Notre approche diffère donc du modèle de Joanny et de Gennes quand il s'agit de passer du problème du défaut unique (fort ou faible) à un ensemble macroscopique de défauts, de façon à relier l'effet des défauts microscopiques à l'hystérésis statique de l'angle de contact. Les hypothèses réalisées sont totalement opposées : Joanny et de Gennes considèrent des défauts indépendants, tandis que nous traitons le cas de défauts complètement corrélés puisque périodiques. Récemment, des calculs numériques utilisant des méthodes issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur un défaut nanométrique unique ont mené à la même conclusion que notre approche : un défaut unique faible peut produire une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle [165]. Pour résumer, c'est l'hypothèse sur le degrés de corrélation des défauts qui détermine la nécessité ou non d'avoir des défauts forts pour générer une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle.

En quelques sortes, il s'agit de modèles extrêmes, et la question est de savoir quel est l'amplitude des corrélations pour les défauts sur des surfaces réelles. Robbins et Joanny ont proposé un modèle d'hystérésis statique, traitant le cas de défauts identiques, répartis aléatoirement et corrélés [166]. Ils prédisent une hystérésis statique non nulle pour les défauts faibles. Cras-sous et Charlaix ont étudié numériquement ce passage à l'échelle macroscopique [167]. Pour un défaut, ils utilisent peu ou prou le modèle de Joanny et de Gennes. Puis ils ajoutent des défauts répartis aléatoirement, sans faire d'hypothèse sur leurs corrélations, puisque c'est l'objet de l'étude numérique. Dans le cas des faibles déformations de la ligne de contact, ils montrent aussi que des défauts faibles peuvent produire une hystérésis statique non nulle, car les déformations générées par les différents défauts sont corrélées.

**Dynamique à température quelconque - Méthode de résolution.** – D'abord, on adimensionne l'équation de Langevin (3.1) en utilisant  $q^{-1}$  comme unité de longueur,  $\frac{\pi\beta\eta}{k_B T q^3}$  comme unité de temps, et donc  $\frac{k_B T q^2}{\pi\beta\eta}$  comme unité de vitesse :

$$\dot{\zeta} = -V'(\bar{\zeta}) + \bar{W}(\bar{t}) \text{ où } \langle \bar{W}(\bar{t}) \bar{W}(\bar{t}') \rangle = \delta(\bar{t} - \bar{t}') \text{ et } V(\bar{\zeta}) = -F\bar{\zeta} + \bar{U}(\bar{\zeta}). \quad (3.22)$$

$F = \frac{\pi\gamma}{k_B T q^2} (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)$  est le biais imposé et  $\bar{\mathcal{U}}$  le paysage énergétique  $2\pi$ -périodique :

$$\begin{aligned}\bar{\mathcal{U}}(\bar{\zeta}) &= \frac{\pi}{k_B T q} \mathcal{U}\left(\frac{\bar{\zeta}}{q}\right) \\ &= \frac{\pi\gamma}{k_B T q^2} \left[ -\sqrt{\frac{\pi}{2}} h q d \operatorname{erf}\left(\frac{\bar{\psi}(\bar{\zeta})}{\sqrt{2} q d}\right) + \frac{1}{2} \kappa (\bar{\psi}(\bar{\zeta}) - \bar{\zeta})^2 + \bar{\zeta} \int_{-\pi}^{\pi} d\bar{\zeta}' h \exp\left(-\frac{\bar{\psi}^2(\bar{\zeta}')}{2 q^2 d^2}\right) \right].\end{aligned}\quad (3.23)$$

On peut ensuite écrire l'équation de Fokker-Planck associée et la résoudre. En régime stationnaire, le flux de probabilité est constant et entièrement déterminé par les conditions de normalisation et de périodicité de la densité de probabilité. La vitesse de dérive moyenne, proportionnelle au flux de probabilité, vaut alors [168] :

$$\langle \dot{\bar{\zeta}} \rangle = \frac{\pi (1 - e^{-4\pi F})}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \int_{-\pi}^{\pi} e^{2V(\bar{\zeta}')} d\bar{\zeta}' - (1 - e^{-4\pi F}) \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\bar{\zeta})} \int_{-\pi}^{\bar{\zeta}} e^{2V(\bar{\zeta}')} d\bar{\zeta}' d\bar{\zeta}}. \quad (3.24)$$

Pour en déduire la dynamique de l'angle de contact, on calcule numériquement cette solution, en considérant un liquide donné ( $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  et  $l_\mu$  connus) à une certaine température  $T$ , et en se donnant des valeurs pour les 4 paramètres de la surface  $\{\theta_{eq}; h; \lambda; d\}$ . En pratique, on balaye les valeurs de  $\theta_\mu$ , et donc de  $F$ , puis on intègre par la méthode Runge-Kutta d'ordre 4 pour obtenir la vitesse de dérive moyenne  $\langle \dot{\bar{\zeta}} \rangle$  et le nombre capillaire correspondant  $\text{Ca} = \frac{k_B T q^2}{\pi \beta \gamma} \langle \dot{\bar{\zeta}} \rangle$  (code écrit en C++ par Bruno Andreotti).

**Dynamique à température quelconque - Phénoménologie.** – En Figure 3.5b la courbe noire représente la dynamique  $\cos \theta_\mu(\text{Ca})$  à température non nulle obtenue avec les paramètres suivants :  $h = 0,14$ ,  $d = 2,7$  nm,  $\lambda = 18,9$  nm,  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$  &  $l_\mu = 3,6$  nm. La force des défauts correspondante est la trace noire dans les Figures 3.2b & 3.3a.

Aux basses vitesses ( $|\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_T|$ ), la force s'écarte de l'équilibre de façon linéaire avec la vitesse. C'est le régime dynamique proche de l'équilibre thermodynamique, où les variables conjuguées sont reliées linéairement. En effet, dans la limite d'un biais presque nul ( $F \rightarrow 0$ ), la solution (3.24) s'écrit simplement, après développement limité au premier ordre en  $F$  :

$$\langle \dot{\bar{\zeta}} \rangle = \frac{4\pi^2}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-2\bar{\mathcal{U}}(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \int_{-\pi}^{\pi} e^{2\bar{\mathcal{U}}(\bar{\zeta}')} d\bar{\zeta}'} F \quad \text{pour } |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_T|. \quad (3.25)$$

La pente est donc la même à l'avancée et au recul même si le potentiel est asymétrique, et sa valeur dépend de la forme précise du paysage énergétique effectif.

Aux vitesses intermédiaires ( $|\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_{dp}|$ ), la force s'écarte logarithmiquement avec la vitesse, et on a une loi d'activation du type :

$$|\text{Ca}| \propto \exp \left[ \frac{\gamma \ell^2 |\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu|}{k_B T} \right] \quad \text{pour } |\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_{dp}|. \quad (3.26)$$

Les deux branches de la courbe noire sont asymétriques : les longueurs d'activations  $\ell$  obtenues quand on ajuste séparément ces branches par l'équation (3.26) valent 7,6 nm à l'avancée et 5,9 nm au recul. Cela est dû à l'asymétrie de la force effective  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\bar{\zeta}}$  représentée en Figure 3.3a. Numériquement, l'étude paramétrique montre que l'asymétrie des branches d'avancée et de recul est contrôlée par le facteur  $h\lambda/d$ . Ce régime est en fait la limite de Kramers du mouvement activé [162, 163], mais il n'est pas aisé de retrouver analytiquement cette loi limite de façon contrôlée à partir de l'équation (3.24). L'idée consiste à considérer un biais vérifiant à la fois  $|F| \gg 1$  et  $|F\bar{\zeta}| \ll |\bar{\mathcal{U}}(\bar{\zeta})|$ , de sorte que les intégrales ne dépendent pas de  $F$ . On évalue ensuite les intégrales par la méthode de Laplace, c'est-à-dire en disant que l'intervalle d'intégration



où l'argument de l'exponentielle est maximal contribue de façon majoritaire à l'intégrale. On se ramène ainsi à une simple intégrale gaussienne :

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{-2V(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \simeq \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2\bar{U}(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \simeq \int_{-\pi}^{\pi} e^{-2[\bar{U}(\bar{\zeta}_{\min}) + \frac{1}{2}|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\min})|(\bar{\zeta} - \bar{\zeta}_{\min})^2]} d\bar{\zeta} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\min})|}} e^{-2\bar{U}(\bar{\zeta}_{\min})}, \quad (3.27)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} e^{2V(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \simeq \int_{-\pi}^{\pi} e^{2\bar{U}(\bar{\zeta})} d\bar{\zeta} \simeq \int_{-\pi}^{\pi} e^{2[\bar{U}(\bar{\zeta}_{\max}) - \frac{1}{2}|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\max})|(\bar{\zeta} - \bar{\zeta}_{\max})^2]} d\bar{\zeta} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\max})|}} e^{2\bar{U}(\bar{\zeta}_{\max})}. \quad (3.28)$$

Si on estime l'intégrale double restante comme le produit des deux intégrales précédentes, on a finalement (en utilisant  $F \gg 1$  à l'avancée) :

$$\langle \dot{\zeta} \rangle \simeq \sqrt{|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\max})| |\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\min})|} e^{-2[\bar{U}(\bar{\zeta}_{\max}) - \bar{U}(\bar{\zeta}_{\min})]} e^{4\pi F} \quad \text{pour } |\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_{dp}|, \quad (3.29)$$

où le facteur exponentiel est simplement  $4\pi F = \frac{\gamma\lambda^2}{k_B T} (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)$ . On retrouve donc la relation type Arrhénius (3.26) pour l'avancée. Cependant, la limite pour le cas du recul ( $F < 0$ ,  $|F| \gg 1$ ) n'est pas comprise, et on ne rend pas compte de l'asymétrie entre l'avancée et le recul. Le problème vient probablement de l'estimation quelque peu cavalière de l'intégrale double. Un développement propre permettant d'obtenir une limite Kramers qui rende compte de l'asymétrie reste à faire. En tout cas, la longueur d'activation moyennée sur l'avancée et le recul s'interprète dans notre modèle s'interprète comme la distance qui sépare les défauts microscopiques de la surface.

On peut réécrire la limite basses vitesses ( $|\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_T|$ ) donnée par l'équation (3.25) en évaluant les intégrales par la même méthode :

$$\langle \dot{\zeta} \rangle = 4\pi \sqrt{|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\max})| |\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\min})|} e^{-2[\bar{U}(\bar{\zeta}_{\max}) - \bar{U}(\bar{\zeta}_{\min})]} \cdot F \quad \text{pour } |\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_{dp}|. \quad (3.30)$$

Le croisement à  $\text{Ca}_T$  correspond au raccordement asymptotique entre le régime linéaire aux basses vitesses et le régime logarithmique à vitesses intermédiaires. On l'obtient en évaluant la formule (3.30) en  $F = 1$  ( $|\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}|$ ), ou bien en évaluant la formule (3.29) en  $F = 0$  ( $|\text{Ca}_T| \ll |\text{Ca}| \ll |\text{Ca}_{dp}|$ ) :

$$|\text{Ca}_T| \sim \frac{k_B T}{\beta \gamma \lambda^2} \sqrt{|\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\max})| |\bar{U}''(\bar{\zeta}_{\min})|} e^{-2[\bar{U}(\bar{\zeta}_{\max}) - \bar{U}(\bar{\zeta}_{\min})]}. \quad (3.31)$$

Aux hautes vitesses, ( $|\text{Ca}_{dp}| \ll |\text{Ca}|$ ) la relation force-vitesse est à nouveau linéaire asymptotiquement. En effet, si le biais est dominant ( $|F| \rightarrow \infty$ ), le potentiel dû au défaut peut être négligé pour évaluer les intégrales ( $V(\bar{\zeta}) \simeq -F\bar{\zeta}$ ) :

$$\langle \dot{\zeta} \rangle = F \Leftrightarrow \beta \text{Ca} = (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu) \quad \text{pour } |\text{Ca}_{dp}| \ll |\text{Ca}|. \quad (3.32)$$

Dans ce régime on rejoint asymptotiquement la même dynamique qu'à température nulle, qui possède la symétrie avancée/recul. Il est important de noter que ce régime ne correspond pas à la dynamique en l'absence de défaut. En effet, la dynamique dépend subtilement de la structure des défauts, via le coefficient de friction  $\beta$ , qui correspond à la sur-dissipation visqueuse lors de la déformation de la ligne de contact autour de sa valeur moyenne, due à la présence des défauts. En particulier, en l'absence de défauts,  $\beta = 0$  et on a  $\theta_\mu = \theta_{eq}$  pour tout  $\text{Ca}$ .

Le croisement à  $\text{Ca}_{dp}$  correspond au raccordement asymptotique entre le régime logarithmique à vitesses intermédiaires et le régime linéaire aux hautes vitesses. Il s'agit de la transition

de dépiégeage à température non nulle, qui est lissée par rapport à son homologue à température nulle. Pour calculer  $Ca_{dp}$  à partir de la solution générale (3.24), il faut se placer à la spinodale, c'est-à-dire la limite du dépiégeage ( $V(\bar{\zeta}) = -F\bar{\zeta} + \bar{U}(\bar{\zeta}) \simeq 0$ ) en supposant  $F \gg 1$  : on obtient alors  $\langle \dot{\bar{\zeta}} \rangle \simeq 1$ . On obtient le même résultat en évaluant la formule (3.32) en  $F = 1$  ( $|Ca_{dp}| \ll |Ca|$ ). Finalement on a :

$$|Ca_{dp}| \sim \frac{k_B T}{\beta \gamma \lambda^2} . \quad (3.33)$$

**Différences avec la phénoménologie habituellement admise** – Dans la partie 0.1 du chapitre 0 d'introduction, nous avons présenté la phénoménologie de la ligne de contact en considérant la force de Young associée à l'angle de contact macroscopique :  $\cos \theta_{eq} - \cos \theta_M$ . Dans ce cadre, la friction considérée est la dissipation visqueuse dans l'écoulement multi-échelles de liquide [7, 16, 17, 18, 19]. En particulier, en l'absence de défaut la dynamique est purement visqueuse (courbe bleue en Figure 0.3). Or, cette description ignore totalement la sur-dissipation visqueuse liée aux fluctuations de la ligne de contact, qui sont causées par les défauts.

Le modèle que nous venons de développer apporte un nouvel éclairage à cet égard. La phénoménologie obtenue est représentée en Figure 3.4. À première vue, il n'y a pas de bouleversement de la forme de la courbe. Mais c'est le statut des quantités représentées qui est très différent. Ici, la dissipation visqueuse dans l'écoulement multi-échelle –liée au déplacement moyen de la ligne de contact– est prise en compte en considérant cette-fois-ci la force de Young associée à l'angle de contact microscopique :  $\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu$ . La friction considérée pour cette dynamique est alors la sur-dissipation visqueuse liée aux fluctuations de la ligne de contact, qui sont causées par les défauts (pointillés bleus). En particulier, en l'absence de défauts, la force est nulle et le système à l'équilibre (trait bleu).

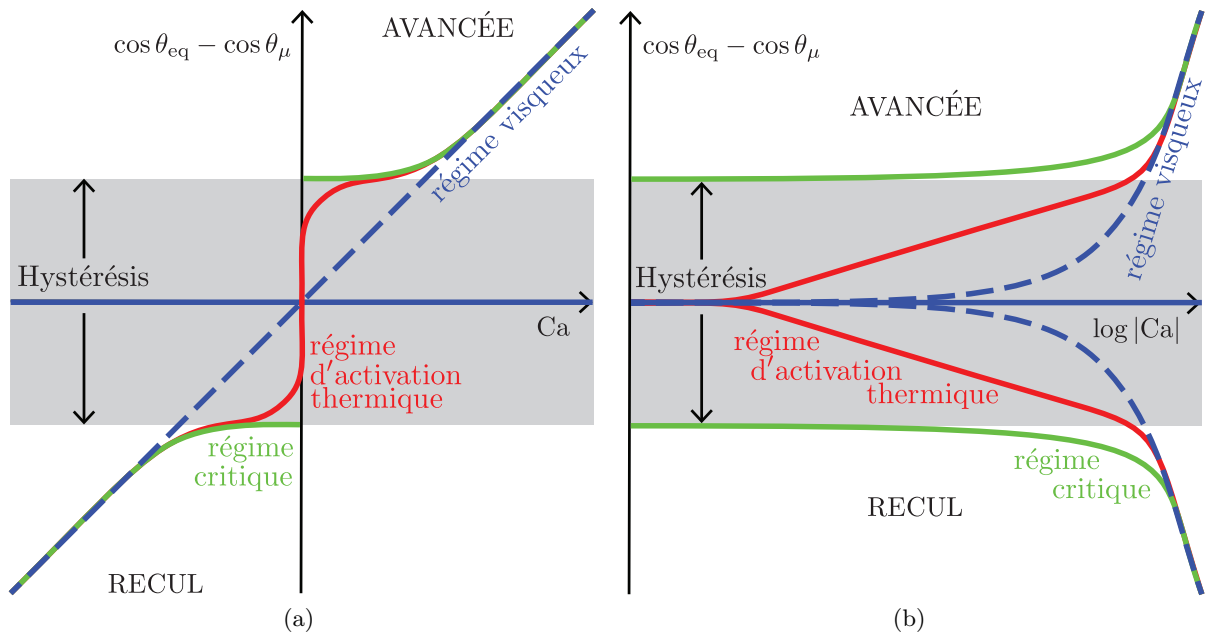


FIGURE 3.4 – Diagramme force-vitesse de la phénoménologie de la dynamique de l'angle de contact microscopique, en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b), et compatible avec notre modèle unifié.

### 3.4 Validation expérimentale - Quelle hystérésis mesure t-on ?

La dynamique qui découle du modèle proposé présente une allure compatible avec les dynamiques de l'angle de contact mesurées habituellement, c'est-à-dire une hystérésis, un régime logarithmique aux basses vitesses, et un régime *grosso modo* linéaire aux hautes vitesses. Fondamentalement, les ingrédients de base du modèle sont raisonnables : présence de défauts sur la surface capables de piéger localement la ligne de contact, dissipation visqueuse lorsque le liquide est en mouvement. Mais ces seuls ingrédients ne font jusqu'alors pas consensus : par exemple, un processus activé à l'échelle moléculaire est souvent évoqué pour interpréter le régime logarithmique aux basses vitesses [42, 46]. Il est donc important de savoir si notre modèle est capable de reproduire la dynamique obtenue expérimentalement à partir d'un système de mouillage réel, avec des paramètres d'ajustement à la fois crédibles et cohérents vis-à-vis des hypothèses faites.

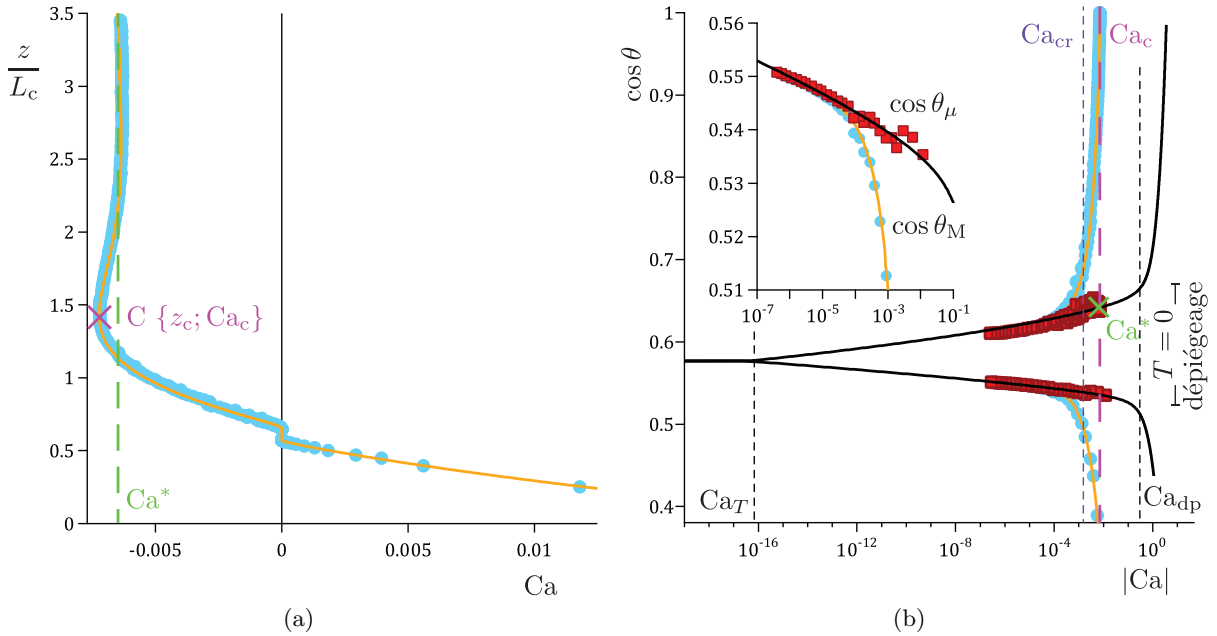


FIGURE 3.5 – Ascension capillaire  $z$  (cercles bleus), angles de contact macroscopique  $\theta_M$  (cercles bleus) et microscopique  $\theta_\mu$  (carrés rouges) en fonction du nombre capillaire  $Ca$ , en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b). Le trait noir est l'ajustement de  $\theta_\mu(Ca)$  par le modèle, et le trait orange est la reconstruction des grandeurs macroscopiques  $z(Ca)$  et  $\theta_M(Ca)$  à partir de l'ajustement de  $\theta_\mu(Ca)$ . Sur ces courbures figurent nombre de  $Ca$  caractéristiques : point critique  $Ca_c$  (pointillés et croix roses) et asymptotique  $Ca^*$  (pointillés et croix roses) de la transition dynamique d'entraînement de film pour les grandeurs macroscopiques ; transition proche équilibre thermodynamique vers Kramers à  $Ca_T$  et transition de dépiégeage à  $Ca_{dp}$  (pointillés noirs) pour l'angle microscopique ; croisement entre le régime d'activation thermique microscopique et le régime visqueux macroscopique (pointillés violets). Le système de mouillage utilisé est {FC725 ; V100}.

**Système de mouillage.** – Nous avons mesuré la dynamique de mouillage sur le système {FC725 ; V100}, qui a l'avantage de pas présenter de sur-dissipation –du type visco-élastique par exemple, voir section 5.2 du chapitre 5–, et qui est donc susceptible d'être décrit par notre modèle [53, 77, 78, 169].

Un wafer de silicium (fourni par Sil'tronix Silicon Technologies) est découpé par clivage avec une pointe diamant, le fragment est alors nettoyé pendant 10 minutes dans un mélange piranha ( $H_2O_2/H_2SO_4$  dans un rapport approximatif 1 : 1), puis rincé pendant quelques minutes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et enfin séché sous flux d'azote. La plaque est ensuite tirée à vitesse constante (0,5 mm/s) d'une solution de FC725 (polymère fluoré fourni par 3M) diluée à 6% en masse dans de l'acétate d'éthyle (technique dite de *dip-coating*). Après évaporation du

solvant très volatil en typiquement 1 minute, il ne subsiste qu’une couche sub-micrométrique de FC725. L’homogénéité est contrôlée d’abord visuellement via l’uniformité de la teinte –due aux interférences en lumière blanche dans le dépôt–, puis avec le dispositif de mesure de la dynamique de mouillage. Pour que le substrat soit le plus régulier possible, il faut un wafer de géométrie rectangulaire –à cause des effets de bord qui influencent le dépôt– sans poussière préalable, limiter les vibrations pendant le tirage de film, puis éviter les courants d’air pendant la phase de séchage.

Un tel dépôt de polymères fluorés est alors partiellement mouillé par les huiles silicones. Le liquide utilisé pour les mesures présentées est un fondu de PDMS V100 (fourni par Rhodorsil). Ce liquide a pour avantages de ne pas se polluer trop rapidement (tension de surface liquide/vapeur faible), de ne pas s’évaporer, et d’avoir une grande viscosité (116 mPa.s) qui empêche tout effet inertiel. En outre, il est possible d’explorer une large gamme de viscosité sans changer la physico-chimie du système

Ce système de mouillage a tendance à vieillir : plus une partie de l’échantillon est plongée longtemps dans le liquide, plus l’hystérésis augmente (typiquement +50% en 15 heures). Des observations sous microscope à force atomique ont montré que ce phénomène est dû à l’accrochage de nanogouttes d’huiles silicone sur la surface [78].

Les résultats obtenus à partir de ce système de mouillage sont raisonnablement reproductibles. En effet, les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées au laboratoire PMMH avec un autre dispositif expérimental, semblable au nôtre, avec comme liquide un fondu de PDMS V100 fourni par Rhodorsil. Des dynamiques similaires ont été obtenues au PMMH avec une huile silicone V50 fournie par Rhodorsil, et dans notre dispositif avec une huile silicone V200 fournie par Gelest, Inc.

**Toute la dynamique est déterminée par les défauts nanométriques** – La dynamique obtenue est donnée en Figure 3.5, où sont présentées les grandeurs “brutes” –ascension capillaire  $z$  et angle de contact macroscopique  $\theta_M$ – (cercles bleus) et la grandeur résultant du calcul numérique –l’angle microscopique  $\theta_\mu$  (carrés rouges)–, en fonction du nombre capillaire  $Ca$ . La valeur utilisée pour l’échelle de coupure microscopique ( $l_\mu = 3,6$  nm) résulte de l’estimation du rayon gaussien d’une chaîne de polymère  $l_\mu = b\sqrt{N}$ , où  $b$  est la longueur de Kuhn (taille effective d’un monomère) valant 0,46 nm pour le PDMS et  $N \simeq 150$  est le nombre de monomères. La valeur a ensuite été affinée en se fixant pour critère que la branche d’avancée  $\cos \theta_\mu(Ca)$  suive une loi d’Arrhénius sur toute la plage de vitesse.

Les deux branches de dynamique sont globalement logarithmiques dans la plage de vitesse sondée, avec une légère asymétrie entre la branche d’avancée et de recul. Les longueurs d’activation  $\ell$  obtenues par l’ajustement d’une loi de Kramers (3.26) sont de 7,6 nm à l’avancée et 5,9 nm au recul.

Sur la Figure 3.5b est tracé l’ajustement de la dynamique  $\theta_\mu(Ca)$  par le modèle (trait noir), qui se révèle satisfaisant sur les 5 décades de vitesses explorées (Insert de la Figure 3.5b). L’asymétrie des deux branches est reproduite grâce à l’asymétrie de la force effective due aux défauts (trace noire dans les Figures 3.2b & 3.3a). Les paramètres ( $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $l_\mu$ ) du liquide sont connus (valeurs dans la Table A1 de l’Annexe B), les quatre seuls paramètres ajustables sont donc les propriétés de la surface ( $\theta_{eq}$ ,  $\lambda$ ,  $d$ ,  $h$ ). C’est le nombre minimal de paramètres qui permette de décrire une surface avec défauts. C’est également le nombre minimal de paramètres qui permette de décrire cette forme de dynamique : l’angle moyen, l’hystérésis, l’activation thermique et l’asymétrie des deux branches. Les paramètres ajustés valent  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$ ,  $\lambda = 18,9$  nm,  $d = 2,7$  nm &  $h = 0,14$ , et ce jeu de paramètre vérifie les hypothèse de la modélisation :

- $\lambda$  et  $d$  sont nanométriques, ce qui permet l’approche continue,
- $\frac{d}{\lambda} \ll 1$ , ce qui autorise d’utiliser la formule simplifiée pour le coefficient de friction,
- la relation  $\psi(\zeta)$  est univoque et la force effective due aux défauts est monovaluée, les défauts sont donc faibles (trace noire dans les Figures 3.2b & 3.3a).

En outre, on peut en déduire la barrière d'énergie générée par un défaut :  $E_b = \Delta\mathcal{U} \times \lambda = 37 k_B T$  pour les paramètres considérés (Figure 3.3b).

Il est possible de calculer la dynamique des grandeurs macroscopiques  $z$  et  $\theta_M$  (trait orange) correspondant à la dynamique ajustée de  $\theta_\mu$  (trait noir). Pour ce faire, les équations de lubrification étendue (1.3) ont été résolues numériquement par la méthode réciproque de la procédure utilisée dans le reste du manuscrit : pour une vitesse  $Ca$  donnée, on trouve l'unique ménisque dynamique correspondant à l'angle microscopique  $\theta_\mu(Ca)$  donné par la courbe noire, en découlent  $z$  et  $\theta_M$ . On observe que la dynamique ainsi reconstruite se superpose admirablement bien avec les mesures expérimentales sur toute la gamme de vitesses explorées. Le modèle unifié propose donc une description quantitative de la dynamique mesurée, et la représentation du mouvement de la ligne de contact par une équation de Langevin sur des défauts faibles périodiques est crédible.

**Des hystérésis** – De l'ajustement de la courbe expérimentale, on peut ainsi extraire l'angle d'équilibre  $\theta_{eq} = 54,8^\circ$ , qui ne peut pas être mesuré directement. On peut aussi extraire l'hystérésis statique de l'angle de contact, qui correspond aux valeurs extrêmes de la force  $-\frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$ , comme nous l'avons vu dans la partie précédente 3.3 (Figure 3.3a). Les angles critiques de dépiégeage à température nulle sont  $\Theta_r = 47,8^\circ$  et  $\Theta_a = 58,4^\circ$ , d'où une hystérésis statique  $H(T = 0) = 10,6^\circ$  (ou 0,148 si on soustrait les cosinus). Il s'agit d'une extrapolation, puisque expérimentalement on n'atteint pas la transition de dépiégeage à  $Ca_{dp} \sim 0,5$ .

Dans la plupart des études sur l'hystérésis de l'angle de mouillage [40, 41, 60, 61, 62, 63, 64, 95], des angles de contact dits “statiques d'avancée (ou recul)” sont mesurés. Typiquement, on injecte avec une seringue un peu de liquide dans une goutte posée sur une surface solide, puis on mesure un angle d'avancée à partir d'une photo de profil après avoir estimé grossièrement que le système est dans un état statique. On procède ensuite de façon analogue pour le recul. Cette hystérésis est alors interprétée à l'aune du modèle de Joanny et de Gennes par exemple, comme s'il s'agissait de l'hystérésis statique de l'angle de contact définie à température nulle. En fait, cette hystérésis est mesurée alors que le système est dans un pseudo état d'équilibre, qui n'est qu'apparent et dépend de la résolution de la mesure. Typiquement, l'angle macroscopique a effectué sa relaxation rapide linéaire due à la dissipation visqueuse dans l'écoulement macroscopique, et commence une relaxation lente logarithmique due au régime d'activation thermique sur les défauts. On peut quantifier ce croisement de régimes, en cherchant la vitesse  $Ca_{cr}$  telle que l'hystérésis macroscopique  $(\cos \theta_{M,r} - \cos \theta_{M,a})(Ca_{cr})$  est la double de l'hystérésis microscopique  $(\cos \theta_{\mu,r} - \cos \theta_{\mu,a})(Ca_{cr})$  (Figure 3.5b). Pour notre système, on trouve  $\theta_{\mu,r} = 50,4^\circ$  et  $\theta_{\mu,a} = 57,3^\circ$  à  $Ca_{cr} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ , soit une hystérésis apparente  $H_{cr} = 6,9^\circ$  (ou 0,0972 si on soustrait les cosinus).

Pour notre système, ces deux hystérésis ont donc des valeurs différentes. En effet, ce sont des notions *a priori* indépendantes. Il est donc important de ne pas les confondre expérimentalement quand on veut par exemple étudier l'effet des défauts sur l'hystérésis statique, où encore quand on s'intéresse au comportement critique au seuil de dépiégeage. Dans ce deuxième cas, ajuster une loi de puissance du type  $Ca \sim \hat{F}^{\hat{\beta}}$  avec la quantité expérimentale  $\hat{F} = (\cos \theta_{M,a/r} - \cos \theta_M)$  sur la zone d'activation thermique au lieu de la quantité légitime  $\hat{F} = (\cos \Theta_{\mu,a/r} - \cos \theta_\mu)$  au seuil de dépiégeage mène à la détermination d'un exposant critique  $\hat{\beta}$  farfelu, typiquement supérieur à 2 au lieu du 0,77 attendu [7, 19, 74, 170].

### 3.5 Prolongements

**Retour sur l'approximation de friction moyenne.** – Si on ne prend pas la valeur moyenne du coefficient de friction  $\beta$  (équation (3.13)), la méthode de résolution utilisée jusqu'alors devient inopérante puisque ce n'est plus une constante. Dans ce cas, il faut intégrer directement l'équation différentielle (3.1) sans incorporer  $\beta$  dans les normalisations. Cela nécessite d'attendre le régime stationnaire, ce qui peut être long pour les petites vitesses/forces. Finale-

ment, cela ne change pas beaucoup le résultat, si bien que considérer  $\beta$  constant est une bonne approximation.

**Peut-on atteindre la transition de dépiégeage expérimentalement ?** – Pour le système de mouillage utilisé ici, on n’atteint pas la transition de dépiégeage expérimentalement. D’une part la gamme de vitesses de mesures est limitée pour l’avancée, et d’autre part on atteint rapidement la transition dynamique d’entraînement de film liquide à  $Ca_c$  pour le recul. Si on pouvait réaliser des vitesses d’avancée encore plus grandes, on peut supposer qu’on rejoindrait d’abord la transition dynamique d’entraînement d’air quand  $\theta_M \rightarrow 180^\circ$  [78, 169].

On peut alors se demander si cette impossibilité est un fait général, ou bien propre à notre système de mouillage particulier. Autrement dit, est-ce qu’on a toujours  $|Ca_c| < |Ca_{dp}|$  ? Dans la partie 1.5 du chapitre 1, nous avons vu que  $|Ca_c| \sim \frac{\theta_{eq}^3}{9 \ln(l_M/l_\mu)}$  ; dans la partie 3.3 précédente, nous avons montré que  $|Ca_{dp}| \sim \frac{k_B T}{\beta \gamma \lambda^2}$  avec  $\beta \simeq \frac{3 \langle [\psi'(\zeta) - 1]^2 \rangle_\zeta \ln(\lambda/l_\mu)}{\tan \theta_{eq} \ln^2(\lambda/d)}$ . Si on suppose que  $\frac{k_B T}{\gamma \lambda^2}$  et  $\langle [\psi'(\zeta) - 1]^2 \rangle_\zeta$  sont d’ordre 1, cela revient à se demander si on a toujours :

$$\theta_{eq}^2 \stackrel{?}{<} \frac{\ln(l_M/l_\mu) \ln^2(\lambda/d)}{\ln(\lambda/l_\mu)} \quad (3.34)$$

Ce critère subtil sur les échelles de longueurs du problème compare en fait la sur-dissipation visqueuse lors de la déformation de la ligne de contact sur les défauts à la dissipation visqueuse dans l’écoulement moyen. Puisque chaque échelle de longueur contribue de façon égale à la dissipation, on s’attend intuitivement à ce que la dissipation dans l’écoulement moyen soit tout le temps plus grande que la sur-dissipation due aux défauts (6 échelles de longueur contre 1). Avec les paramètres de notre système, le terme de gauche vaut environ 1 et le terme de droite environ 30 et l’inégalité est respectée. Considérons maintenant le cas limite  $\theta_{eq}^2 \sim 10$  (pour  $\theta_{eq} \sim 180^\circ$ ), le facteur  $\ln(l_M/l_\mu) \sim 14$  ne changeant guère d’un système à l’autre. Si  $d \sim l_\mu$ , pour avoir une chance d’observer la transition de dépiégeage expérimentalement il faut que  $\lambda < 2d$  et on ne respecte plus l’approximation  $\lambda \gg d$  du modèle. Dans le cadre de notre modèle, ça ne semble donc pas possible d’atteindre  $Ca_{dp}$  avant  $Ca_c$ .

**Le modèle décrit-il correctement la transition de dépiégeage ?** – Dans notre modèle, une simplification altère légèrement la dynamique prédite autour du point de dépiégeage. En effet, par soucis de cohérence du modèle, il faudrait plutôt considérer l’angle de contact microscopique au lieu de l’angle d’équilibre dans les expressions (3.4) et (3.13) donnant respectivement la raideur de ligne  $\kappa$  et le coefficient de friction  $\beta$ . Cela peut être pris en compte avec la même méthode de résolution : pour une force donnée, on calcule ces deux paramètres, on détermine le potentiel effectif dû aux défauts, qui dépend maintenant du biais, et on intègre la formule (3.24). Cela modifie la courbe de dynamique uniquement lorsque l’angle microscopique s’écarte notablement de sa valeur d’équilibre, c’est-à-dire au point de dépiégeage à haute vitesse.

En fait, la dynamique prédite au seuil de dépiégeage est probablement très mauvaise, et ce pour une raison fondamentale. En effet, nous avons modélisé la surface solide par une assemblée périodique de défauts identiques. Ainsi, on se ramène simplement au problème du défaut unique, avec uniquement deux longueurs caractéristiques : l’espacement  $\lambda$  entre les défauts et leur taille  $d$ . Cela correspond à une hypothèse de champ moyen, où on réduit la description du comportement collectif due à une assemblée de défauts à l’étude d’un défaut unique effectif. Or, la transition de dépiégeage à température nulle est supposée être un phénomène critique, faisant intervenir une infinité d’échelles de longueurs. La description de type champ moyen qu’on a faite est donc complètement inadaptée pour prédire la dynamique proche du point de dépiégeage.

**Pistes de travail** – Toujours avec ce même choix de répartition périodique des défauts, on a implicitement supposé que le piégeage de la ligne par les défauts était complètement corrélé. C’est



cette corrélation qui a permis l'émergence d'une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle pour des défauts faibles. Des travaux sont en cours au moment de l'écriture de cette thèse pour étudier plus largement si les corrélations entre des défauts faibles répartis aléatoirement subsistent lorsque le système devient macroscopique.

Par ailleurs, la restriction de notre modèle au cas des défauts faibles a permis d'écrire une équation de Langevin avec pour seule coordonnée la position moyenne de la ligne de contact, puisqu'il y a une relation univoque entre la position moyenne de la ligne et la position de la ligne sur le défaut. L'étape suivante serait d'étendre le modèle au cas des défauts forts, puisqu'on sait qu'ils existent en pratique [164]. La difficulté de la généralisation provient du comportement hystérétique de la position moyenne de la ligne avec la direction du mouvement. Pour se ramener à des dépendances fonctionnelles, des tentatives sont en cours pour écrire deux équations de Langevin couplées qui décrivent les mouvements de la position moyenne de la ligne et de la position de la ligne sur le défaut.

Enfin, avec notre modèle nous pouvons ajuster de façon quantitative l'ensemble de la dynamique de mouillage avec le nombre minimal de paramètres nécessaires, dont les valeurs s'avèrent raisonnables et cohérentes avec le modèle. Cependant, pour "boucler" le problème, il faudrait être capable de comparer les paramètres des défauts issus de l'ajustement ( $\lambda$ ,  $d$  et  $h$ ) avec les paramètres microscopiques réels du substrat. c'est pourquoi il est crucial de réaliser des mesures de dynamiques de mouillage sur des surfaces modèles, où les défauts sont contrôlés à l'échelle nanométrique. C'est l'objet du chapitre 4 suivant.



## Chapitre 4

# Ajout contrôlé de défauts topographiques à l'échelle nanométrique

[↑ Table des matières](#)

---

<a href="#">4.1</a>	<a href="#">De la nécessité de surfaces modèles</a>	<a href="#">84</a>
<a href="#">4.2</a>	<a href="#">Méthode de fabrication</a>	<a href="#">84</a>
<a href="#">4.3</a>	<a href="#">Rappels sur le modèle de Joanny et de Gennes</a>	<a href="#">90</a>
<a href="#">4.4</a>	<a href="#">Impact des défauts sur la dynamique</a>	<a href="#">94</a>
<a href="#">4.5</a>	<a href="#">Influence sur la mouillabilité</a>	<a href="#">98</a>
<a href="#">4.6</a>	<a href="#">Les défauts se comportent de façon indépendante</a>	<a href="#">100</a>
<a href="#">4.7</a>	<a href="#">Variation continue de l'énergie de piégeage</a>	<a href="#">103</a>
<a href="#">4.8</a>	<a href="#">Et maintenant ?</a>	<a href="#">106</a>

---

Ce chapitre rassemble les résultats obtenus en réalisant des surfaces modèles, où des défauts topographiques de dimensions nanométriques sont ajoutés de façon contrôlée. La méthode employée permet (i) de choisir la taille des défauts, (ii) de couvrir 3 décades de concentrations jusqu'à un taux de couverture de 30%, (iii) de varier continûment leur forme, ce qui est inédit. Des mesures systématiques de la dynamique de l'angle de contact ont été réalisées sur ces surfaces modèles, pour 3 liquides de mouillage différents. Nous verrons d'abord que pour tous les systèmes sondés les défauts modifient uniquement l'hystérésis, sans affecter la dynamique aux basses vitesses, semblant remettre en cause l'hypothèse selon laquelle l'hystérésis et la dynamique activée thermiquement sont régies par les mêmes défauts. Nous montrerons ensuite que ces défauts contribuent de façon additive à l'hystérésis et se comportent de façon indépendante même lorsqu'ils couvrent 30% de la surface! Cette caractéristique nous permettra d'estimer l'énergie de piégeage générée par un défaut, qu'on peut modifier précisément dans une large gamme en changeant la forme des défauts. L'ensemble de ces observations seront interprétées à la lumière du modèle de Joanny et de Gennes [6] simplifié sous la forme de lois d'échelle. Finalement, nous montrerons qu'avec une telle précision de mesure et un tel contrôle de la surface il est possible de tester quantitativement les modèles proposés.

## 4.1 De la nécessité de surfaces modèles

S'il est communément accepté que l'hystérésis et la dynamique de l'angle de contact dépendent de façon déterminante de processus à l'échelle microscopique, la nature de ces mécanismes fait encore débat. En particulier, la dynamique logarithmique aux basses vitesses est attribuée à des processus d'activation thermique à l'échelle moléculaire [42, 46], ou à l'échelle mésoscopique des défauts [34, 35, 39, 44, 45, 65], voire à d'autres mécanismes tel que la "théorie de formation d'interface" de Shikhmurzaev [171].

Tous les modèles proposés font intervenir des grandeurs microscopiques, qui servent habituellement de paramètres d'ajustement pour reproduire les dynamiques observées expérimentalement (comme avec le modèle proposé au chapitre 3). On peut développer tous les modèles possibles, mais si on souhaite trancher entre ces différentes alternatives théoriques, il est nécessaire de comparer quantitativement les paramètres microscopiques ajustés avec leurs valeurs réelles. Il faut donc réaliser des mesures systématiques sur des surfaces aux propriétés microscopiques caractérisées, voire contrôlées.

Seules quelques études se sont attachées à sonder la relation entre la dynamique de mouillage et la structure des défauts de la surface [39, 40, 41, 74, 99]. Aucune n'est parvenue à établir un lien clair entre le régime logarithmique aux basses vitesses et les caractéristiques microscopiques de la surface. À chaque fois, se pose la question de l'influence de la dynamique intrinsèque à la surface de référence sans défauts.

En revanche, davantage d'études se sont intéressées exclusivement à l'effet des défauts sur l'hystérésis [60, 61, 62, 63, 64]. Les travaux sans doute les plus complets à ce jour ont été réalisés par Ramos et coll., qui ont mis en évidence une variation non linéaire de l'hystérésis avec la concentration de défauts, les défauts contribuant de façon additive et donc indépendante aux faibles concentrations, et de façon corrélée au-delà d'une concentration seuil [61, 62, 63].

## 4.2 Méthode de fabrication

**Stratégie** – La difficulté est d'être capable d'ajouter sur la surface solide des défauts répartis aléatoirement, avec des propriétés contrôlées à l'échelle nanométrique (taille, forme, concentration), tout en couvrant des échantillons de taille centimétrique. La fabrication en salle blanche est évidemment incontournable pour éviter le dépôt intempestif de poussières. Mais les techniques traditionnelles de lithographie sont inopérantes. Par exemple, la photolithographie ne possède pas une résolution suffisante, et la lithographie par faisceau d'électrons demande trop de temps pour balayer toute la surface et ajouter les défauts uns par uns.

En fait, il faut faire appel à des procédés de dépôt "collectif", c'est-à-dire où beaucoup de défauts sont déposés en parallèle. L'approche de Ramos et coll. consiste à bombarder la surface avec un faisceau d'ions lourds [61, 62, 63]. Nous avons adopté la méthode mise au point par Huwiler et coll. [172, 173], qui est plus facilement accessible car elle fait appel à une dispersion colloïdale de nanobilles chargées en surface. D'une part, l'utilisation de surfaces chargées permet d'éviter l'agglomération des billes lors du séchage de la surface [174], et ainsi d'atteindre des taux de couverture de 30%, équivalents aux méthodes par bombardement. D'autre part, le frittage des billes par chauffage permet de modifier continûment la forme des défauts, ce qui est une première. Combiné au fait qu'on peut évidemment choisir la taille des nanobilles, on est capable de varier précisément la taille, la forme et la concentration des défauts.

**Procédé** – Les étapes de fabrication, résumées en Figure 4.1d, sont les suivantes :

1. Un wafer de silicium (fourni par Sil'tronix Silicon Technologies) est découpé par clivage avec une pointe diamant, nettoyé pendant 10 minutes dans un mélange piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un rapport approximatif 1 : 1), rincé pendant quelques minutes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et séché sous flux d'azote.

2. La surface est ensuite placée sous plasma à oxygène pendant 3 minutes (à la puissance radio-fréquence maximale de 30 W avec le Harrick Plasma PDC-002), immédiatement immergée dans une solution pré-diluée de polyéthylèneimine (PEI) pendant 1 heure, rincée pendant une dizaine de secondes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et séchée sous flux d'azote. Le PEI utilisé, qui est dilué dans l'eau à 50% en masse par Sigma-Aldrich (masse molaire moyenne en nombre  $M_n \sim 60000$  g/mol, et en masse  $M_w \sim 750000$  g/mol), est dilué à nouveau juste avant utilisation (1 g de solution mère pour 1 L d'eau déionisée Milli-Q).

Cette étape permet de charger positivement la surface en y adsorbant des chaînes de PEI.

3. L'échantillon est alors immergé dans une solution colloïdale de nanobilles de silice chargées négativement (Klebosol 30HB50K, AZ Electronic materials, France, diamètre nominal 50 nm), agité manuellement pendant une durée donnée  $t \in [0 ; 30]$  min, rincé pendant une dizaine de secondes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et séché sous flux d'azote. La solution colloïdale utilisée a été préalablement diluée à 0.002% en volume dans de l'eau déionisée Milli-Q, et homogénéisée juste avant usage pendant 10 minutes dans un bain à ultrasons. À l'issue de cette étape, des nanobilles sont adsorbées sur la surface et très peu agglomérées (Figure 4.1b), avec une concentration surfacique  $n \in [0 ; 53]$  défauts/ $\mu\text{m}^2$  qui dépend du temps d'immersion  $t$ , avec une dépendance du type  $n \sim \sqrt{t}$  (Figure 4.2).

En fait, on pourrait simplement plonger un wafer nu dans une solution de nanobilles neutres, mais dans ce cas la répartition des billes serait déterminée par la phase de séchage, ce qui induirait une agglomération des billes. Ici, le fait que les billes soient chargées de même signe et que la surface soit chargée de signe opposé permet aux billes de s'adsorber irréversiblement sur la surface, tout en limitant l'agglomération. Pendant le rinçage, les billes libres sont évacuées, si bien que la phase de séchage n'influe pas sur la répartition des billes accrochées à la surface.

4. L'échantillon est ensuite placé dans un four (Nabertherm L 5/13/B180), chauffé progressivement à un rythme de 1200°C/heure pour le porter à une température donnée  $T \in [1080 ; 1180]^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, puis ramené à température ambiante en arrêtant le four.

Cette étape va fixer et déformer les billes de silice par frittage, faire croître une couche d'oxyde par-dessous et détruire le PEI. Les défauts ajoutés sont donc PUREMENT TOPOGRAPHIQUES (pas de différence de nature chimique), et leur forme peut être variée continûment, comme en témoigne l'évolution monotone de la hauteur maximale du défaut  $h \in [4, 2 ; 74, 1]$  nm avec la température  $T$  (Figure 4.3). En particulier, les défauts sont quasi-sphériques à 1080°C (Figure 4.1c), tandis que ce sont bosses beaucoup plus petites et larges à 1150°C (Figure 4.1d).

5. On couvre ensuite cette structure d'une pseudo-brosse de PDMS ( $N = 126$ ) par la même procédure que celle exposée au chapitre 2 : la surface est placée sous plasma à oxygène pendant 20 minutes (à la puissance radio-fréquence maximale de 30 W avec le Harrick Plasma PDC-002), immergée juste après dans un fondu de PDMS ( $N = 126$ , fourni par Gelest, Inc. sous la nomenclature DMS-T22) porté à 100°C pendant 24 heures, rincé dans trois bains successifs de toluène (durant typiquement 5 minutes - 5 minutes - 3 heures), puis séché sous flux d'azote.

L'utilisation de cette pseudo-brosse en tant que surface de référence permet d'avoir une situation de mouillage partiel qui soit stable dans le temps, reproductible d'un échantillon à l'autre, et de produire des signaux très propres permettant de détecter de très faibles variations de l'hystérésis. En outre, l'hystérésis de référence est petite pour les trois liquides de mouillage utilisés (décane, hexadécane et eau), voire extrêmement faible pour le décane ( $< 0,07^\circ$ ), ce qui en fait *a priori* des surfaces de références modèles.

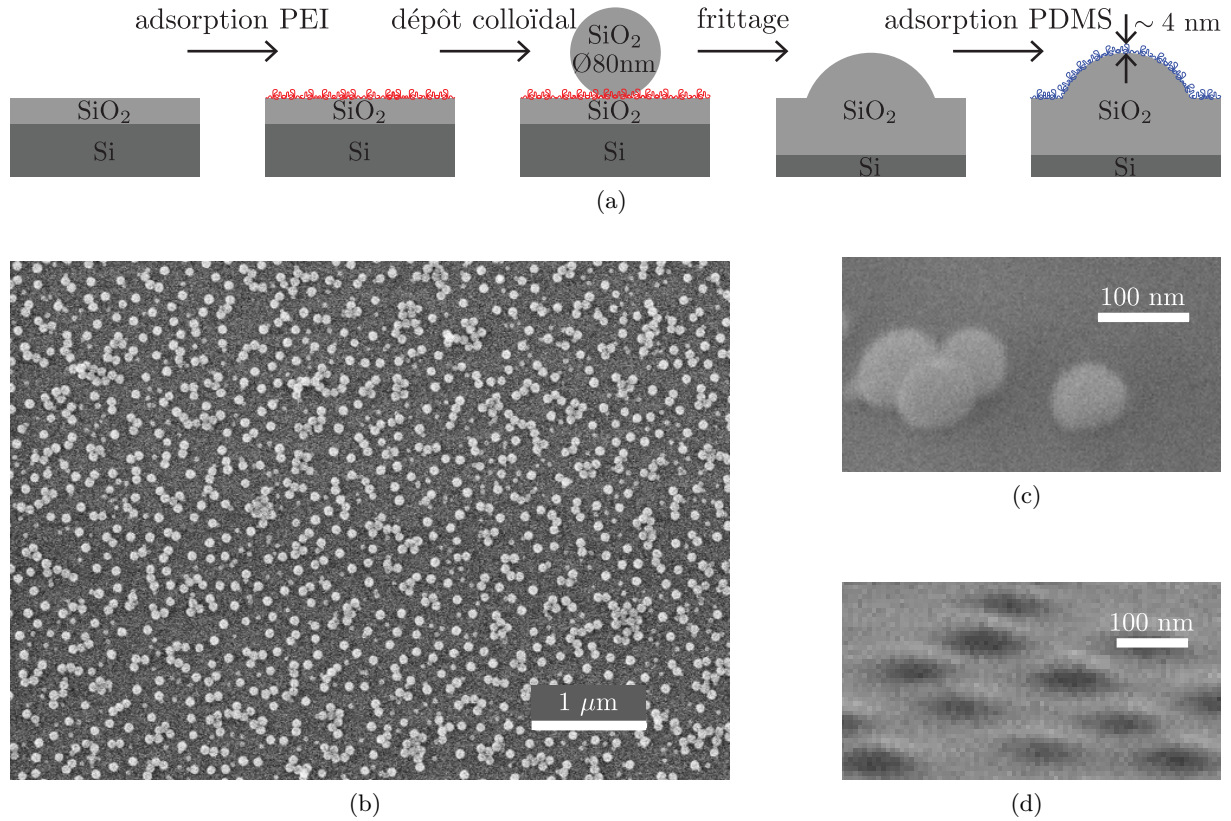


FIGURE 4.1 – (a) Étapes principales du procédé de fabrication de surfaces macroscopiques avec des défauts topographiques contrôlés en taille, forme et concentration à l'échelle nanométrique. (b) (c) (d) Images SEM de défauts frittés à 1080°C (hauteur maximale  $h = 74,1 \pm 3,1$  nm) (b) (c) ou à 1150°C (hauteur maximale  $h = 22,0 \pm 2,0$  nm) (d). La vue de dessus (b) permet de mesurer la concentration  $n = 35$  défauts/ $\mu\text{m}^2$ , tandis que la vue inclinée (c) (d) permet d'observer la topographie.

**Caractérisation** – Les surfaces sont visualisées par microscopie électronique à balayage (SEM) et microscopie à force atomique (AFM Bruker Nanoscope III, en mode de contact intermittent), en plusieurs positions pour évaluer leurs éventuelles inhomogénéités. Des mesures effectuées avant et après le dépôt de PDMS montrent que la topographie n'est pas modifiée par la présence de la couche nanométrique de polymères.

À partir des images AFM ou SEM, on mesure d'abord la concentration surfacique  $n$  en comptant le nombre de défauts dans une image en contenant au moins 1000 :

$$n = \frac{\# \text{ défauts}}{\text{aire balayée}} . \quad (4.1)$$

Avec ces billes de diamètre nominal 50 nm, on est capable de varier la concentration entre 0 défaut/ $\mu\text{m}^2$  (référence) et 53 défauts/ $\mu\text{m}^2$  (Figure 4.2).

On mesure ensuite le profil des défauts par AFM. Dans la suite, nous allons voir ce profil peut être affecté par les effets de pointe –inhérents à la technique d'AFM–, sauf si les billes sont suffisamment frittées. La hauteur maximale du défaut  $h$  n'est pas affectée par ces effets de pointe, c'est pourquoi on l'utilise dans un premier temps pour quantifier la forme des défauts. Pour prendre en compte la dispersion des formes de défauts sur la surface, on réalise une moyenne sur environ 20 défauts. En faisant cette mesure sur un échantillon qui n'a pas été fritté, on mesure le diamètre initial des billes  $h_0 = 83,5 \pm 5,0$  nm. Finalement, avec ce protocole on varie la hauteur maximale  $h$  des défauts entre  $4,2 \pm 2,2$  nm et  $74,1 \pm 3,1$  nm (Figure 4.3).

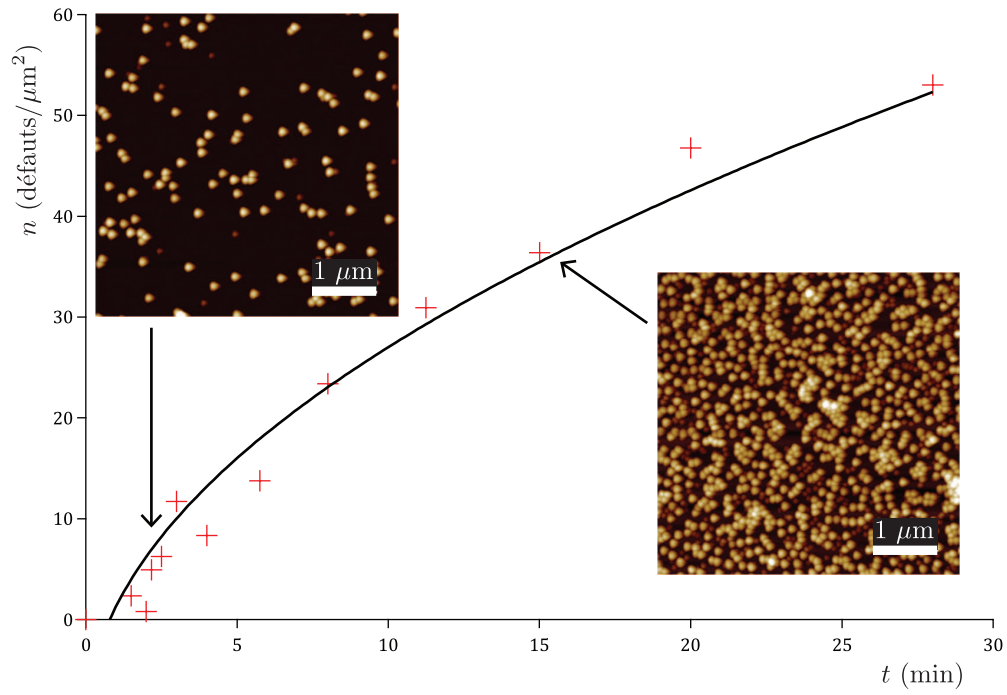


FIGURE 4.2 – Concentration surfacique  $n$  de nanobilles déposées, en fonction de la durée  $t$  d'immersion de la surface dans la solution colloïdale. Le trait noir est un ajustement par une fonction racine carrée. Inserts : images AFM de deux surfaces de concentrations différentes.

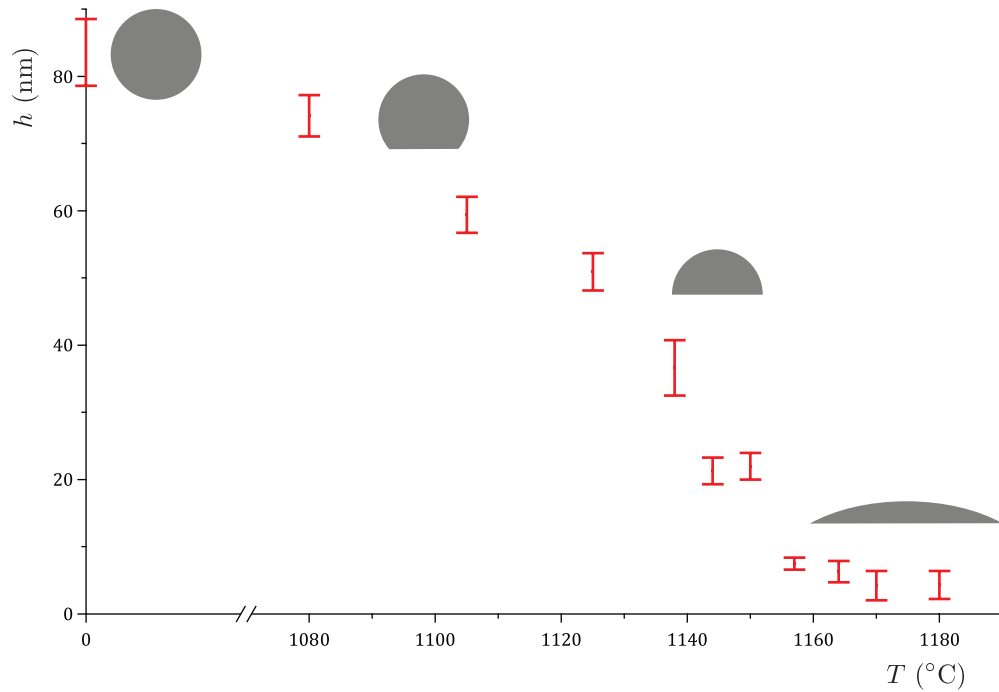


FIGURE 4.3 – Hauteur maximale  $h$  des défauts en fonction de la température  $T$  de frittage. Chaque point correspond à la moyenne des mesures réalisées sur environ 20 défauts de la surface, et la barre d'erreur indique l'écart-type associé.

**Modélisation de la forme des défauts** – Pour l'interprétation ultérieure des mesures de mouillage, on ne peut pas se contenter de caractériser chaque défaut par sa hauteur maximale  $h$ , mais il faut connaître l'ensemble de son profil.

En Figure 4.4 sont représentés les profils AFM d'un défaut pour trois températures de frittage différentes.

- À  $T = 1080^\circ\text{C}$ , la forme du défaut est quasi-sphérique (ici  $h = 72,4$  nm) avec un angle de contact obtus, comme en témoigne l'image MEB de la même surface (Figure 4.1c). À part au voisinage du sommet du défaut, le profil est clairement affecté par les effets de pointe. On ne peut pas sonder les zones de trop grandes pentes, et encore moins la partie concave à la base du défaut. En témoigne l'asymétrie du profil, qui est due à l'asymétrie de la pointe. Néanmoins, si on suppose le profil est une calotte sphérique de hauteur  $h$  égale à la valeur mesurée, et telle que son volume soit égal au volume de la bille initiale (courbe grise), on reproduit sans paramètre ajustable un profil raisonnable au voisinage du maximum (courbe rouge).
- À  $T = 1138^\circ\text{C}$ , la forme du défaut est proche d'une hémisphère (ici  $h = 36,1$  nm). Le profil est beaucoup moins affecté par les effets de pointe, et l'hypothèse de calotte sphérique à volume conservé est plutôt bonne, puisqu'elle reproduit plutôt bien l'ensemble du profil (courbe rouge).
- À  $T = 1164^\circ\text{C}$ , la forme du défaut s'approche d'une sorte de bosse (ici  $h = 6,7$  nm). Comme le défaut est typiquement 50 fois plus large que haut, les pentes sont très faibles et on peut négliger les effets de pointe. L'hypothèse de calotte sphérique à volume conservé est mauvaise, même si l'extension du défaut est correcte (courbe rouge). Le profil est beaucoup mieux ajusté par une forme gaussienne (courbe bleue).

Pour caractériser complètement la topographie, il faudrait déconvoluer les profils AFM pour réduire les effets de pointe. Ainsi, on dispose en principe de toutes les informations pour caractériser nos surfaces. Toutefois, les analyses des mesures de mouillage présentées dans la suite, qui ne sont que préliminaires, se basent sur des arguments simples à base de lois d'échelle. C'est pourquoi nous allons pour le moment simplifier la description géométrique de nos défauts. Plus particulièrement, nous allons dire (i) que les défauts sont en forme de calottes sphériques, et (ii) que le processus de frittage se fait à volume de défaut constant. Bien qu'on ait vu dans le paragraphe précédent que cette modélisation n'est valable que pour des températures de frittage intermédiaires, l'extension latérale prédite est plutôt bonne dans tous les cas, et cela va nous permettre de décrire l'ensemble des surfaces simplement.

La conservation du volume s'écrit :

$$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{h_0}{2}\right)^3 = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3}\right), \text{ soit } R = \frac{h}{3} + \frac{h_0^3}{6h^2}, \quad (4.2)$$

où  $h_0 = 83,5 \pm 5,0$  nm est le diamètre initial de la bille,  $h$  la hauteur maximale du défaut mesuré par AFM, et  $R$  le rayon de courbure de la calotte sphérique (voir les notations dans l'Insert de la Figure 4.5). Cette condition fixe donc  $R$ , les autres grandeurs étant mesurées. Avec de la simple trigonométrie, on peut en déduire l'angle de contact  $\theta_d$  et le diamètre de contact  $D_d$  du défaut :

$$\theta_d = \arccos \left(1 - \frac{h}{R}\right), \quad (4.3)$$

$$D_d = 2\sqrt{h(2R - h)}. \quad (4.4)$$

Lorsque  $h \in [4,2 \text{ nm} ; 74,1 \text{ nm}]$ ,  $R \in [5500 \text{ nm} ; 42,4 \text{ nm}]$ ,  $D_d \in [430 \text{ nm} ; 56,2 \text{ nm}]$  et  $\theta_d \in [2,2^\circ ; 138^\circ]$  (Figure 4.5).



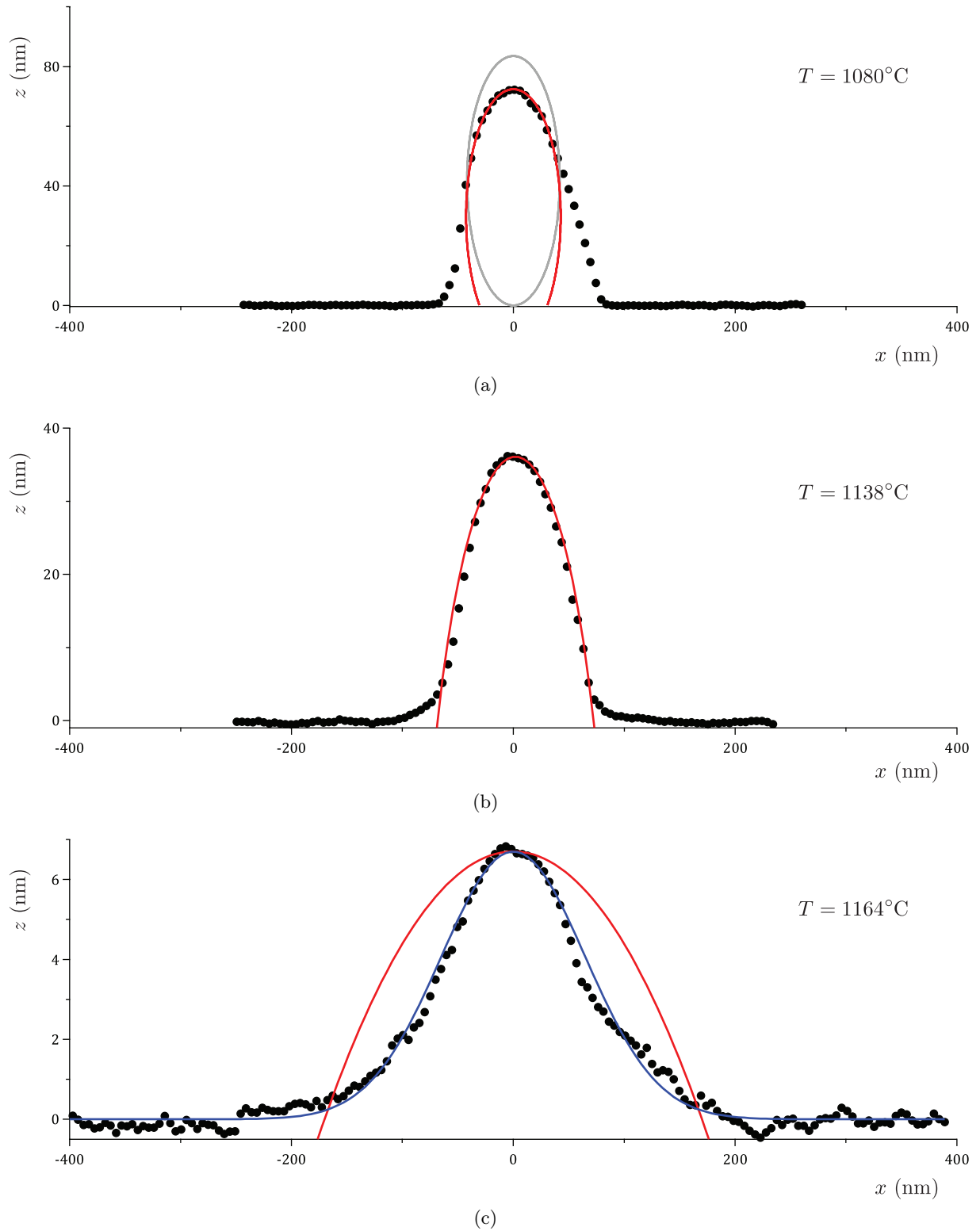


FIGURE 4.4 – Profils AFM de défauts frittés à (a)  $1080^\circ\text{C}$ , (b)  $1138^\circ\text{C}$  et (c)  $1164^\circ\text{C}$ . La courbe grise indique la forme initialement sphérique de la bille. Les courbes rouges sont des profils sphériques ajustés uniquement sur la hauteur maximale  $h = z(x = 0)$ , en supposant que le volume du défaut est conservé pendant le frittage. La courbe bleue est un ajustement gaussien du profil.



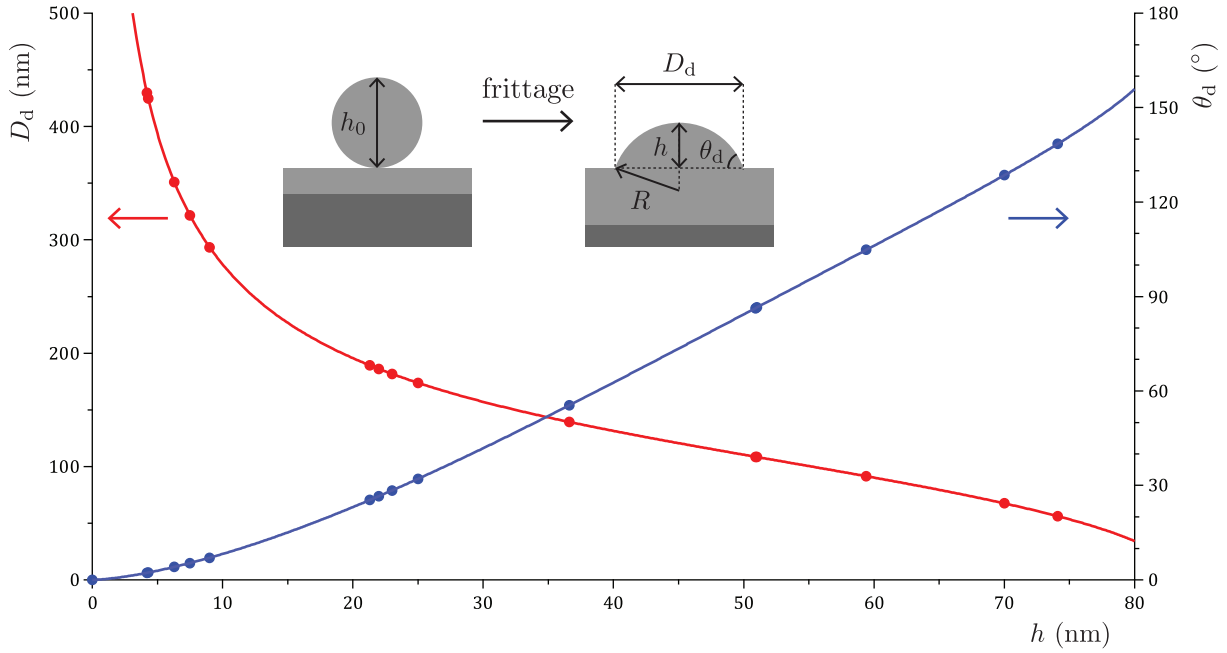


FIGURE 4.5 – Angle de contact  $\theta_d$  (rouge) et diamètre de contact  $D_d$  (bleu) d'un défaut en fonction de sa hauteur maximale  $h$ , en supposant qu'il a une forme de calotte sphérique et que le frittage conserve le volume du défaut. Les points correspondent aux valeurs de  $h$  réalisées expérimentalement. Insert : définition des grandeurs géométriques définissant la forme du défaut, avant et après frittage.

**Liquides de mouillage** – On réalise les mesures de mouillage avec trois liquides différents : décane, hexadécane et eau. Quand on change de liquide, on varie simultanément plusieurs paramètres : la tension de surface liquide/vapeur  $\gamma$ , l'angle d'équilibre  $\theta_{eq}$  et l'hystérésis de la surface de référence  $H_{ref}$ .

D'après le modèle de Joanny de Gennes [6], on peut prédire qualitativement l'impact de ces paramètres sur la physique au niveau des défauts :

- $\gamma$  modifie de la même façon la force générée par un défaut topographique et la force de rappel élastique due à l'accroissement de l'interface liquide/vapeur, et joue donc peu,
- $\theta_{eq}$  modifie davantage la force générée par le défaut que la force de rappel élastique, et en principe on peut passer des défauts faibles aux défauts forts,
- $H_{ref}$  est important, car il doit être petit pour mesurer des petites variations de l'hystérésis avec la topographie, et car le fait que le substrat soit la superposition de deux échelles de désordre (désordre initial + désordre contrôlé) est susceptible de compliquer les interprétations.

Par ailleurs, utiliser plusieurs liquides permet d'explorer de larges gammes de concentration  $n$  et de hauteur  $h$  tout en restant en situation de mouillage partiel.

### 4.3 Rappels sur le modèle de Joanny et de Gennes

Dans la suite, nous allons montrer que les défauts ajoutés de façon contrôlée sur la surface modifient l'hystérésis de l'angle de contact. Pour interpréter les dépendances de l'hystérésis vis-à-vis de la concentration, de la taille et de la forme des défauts, nous allons nous reposer sur le modèle de Joanny et de Gennes. L'objet de cette partie préliminaire est de rappeler les résultats du modèle, dans le cas d'un défaut topographique en forme de calotte sphérique.

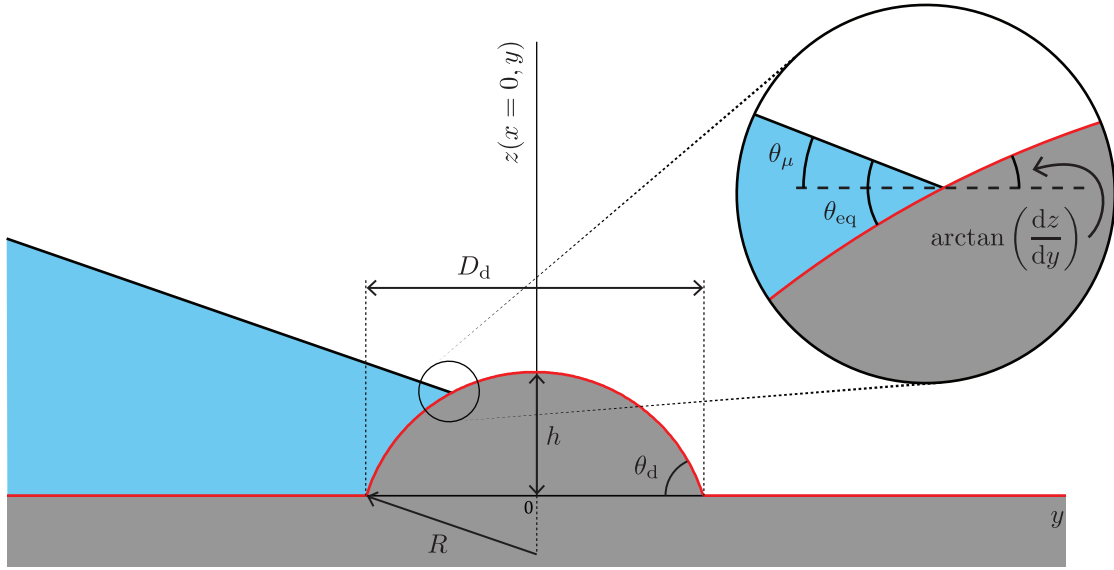


FIGURE 4.6 – Profil d'une calotte sphérique, dans le plan de coupe  $(y, z)$  passant par son centre et orthogonal à la ligne de contact. Le zoom illustre comment l'angle microscopique, mesuré par rapport à l'horizontale, diffère de l'angle d'équilibre à cause du relief du substrat.

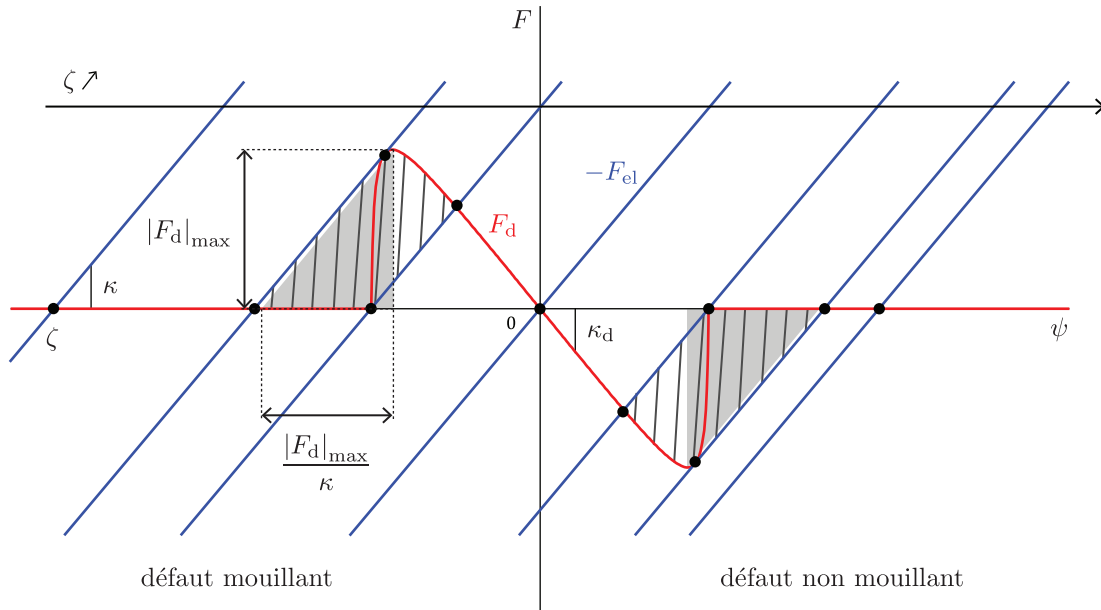


FIGURE 4.7 – Construction géométrique à la Joanny et de Gennes pour déterminer la position  $\psi$  de la ligne sur le défaut à position moyenne de la ligne  $\zeta$  fixée [6]. L'équilibre de la force du défaut  $F_d$  (courbe rouge) et de la force de rappel élastique de la ligne  $-F_{el}$  (traces bleues) est donné par l'intersection des deux courbes (points noirs), dont l'abscisse est la valeur de  $\psi$  recherchée. Ici  $F_d$  présente une pente infinie en  $\psi = \pm D_d/2$ , plusieurs points d'équilibre sont permis : le défaut est fort. En outre, on observe qu'un défaut topographique génère deux cycles d'hystérésis, à la montée et à la descente. Les zones hachurées correspondent à l'énergie dissipée par un défaut au cours d'un cycle d'avancée/recul de la ligne de contact, qu'on estime par les aires des triangles rectangles grisés, de hauteurs  $|F_d|_{max}$  et de bases  $\frac{|F_d|_{max}}{\kappa}$ .

**Réduction de la ligne de contact à un point matériel** – De façon générale, considérons d'abord une surface solide avec un défaut unique caractérisé par des champs scalaires de tensions de surface  $\gamma_{SV}(x, y)$  et  $\gamma_{SL}(x, y)$  (valant  $\gamma_{SV,0}$  et  $\gamma_{SL,0}$  en l'absence de défaut). Localement, la

force linéique exercée par le solide sur la ligne de contact vaut :

$$h(x, y) = [\gamma_{SV} - \gamma_{SL}](x, y) - [\gamma_{SV,0} - \gamma_{SL,0}] = \gamma [\cos \theta_\mu(x, y) - \cos \theta_{eq}] , \quad (4.5)$$

d'après la loi d'Young (1) puisqu'on se place dans la situation de mouillage partiel ( $\theta_\mu(x, y)$  est l'angle de contact microscopique local, et  $\theta_{eq}$  l'angle de contact d'équilibre correspondant à la situation de référence sans défaut).

Supposons maintenant qu'une ligne de contact épouse cette surface selon une configuration  $y = \zeta + \epsilon(x)$ , où on a utilisé les notations de la Figure 3.1c :  $\zeta$  est la position moyenne de la ligne et  $\epsilon(x)$  la perturbation autour de cette moyenne (origine arbitraire). Pour obtenir la force totale exercée par le solide sur la ligne de contact, il faut intégrer la force linéique le long de la ligne de contact. La situation est complexe, puisque la force  $F_d$  est fonction du profil  $\epsilon(x)$ , qui lui-même dépend du paysage énergétique  $h(x, y)$ . Pour éviter d'aboutir à des relations d'auto-cohérence ardues, on suppose que la déformation maximale  $\psi = \zeta + \epsilon(0)$  contribue de façon dominante à la force, où  $\psi$  est la position de la ligne sur le défaut. On réduit ainsi la description de la forme de la ligne aux seules coordonnées  $\zeta$  et  $\psi$  :

$$F_d = \int_{-\infty}^{+\infty} dx h(x, \zeta + \epsilon(x)) \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx h(x, \psi) . \quad (4.6)$$

Comme la ligne de contact est soumise à la force  $F_d(\psi)$  due au défaut elle se déforme, mais cette déformation accroît la surface de d'interface liquide/vapeur, ce qui est défavorable énergétiquement. Joanny et de Gennes ont montré que cet effet se traduit par une force de rappel élastique  $F_{el}(\zeta, \psi) = -\kappa(\psi - \zeta)$  sur la ligne, avec  $\kappa = \frac{\pi\gamma \sin^2 \theta_{eq}}{\ln(n^{-1/2}/d)}$  la raideur de ligne.

Dans cette expression, le facteur logarithmique provient du fait que le profil loin d'un défaut est asymptotiquement logarithmique, et doit donc être régularisé avec deux échelles de coupure. La petite échelle est l'amplitude  $(\psi - \zeta)$  de la déformation maximale de la ligne sur le défaut, qu'on a simplement notée  $d$  ici. Si on avait un défaut unique, la grande échelle serait macroscopique avec une valeur qui dépend du dispositif expérimental : longueur capillaire  $L_c$  du liquide, dimension  $L$  de la surface ou de la goutte, ... Pour une surface couverte d'un grand nombre de défauts répartis aléatoirement, la ligne est piégée en beaucoup de points, formant une sorte de guirlande. Joanny et de Gennes montrent alors que la grande échelle de coupure est la distance moyenne entre les défauts, qu'on a notée  $n^{-1/2}$  avec  $n$  la concentration surfacique de défauts.

**Force générée par un défaut topographique** – Voyons que vaut  $F_d$  pour un défaut unique topographique, dont la forme est donnée par le profil  $z(x, y)$  supposé fonctionnel, et générant une déformation maximale  $\psi$  de la ligne en  $x = 0$  (Figure 4.6). L'effet du défaut étant réduit à l'étude du maximum de perturbation  $\psi$ , on peut simplement s'intéresser au profil du défaut dans le plan de coupe  $(y, z)$ . Les tensions de surface  $\gamma_{SV,0}$  et  $\gamma_{SL,0}$  sont homogènes, et localement la loi d'Young (1) est vérifiée :

$$\gamma \cos \theta_{eq} = \gamma_{SV,0} - \gamma_{SL,0} , \quad (4.7)$$

où  $\theta_{eq}$  est mesuré localement par rapport à la surface du solide. Mais l'angle microscopique  $\theta_\mu$  est lui mesuré par rapport à la référence plate :

$$\theta_\mu = \theta_{eq} - \arctan \left( \frac{dz}{dy} \Big|_{(x,\psi)} \right) , \quad (4.8)$$

Cela correspond à la force linéique effective :

$$h(x, y) = \gamma \left[ \cos \left( \theta_{eq} - \arctan \left( \frac{dz}{dy} \Big|_{(x,\psi)} \right) \right) - \cos \theta_{eq} \right] . \quad (4.9)$$

Pour une calotte sphérique centrée à l'origine, de rayon de courbure  $R$ , de hauteur  $h$ , de diamètre de contact  $D_d$  et d'angle de contact  $\theta_d < 90^\circ$  (Figure 4.6), on a :

$$z(x, y) = \sqrt{R^2 - x^2 - y^2} - (R - h) , \quad (4.10)$$

$$F_d \simeq \int_{-\sqrt{(D_d/2)^2 - y^2}}^{+\sqrt{(D_d/2)^2 - y^2}} dx \, \gamma \left[ \cos \left( \theta_{eq} + \arctan \left( \frac{\psi}{\sqrt{R^2 - x^2 - \psi^2}} \right) \right) - \cos \theta_{eq} \right] . \quad (4.11)$$

**Hypothèse des pentes faibles** – On suppose que la pente de la surface est petite en tout point, ce qui permet obtenir une expression analytique simple pour  $F_d$  :

$$F_d \simeq \gamma \sin \theta_{eq} \left. \frac{dz}{dy} \right|_{x=0, \psi} \times 2\sqrt{(D_d/2)^2 - \psi^2} \simeq -\gamma \sin \theta_{eq} \psi \times 2\sqrt{\frac{(D_d/2)^2 - \psi^2}{R^2 - \psi^2}} . \quad (4.12)$$

En Figure 4.7 est représentée la force  $F_\psi$  obtenue à partir du profil tracé en Figure 4.6. On observe qu'un défaut topographique génère une force dipolaire sur la ligne de contact. Lorsque la ligne monte le relief, l'angle microscopique est plus petit que l'angle d'équilibre, la force est positive, ce qui correspond à un défaut mouillant. Lorsque la ligne descend un relief, l'angle microscopique est plus grand que l'angle d'équilibre, la force est négative, ce qui correspond à un défaut non mouillant. Lorsque les pentes sont faibles, les effets mouillant et non mouillant sont symétriques, et la moyenne de la force générée par le défaut est nulle.

Une étude fonctionnelle simple montre que l'amplitude maximale de la force est  $|F_d|_{\max} = \gamma \sin \theta_{eq}(2h)$ , atteinte en  $\psi = \pm\sqrt{Rh}$ , proche du bord de la calotte en  $\psi = \pm D_d/2$ .

**Équilibre des forces - défaut faible ou fort ?** – Pour une position moyenne  $\zeta$  de la ligne fixée, la position  $\psi$  de la ligne sur le défaut est déterminée en réalisant l'équilibre des forces agissant sur la ligne :  $F_d(\psi) + F_{el}(\zeta, \psi) = 0$ . Graphiquement, cela revient à chercher l'intersection entre les courbes  $F_d(\psi)$  et  $-F_{el}(\zeta, \psi)$  (voir Figure 3.2a pour une force gaussienne, et Figure 4.7 pour la force due à une topographie en forme de calotte sphérique).

Si la raideur de la force élastique  $\kappa$  est toujours plus grande que la raideur de la force du défaut  $\left| \frac{dF_d}{d\psi} \right|$ , il n'y a qu'une position d'équilibre possible  $\psi(\zeta)$ . Le défaut est faible, et dans le cadre du modèle de Joanny et de Gennes il ne génère pas d'hystérésis de l'angle de contact.

Si la raideur de la force du défaut  $\left| \frac{dF_d}{d\psi} \right|$  dépasse la raideur de la force élastique  $\kappa$ , il y a plusieurs positions d'équilibre possibles, et la ligne de contact effectue un cycle d'hystérésis lors de son avancée puis de son recul. Le défaut est fort, et dans le cadre du modèle de Joanny et de Gennes il génère une hystérésis de l'angle de contact, reliée à l'énergie dissipée par un défaut lors d'un cycle avancée/recul de la ligne de contact (aire hachurée dans la Figure 4.7).

Dans le cas d'un défaut topographique en forme de calotte sphérique, la discontinuité de la pente du profil  $z(x, y)$  à la bordure du défaut induit une raideur infinie pour  $\left| \frac{dF_d}{d\psi} \right|$  en  $\psi = \pm D_d/2$ . Ce type de défaut est donc nécessairement fort.

**Loi d'échelle pour l'hystérésis** – Si on suppose que les défauts sont identiques, indépendants et répartis aléatoirement (densité surfacique  $n$ ), les défauts contribuent additivement à l'hystérésis de l'angle de contact :

$$H = \gamma (\cos \theta_{\mu,r} - \cos \theta_{\mu,a})_{T \rightarrow 0, V \rightarrow 0} = nW , \quad (4.13)$$

où  $W$  est l'énergie dissipée par un défaut lors d'un cycle avancée/recul de la ligne de contact, qui correspond à l'aire hachurée en Figure 4.7.

Pour réaliser dans cette thèse une analyse préliminaire des mesures de mouillage, nous avons utilisé une version approchée de cette prédiction. Dans la limite où le défaut est très fort, on peut raisonnablement approximer l'aire hachurée par l'aire grisée des deux triangles rectangles représentés en Figure 4.7, de hauteur  $|F_d|_{\max}$  et de base  $|F_d|_{\max}/\kappa$  :

$$W \sim 2 \times \frac{1}{2} \frac{|F_d|_{\max}}{\kappa} |F_d|_{\max} \sim \frac{|F_d|_{\max}^2}{\kappa} \quad (4.14)$$

On obtient finalement une loi d'échelle simple pour l'hystérésis :

$$\frac{H}{n} \sim \gamma(2h)^2 \ln(n^{-1/2}/d)/\pi . \quad (4.15)$$

Cette estimation de  $W$  est bonne si la raideur de la force élastique  $\kappa = \frac{\pi\gamma \sin^2 \theta_{\text{eq}}}{\ln(n^{-1/2}/d)}$  est beaucoup plus petite que la raideur de la force du défaut au sommet  $\kappa_d = 2\gamma \sin \theta_{\text{eq}} \theta_d$ . Pour les paramètres expérimentaux considérés dans notre étude  $\kappa/\kappa_d \in [0, 1 ; 10]$ , donc l'estimation est discutable. Mais, dans une première approximation, nous allons tout de même faire cette approximation, quitte à y revenir par la suite.

## 4.4 Impact des défauts sur la dynamique

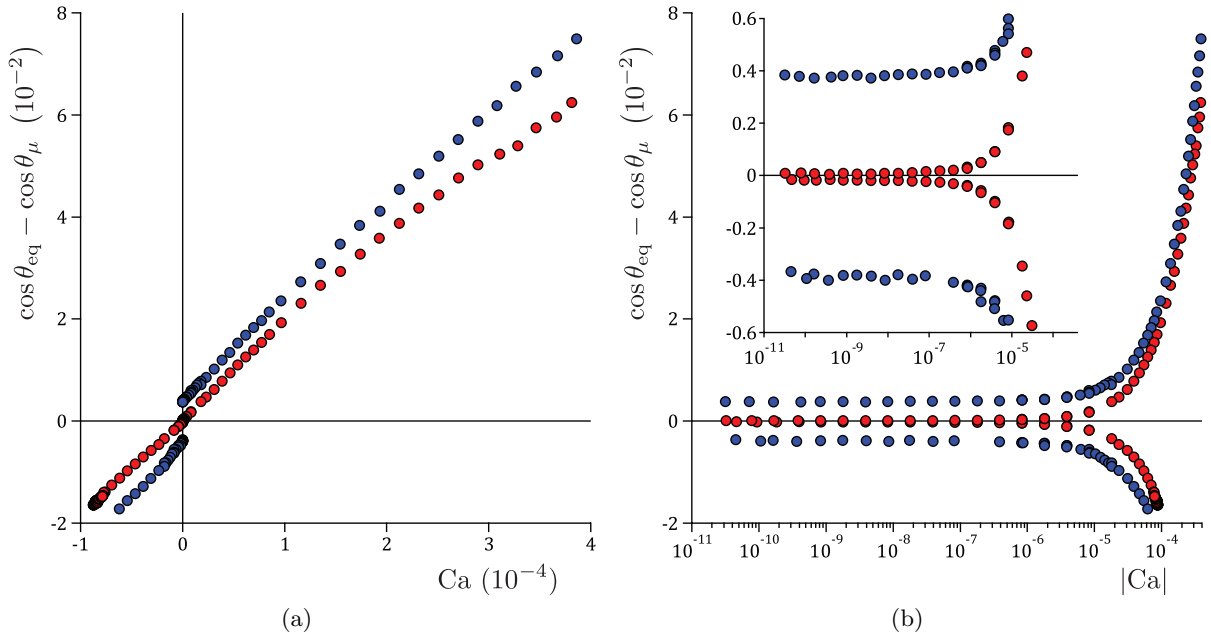


FIGURE 4.8 – Dynamiques de mouillage pour la surface de référence (cercles rouge,  $\theta_{\text{eq}} = 15, 13^\circ$ ) et une surface couverte de défauts (cercles bleus,  $\theta_{\text{eq}} = 15, 75^\circ$ ), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b) (Insert : zoom sur les basses vitesses).

**Observations** – En Figure 4.8 sont tracées les dynamiques de la surface de référence (mêmes données que pour la Figure 2.3 du chapitre 2) et d'une surface couverte de défauts ( $n = 0,78$  défauts/ $\mu\text{m}^2$ ,  $h = 74,1 \pm 3,1$  nm donc quasi-sphériques). Globalement, le seul effet des défauts est de séparer les branches d'avancée et de recul, en les décalant d'une force constante de part et d'autre de l'équilibre :

- l'angle d'équilibre, défini comme l'angle milieu entre l'avancée et le recul à vitesse minimale, est inchangé étant donnée l'incertitude de l'ordre du degré sur la mesure absolu de l'angle ( $\theta_{\text{eq}} = 15 \pm 1^\circ$ )

- l’hystérésis, définie comme la différence entre l’avancée et le recul à vitesse minimale, passe de  $0,07^\circ$  ( $2 \cdot 10^{-4}$  en soustrayant les cosinus) à  $1,59^\circ$  ( $7,52 \cdot 10^{-3}$  en soustrayant les cosinus), elle est donc multipliée par environ 40 (en considérant la différence en cosinus)
  - il n’y a pas de modification perceptible de la dynamique aux basses vitesses, en particulier les angles sont constants sur les 3 décades de vitesses les plus basses
  - il n’y a pas non plus de modification perceptible de la dynamique aux hautes vitesses, qui correspond à la sur-dissipation de nature visco-élastique dans la pseudo-brosse.
- Le fait que les défauts n’affectent que l’hystérésis a été constaté sur tous les systèmes sondés :
- quelque soit la concentration  $n \in [0 ; 53]$  défauts/ $\mu\text{m}^2$ ,
  - pour des formes allant de la petite bosse à la quasi-sphère ( $h \in [4,2 ; 74,1]$  nm)
  - pour les 3 liquides mouillages différents (décane, hexadécane et eau).

**Comparaison avec les modèles de point critique** – Il est intéressant de comparer les dynamiques en Figure 4.8 avec la vision phénoménologique présentée dans la partie 0.1 du chapitre 0 d’introduction (Figure 0.3). En effet, notre système expérimental est *a priori* idéal puisqu’il reproduit les ingrédients essentiels des modèles de point critique existants [7, 16, 17, 18, 19].

1. Dans ces modèles, la force de friction est visqueuse, proportionnelle à la vitesse et localisée à la ligne de contact. La justification proposée par Joanny et Robbins est la suivante [17] : comme la dissipation visqueuse dans l’écoulement moyen diverge à la ligne triple, la contribution près de la ligne est supposée dominante.

Dans notre étude, la dissipation majoritaire est la dissipation visco-élastique dans la pseudo-brosse, qui est proportionnelle à la vitesse et localisée à la ligne de contact. La force de friction présente dans notre système de mouillage a donc les caractéristiques de la friction postulée dans ces modèles.

2. Dans ces modèles, on fait l’expérience de pensée d’ajouter des défauts sur une surface initialement parfaite, pour discuter de leur effet sur la dynamique.

Notre étude réalise concrètement cette expérience de pensée. D’une part, on dispose d’une dynamique de référence proche de l’idéalité puisque l’hystérésis de référence est extrêmement faible. D’autre part, on ajoute des défauts sur la surface de façon contrôlée.

En l’absence de défauts, les dynamiques sont très semblables, de la forme :

$$\text{Ca} \propto (\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_{\mu}) . \quad (4.16)$$

Quand on ajoute des défauts expérimentalement, l’effet sur la dynamique est qualitativement différent de la prédiction théorique (courbe verte en Figure 0.3). Dans ces modèles, l’hystérésis s’ouvre et aux hautes vitesses la dynamique avec défauts rejoint la dynamique sans défaut. Juste au-dessus du seuil de dépiégeage, on peut écrire la dynamique en présence de défauts sous la forme :

$$|\text{Ca}| \propto |\cos \theta_{\text{a/r}} - \cos \theta_{\mu}|^{\beta} , \quad (4.17)$$

où  $\theta_{\text{a/r}}$  sont les angles critiques de dépiégeage, et  $\beta$  l’exposant dynamique associé au point critique, qui doit être un paramètre universel. La valeur attendue pour  $\beta$  est de 0,77 [7, 19, 74, 170], ce qui correspond effectivement à une dynamique avec défaut qui rejoint asymptotiquement la dynamique de référence aux hautes vitesses. Pour nos mesures, l’hystérésis s’ouvre avec des angles seuils tels que  $|\cos \theta_{\text{a/r}} - \cos \theta_{\text{eq}}| \sim 0,4 \cdot 10^{-2}$ . Mais aux hautes vitesses la dynamique avec défauts reste parallèle à la dynamique sans défaut, ce qui correspond à  $\beta = 1$ .

D’autres études expérimentales ont cherché à mesurer  $\beta$ , obtenant des valeurs réparties entre 1 et 5 [7, 74, 99, 175, 176, 177, 178]. Ces mesures ont été réalisées avec des systèmes moins modèles, avec une hystérésis de référence beaucoup plus grande et un seuil critique pas très bien

identifié. Notre mesure est donc à notre connaissance la première détermination expérimentale solide de l'exposant dynamique, dont la valeur  $\beta = 1$  reste à expliquer.

**Interprétation de l'absence de régime activé** – On peut proposer deux pistes principales d'interprétation pour expliquer l'absence d'effet des défauts sur la dynamique aux basses vitesses :

1. Les barrières d'énergie induites par les défauts sont trop grandes par rapport à l'énergie thermique, le processus d'activation thermique n'est donc pas perceptible.
2. Le système n'est pas idéal car constitué de la superposition des défauts topographiques et de la pseudo-brosse, qui pilotent de façon conjointe les propriétés de mouillage. Les défauts contrôlent l'hystérésis, mais c'est la pseudo-brosse qui détermine le régime aux basses vitesses.

**Des barrières d'énergie trop grandes?** – Considérons un défaut topographique qui génère une déformation typique  $d$  de la ligne de contact. La barrière d'énergie associée à ce défaut est de l'ordre de  $E_b \sim \gamma d^2$ , si on néglige tous les préfacteurs subtils faisant intervenir la géométrie du défaut, l'angle d'équilibre etc.

Pour qu'un défaut contribue au régime d'activation thermique, il suffit en principe que la température soit non nulle. Encore faut-il être capable de mesurer cette dynamique activée expérimentalement. Supposons que la dynamique aux basses vitesses soit donnée par une loi de Kramers :

$$|\text{Ca}| = \text{Ca}_0 \exp \left[ \frac{\gamma d^2 |\cos \theta_{\text{eq}} - \cos \theta_\mu|}{k_B T} \right] . \quad (4.18)$$

La pente en repère semi-logarithmique est donc :

$$\frac{d \log [|\text{Ca}| / \text{Ca}_0]}{d \cos \theta_\mu} = \frac{\gamma d^2}{k_B T \ln 10} . \quad (4.19)$$

Plus la déformation de la ligne par défaut  $d$  est grande, plus il faut être capable de mesurer une petite variation de l'angle de contact sur une grande gamme de vitesses pour détecter le régime activé. Avec notre dispositif expérimental, on est capable de mesurer une variation de l'angle de contact de  $0,01^\circ$  sur typiquement 1 décade de vitesses. La pente maximale détectable est donc  $\sim 8 \cdot 10^3$  pour  $\theta_{\text{eq}} = 45^\circ$ . Ce critère fixe une barrière d'énergie maximale  $E_{b,\text{max}} = 2 \cdot 10^4 k_B T$ , et une déformation maximale  $d_{\text{max}} \sim 100$  nm.

Pour notre étude, on peut estimer les barrières d'énergie  $E_b \sim \gamma d^2$  des défauts, en assimilant la déformation typique  $d$  de la ligne à la hauteur  $h$  du défaut. C'est un simple argument d'échelle, car on aurait aussi pu choisir la largeur des défauts. On estime alors des barrières  $E_b \sim 100 k_B T$  pour  $d \sim 4$  nm et  $E_b \sim 10^5 k_B T$  pour  $d \sim 74$  nm. Les petits défauts génèrent donc des barrières d'énergie nettement inférieures à la limite de détection  $E_{b,\text{max}} = 2 \cdot 10^4 k_B T$ , et devraient induire une activation thermique mesurable, ce qui n'est pas le cas.

Nous allons voir dans la suite que la mesure de l'hystérésis en fonction de la concentration de défauts permet aussi d'estimer les barrières d'énergies. Les valeurs obtenues vont se révéler compatibles avec les estimations d'ordre de grandeur précédentes.

On peut supposer que ces estimations des barrières d'énergie sont trop approximatives, et que les valeurs réelles sont au-delà du seuil de détection. Dans ce cas, nos mesures permettraient tout de même de dire que pour espérer détecter un régime activé, il faudrait des défauts plus petits que nos billes frittées de hauteur  $h \sim 4$  nm. Pour tester ce scénario, des essais sont en cours dans notre équipe au moment de l'écriture de cette thèse (post-doc de Eugene Choi), pour produire des défauts encore plus petits à partir de nanobilles de diamètres  $h_0 = 7$  nm.

Dans cette limite des défauts très petits, une des difficultés est d'obtenir une modification perceptible de l'hystérésis. Pour qu'un défaut contribue à l'hystérésis, il suffit en principe qu'il



soit capable de piéger la ligne de contact. Il doit donc induire une barrière d'énergie au moins supérieure aux fluctuations thermiques :  $\gamma d^2 > k_B T$  [164]. Cette condition fixe une taille minimale de déformation  $d_{\min} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma}} \sim 0,4 \text{ nm}$  pour  $\gamma \sim 25 \text{ mN/m}$  et  $T \sim 20^\circ\text{C}$ . Autrement dit, toute déformation de taille au moins moléculaire contribue en principe à l'hystérésis.

Encore faut-il être capable de mesurer cette hystérésis expérimentalement. Si on considère une assemblée aléatoire de défauts identiques indépendants, les défauts contribuent additivement à l'hystérésis de l'angle de contact. On a  $H = nW$ , où  $W$  s'interprète dans le cadre du modèle de Joanny et de Gennes comme l'énergie dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul sur un défaut fort. Notons au passage que la condition de défaut fort n'implique rien de particulier sur la valeur de la barrière d'énergie  $E_b$  ! Pour notre estimation, on va supposer que  $W \sim E_b$ . Pour pouvoir détecter l'effet des défauts sur l'hystérésis, il faut donc qu'il y en ait suffisamment sur la surface. L'hystérésis minimale que l'on peut mesurer avec notre dispositif est de  $0,01^\circ$ , correspondant à  $H_{\min} \sim 3 \mu\text{N/m}$  pour  $\gamma \sim 25 \text{ mN/m}$  et  $\theta_{\text{eq}} = 45^\circ$ . On peut détecter des défauts d'énergies  $E_b \sim k_B T$  à la condition que la distance moyenne entre défauts soit plus petite que  $n^{-1/2}_{\max} \sim 40 \text{ nm}$ .

**Une dynamique pilotée par la pseudo-brosse ?** – L'augmentation de l'hystérésis suite à l'addition de défauts est la signature du piégeage de la ligne de contact par les défauts. En revanche, la dynamique est la même aux incertitudes de mesures près qu'en l'absence de défauts, c'est-à-dire sur la surface de référence où il n'y a que la pseudo-brosse. On peut donc supposer que c'est la pseudo-brosse et non les défauts qui pilote la dynamique. On aurait donc un système "hybride", où les défauts à l'échelle d'environ 100 nm contrôlent l'hystérésis, tandis que la pseudo-brosse d'épaisseur nanométrique détermine la dynamique.

Un tel scénario n'est pas envisagé par la plupart des modèles, qui supposent que c'est la même échelle de désordre qui détermine à la fois l'hystérésis et la dynamique. En particulier, pour le modèle proposé au chapitre 3, on suppose même que ce désordre peut être décrit par une seule échelle de défauts effectifs (hypothèse de champ moyen).

Ce type de comportement ne semble pas spécifique aux pseudo-brosses, qui offrent au contraire une situation de référence plutôt favorable, avec une hystérésis intrinsèque extrêmement faible. Moulinet et coll. ont étudié l'effet de défauts micrométriques sur la dynamique aux hautes vitesses [74, 99]. Dans leur cas, la surface de référence en verre est moins bien caractérisée et donne une hystérésis plus importante, et les défauts ajoutés génèrent des barrières d'énergie  $E_b \sim 10^{10} k_B T$ , écartant toute possibilité d'activation thermique. Comme pour notre système, ils ont constaté que leurs défauts affectaient uniquement l'hystérésis et pas la dynamique, sans induire de comportement critique.

Or, les systèmes d'étude résultent très souvent de la superposition de plusieurs échelles de désordre :

- les monocouches auto-assemblées de thiols déposées sur surface d'or rugueuse (situation discutée dans la partie 5.3 du chapitre 5 suivant),
- les surfaces avec des défauts contrôlés ajoutés à l'échelle micrométrique, mais pour lesquelles il existe également une rugosité à l'échelle nanométrique [60, 64, 74, 99],
- les surfaces avec des défauts contrôlés ajoutés à l'échelle nanométrique, mais sur lesquels on ajoute des polymères ou une monocouche auto-assemblée de molécules (silanes, thiols, ...) pour obtenir un mouillage partiel et stable [39, 40, 41, 61, 62, 63, 64].

Pour tester ce scénario, des essais sont en cours dans notre équipe au moment de l'écriture de cette thèse (post-doc de Eugene Choi), pour produire des surfaces aux défauts contrôlés similaires, mais avec une surface de référence différente, couverte par une monocouche auto-assemblée de silanes.

**Définition des grandeurs extraites de la dynamique** – Dans les parties suivantes, nous allons nous limiter à l'étude de l'effet des défauts sur les variations des angles de contact macroscopique à  $\pm 0,1 \mu\text{m/s}$ . Cette vitesse est choisie suffisamment grande pour que la mesure

soit rapide et que l'on puisse sonder beaucoup d'échantillons, mais suffisamment faible pour que angles macroscopiques et microscopiques soient confondus aux incertitudes expérimentales près.

Si l'ensemble de la dynamique était modifiée par l'ajout de défauts (angle d'équilibre, hystérésis et basses vitesses), il faudrait disposer d'un modèle (tel celui proposé au chapitre 3) pour extraire légitimement l'angle d'équilibre et l'hystérésis statique de l'angle de contact microscopique. Comme la dynamique est ici invariante, on peut se limiter à mesurer l'hystérésis de l'angle de contact macroscopique à la vitesse de  $0,1 \mu\text{m/s}$  :

$$H = \gamma (\cos \theta_{M,r} - \cos \theta_{M,a})_{|V|=0,1 \mu\text{m/s}} , \quad (4.20)$$

dont les variations d'une surface à l'autre sont indépendantes de la vitesse et égales aux variations de l'hystérésis statique de l'angle de contact. Aussi, on estime la mouillabilité moyenne via :

$$\cos \theta_{\text{eq, d}} = \frac{1}{2} (\cos \theta_{M,r} + \cos \theta_{M,a})_{|V|=0,1 \mu\text{m/s}} . \quad (4.21)$$

Par soucis de concision, on utilisera dans la suite les expressions “angle d'avancée”, “angle de recul”, “hystérésis” et “angle moyen” pour les quantités  $\theta_{M,a}$ ,  $\theta_{M,r}$ ,  $H$  et  $\theta_{\text{eq, d}}$ .

## 4.5 Influence sur la mouillabilité

**Les défauts topographiques ne modifient pas la mouillabilité** – Nous n'avons relevé aucune variation systématique de l'angle moyen avec la concentration ou la forme des défauts.

La Figure 4.9 représente la variation des cosinus des angles d'avancée et de recul en fonction de la concentrations de défauts, pour les trois liquides de mouillage. Ici, les défauts sont de hauteur  $h = 74,1 \text{ nm}$ , ce sont ce qu'on appelé dans la partie 4.2 des quasi-sphères. Pour un liquide donné, les angles d'avancée et de recul s'écartent à peu-près symétriquement de l'angle de référence sans défaut, si bien que l'angle moyen est à-peu-près constant (pointillés).

Ramos et coll. ont également obtenu une invariance de la mouillabilité avec l'ajout de défauts topographiques [61, 62, 63], tandis que de Jonghe et coll. ont mesuré une variation monotone de la mouillabilité avec l'ajout de défaut chimiques [60].

On interprète l'invariance de la mouillabilité pour nos défauts par le fait que ce sont des défauts purement topographiques. En effet, la force générée sur la ligne de contact par des défauts chimiques est généralement toujours positive ou négative, rendant le système en moyenne plus mouillant ou moins mouillant. En revanche, un défaut topographique génère une force dipolaire qui est mouillante à la montée et démouillante à la descente, et nulle en moyenne dans la limite des pentes faibles (partie 4.3).

**Condition de recul du liquide** – Sur la Figure 4.9, on constate que les angles d'avancée et de recul n'ont pas été mesurés jusqu'à la concentration maximale de  $53 \text{ défauts}/\mu\text{m}^2$  pour les deux alcanes. En fait, cette mesure a été rendue impossible par le dépôt d'un film de liquide lors du retrait de la surface du bain, qui est visiblement hétérogène en épaisseur.

De façon générale, la formation de ce film survient au-delà d'une concentration seuil, qui est d'autant plus petite que le liquide est mouillant (seuil pas atteint pour l'eau) et les défauts sont grands (seuil pas atteint pour les défauts de hauteur  $h = 4,2 \text{ nm}$ , qualifiés de bosses dans la partie 4.2). Plus précisément, sur la Figure 4.9 on observe que l'angle de recul le plus petit mesurable diffère largement de zéro, puisqu'il est de typiquement  $10^\circ$ . Le film ne correspond donc pas simplement à une condition de mouillage total pour l'angle de recul.

On interprète l'existence de ce film par le fait que le coin liquide peut ne pas reculer en laissant la surface sèche lorsqu'il y a des défauts topographiques [35]. Nous proposons un argument géométrique simple pour décrire ce phénomène, résumé en Figure 4.10. On simplifie le problème à deux dimensions, en observant le coin liquide de côté. Si les défauts sont petits ou

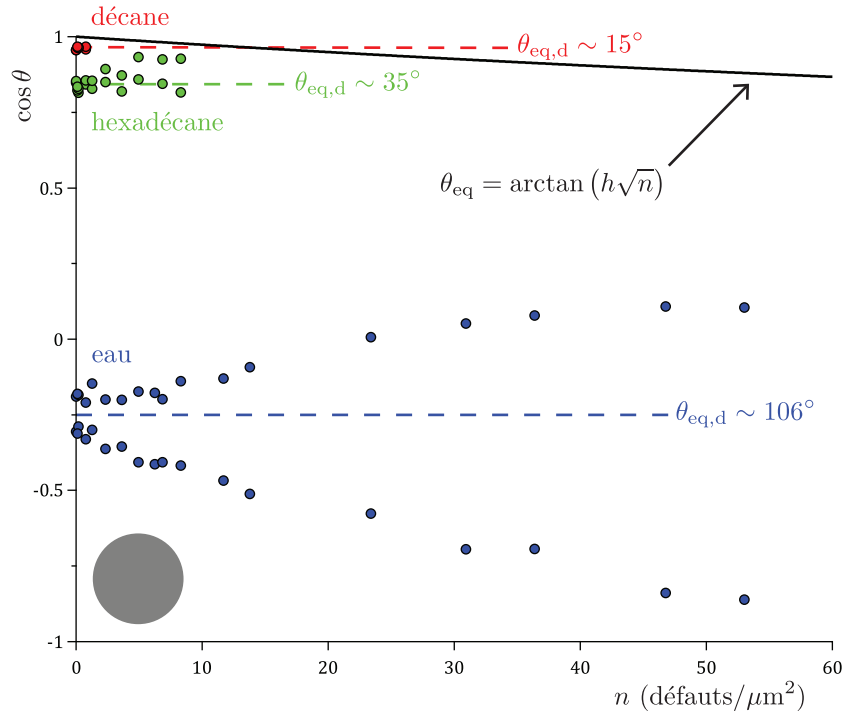


FIGURE 4.9 – Variations des cosinus des angles de contact d’avancée et de recul, mesurés à  $0,1 \mu\text{m/s}$ , en fonction de la concentration surfacique de défauts (pour  $h = 74,1 \text{ nm}$ , c’est-à-dire en forme de quasi-sphères), pour 3 liquides de mouillage : décane (symboles rouge), hexadécane (symboles verts) et eau (symboles bleus). La mouillabilité moyenne  $\theta_{\text{eq},d}$  est à peu près constante (pointillés). La gamme de concentrations accessible est limitée par la formation d’un film au recul, et augmente quand on passe du décane à l’hexadécane puis à l’eau pour laquelle on n’observe jamais de film. Le trait noir correspond à la condition de recul du liquide obtenue avec un simple argument géométrique.

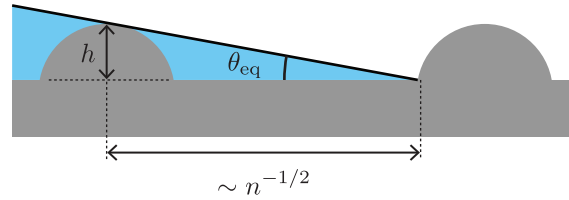


FIGURE 4.10 – Schéma illustrant le critère géométrique pour le seuil délimitant les situations de démoillage et de dépôt de liquide lorsqu’on retire la surface du liquide.

dilués, ou si l’angle de contact d’équilibre est proche de  $90^\circ$ , la ligne de contact recule en rencontrant les défauts un par un, et la surface est finalement sèche. Dans le cas contraire, l’interface liquide/vapeur croise plusieurs défauts, et du liquide reste piégé sur la surface lorsque la ligne recule. Le seuil entre ces deux régimes correspond à la situation schématisée en Figure 4.10, où la ligne de contact se détache d’un défaut exactement en même temps que le défaut suivant touche l’interface liquide/vapeur. Le critère est donc purement géométrique et s’écrit :

$$n^{-\frac{1}{2}} = \frac{h}{\tan \theta_{\text{eq}}} , \quad \text{soit} \quad \theta_{\text{eq}} = \arctan(h\sqrt{n}) . \quad (4.22)$$

Ce critère est reporté sur la Figure 4.9. Qualitativement, ce critère donne les bonnes tendances : il faut des défauts petits, très espacés et un angle d’équilibre proche de  $90^\circ$  pour ne pas déposer de film. L’ordre de grandeur des concentrations seuils est le bon, ce qui est plutôt satisfaisant. En effet, puisqu’ici les défauts sont quasi-sphériques, on peut suspecter qu’une cou-

ronne de liquide soit systématiquement déposée autour des défauts. On pourrait alors imaginer un scénario plus compliqué, où le seuil de dépôt de film est atteint lorsque les couronnes de liquides de deux défauts voisins rentrent en coalescence. Mais dans ce cas, les défauts seraient à la fois topographiques et chimiques, hypothèse invalidée par l'invariance de la mouillabilité.

## 4.6 Les défauts se comportent de façon indépendante

**Variation de la concentration des quasi-sphères** – En Figure 4.11a est représentée la variation de l'hystérésis en fonction de la concentration de défauts, pour les trois liquides de mouillage. La forme des défauts est maintenue constante, il s'agit de quasi-sphères ( $h = 74,1$  nm,  $\theta_d = 138^\circ$ ). De façon remarquable, on obtient sur une variation linéaire de l'hystérésis sur toute la gamme de concentrations. Cette contribution additive des défauts à l'hystérésis suggère qu'ils se comportent de façon indépendante.

Cela signifie que les défauts déforment la ligne de contact de façon indépendante. C'est d'autant plus surprenant que les défauts ne sont clairement pas dilués. La concentration maximale  $n = 53$  défauts/ $\mu\text{m}^2$  correspondant à un rapport distance inter-défaut sur taille de défaut  $n^{-1/2}/(2R) = 1,6$  et un taux de couverture  $n \times \pi R^2 = 29\%$ . Pour ces applications numériques, on a pris pour dimension d'un défaut son extension latérale, qui est le double du rayon de courbure  $R = 42,4$  nm, puisque pour ces quasi-sphères  $\theta_d > 90^\circ$ .

La pente  $H/n$  est homogène à une énergie, qui s'interprète parfaitement dans le cadre du modèle de Joanny et de Gennes, qui suppose justement que les défauts sont indépendants. Cette pente est l'énergie  $W$  dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul de la ligne de contact sur un défaut unique. Pour prendre en compte l'hystérésis de référence qui est petit mais non nulle, on réalise un ajustement affine de  $H(n)$ , ce qui donne une pente  $H/n = 2 \cdot 10^5 k_B T$  pour l'eau,  $H/n = 6 \cdot 10^4 k_B T$  pour l'hexadécane et  $H/n = 4 \cdot 10^4 k_B T$  pour le décane. Si on suppose que l'énergie dissipée  $W$  est une bonne estimation de la barrière d'énergie  $E_b$  générée par un défaut, on a donc  $E_b \sim 10^5 k_B T$ . Cette valeur est compatible avec l'ordre de grandeur  $E_b \sim \gamma h^2$  réalisé dans la partie 4.4. Cet accord conforte donc la discussion proposée pour interpréter l'absence d'effet des défauts sur le régime d'activation thermique.

La loi d'échelle (4.15) issue du modèle de Joanny et de Gennes prédit une pente  $W_{\text{theo}} = \gamma(2h)^2 \ln(n^{-1/2}/d)/\pi$ . Pour  $h = 74,1$  nm,  $\gamma = 27,47$  mN/m (hexadécane) et un facteur logarithmique entre 1 et 10, on obtient  $W_{\text{theo}} \in [3 \cdot 10^4 k_B T ; 3 \cdot 10^5 k_B T]$ . La prédiction est donc compatible en ordre de grandeur, mais n'est pas quantitative puisqu'il s'agit d'une loi d'échelle. En outre, il n'est pas possible d'extraire une valeur fiable pour le facteur logarithmique, et encore moins pour son argument  $n^{-1/2}/d$ . En effet, le logarithme varie lentement, et une erreur d'un facteur 2 sur l'expression de  $W_{\text{theo}}$  se répercute au carré pour l'argument du logarithmique.

La loi d'échelle (4.15) prédit que l'effet du liquide se résume à une proportionnalité de la pente  $H/n$  avec la tension de surface liquide vapeur  $\gamma$ . En Figure 4.11a, on a tracé la variation de  $H/\gamma$  en fonction de  $n$ . Si les données étaient en accord avec cette prédiction, dans cette représentation la pente  $H/(\gamma n)$  devrait être indépendante du liquide. *A contrario*, on constate que cette pente augmente significativement quand on passe du décane à l'hexadécane puis à l'eau. Un effet similaire a d'ailleurs été observé dans une autre étude [63]. L'hystérésis augmente donc plus rapidement que  $\gamma$ , ce qui peut cacher une dépendance avec l'angle d'équilibre  $\theta_{\text{eq}}$ . En effet, cet angle intervient à la fois dans l'expression de la force du défaut topographique, et dans l'expression de la raideur de ligne. Dans la limite des faibles pentes, ces dépendances se compensent exactement, si bien que  $H/n$  est simplement proportionnel à  $\gamma$ . Mais pour ces défauts quasi-sphériques, les pentes ne sont pas faibles du tout, et le profil du défaut est même multi-valué ( $\theta_d$  obtus). On peut à nouveau évoquer la possibilité d'avoir une couronne de liquide accolée à la base de chaque bille, modifiant significativement l'énergie dissipée.

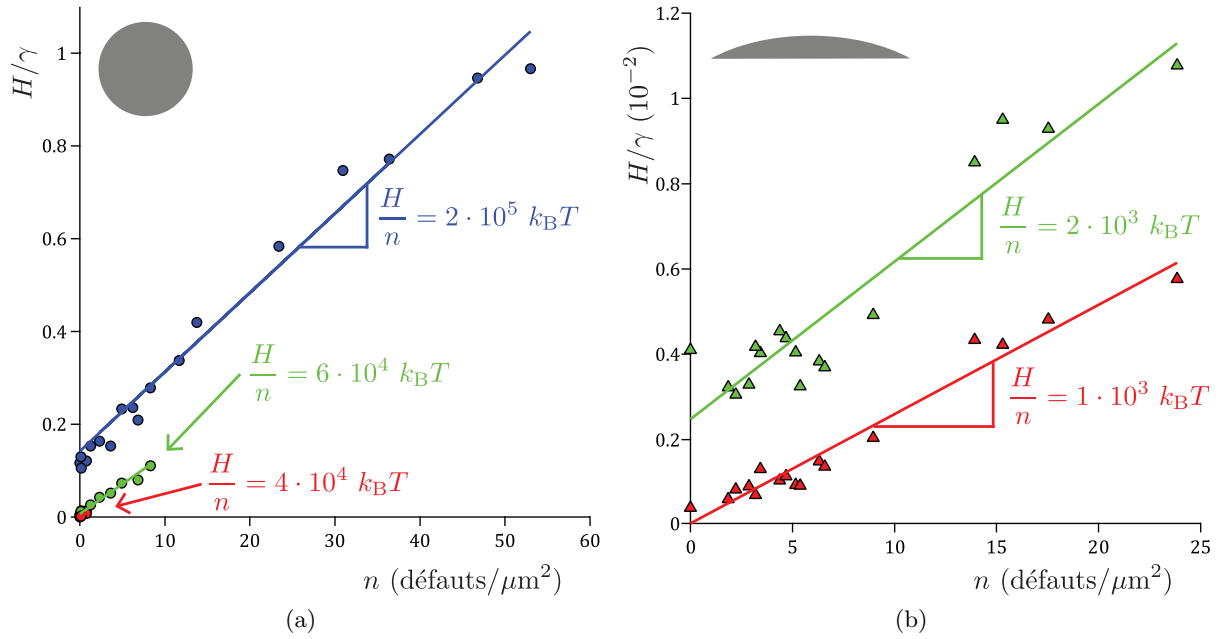


FIGURE 4.11 – Variation de l'hystérésis  $H$  en fonction de la concentration surfacique de défauts  $n$ , pour des défauts en formes de (a) quasi-sphères et de (b) bosses, pour 3 liquides de mouillage : décane (symboles rouges), hexadécane (symboles verts) et eau (symboles bleus). La pente  $H/n$  obtenue par ajustement linéaire s'interprète comme l'énergie  $W$  dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul de la ligne sur un défaut unique. C'est en fait le rapport  $H/\gamma$  qui est reporté en ordonné, ce qui permet de se rendre compte que  $H$  varie plus rapidement qu'en  $\gamma$  lorsqu'on change de liquide de mouillage.

**Variation de la concentration des bosses** – Nous avons réalisé les mêmes mesures avec des défauts en formes de bosses ( $h = 6,3$  nm,  $\theta_d = 4,1^\circ$ ). C'est une situation *a priori* beaucoup plus simple, car les pentes sont faibles, ce qui facilite la modélisation. En Figure 4.11a, on observe une augmentation de l'hystérésis avec la concentration de défauts qui est compatible avec la linéarité. Ici, les mesures sont plus bruitées car les variations d'hystérésis sont environ 100 fois plus faibles que précédemment.

Les pentes  $H/n$  obtenues sont significativement plus petites :  $H/n = 2 \cdot 10^3 k_B T$  pour l'hexadécane et  $H/n = 1 \cdot 10^3 k_B T$  pour le décane. Varier la forme des défauts permet donc de modifier l'énergie de piégeage de la ligne.

La prédiction  $W_{\text{theo}} = \gamma(2h)^2 \ln(n^{-1/2}/d)/\pi$  donne  $W_{\text{theo}} \in [3 \cdot 10^2 k_B T ; 3 \cdot 10^3 k_B T]$  pour  $\gamma = 27,47$  mN/m (hexadécane) et un facteur logarithmique entre 1 et 10. L'ordre de grandeur est bon, mais on ne peut pas extraire de valeur fiable pour l'argument du facteur logarithmique, et cette prédiction n'explique pas pourquoi, à nouveau,  $H$  n'est pas proportionnel à  $\gamma$  lorsqu'on change le liquide (pentes  $H/(\gamma n)$  différentes en Figure 4.11b). La loi d'échelle proposée échoue donc à décrire l'effet du liquide, bien que cette fois-ci les pentes des défauts soient faibles.

**Interprétation de l'indépendance des défauts** – Si les défauts se comportent de façon indépendante, Joanny et de Gennes prédisent une relation d'additivité  $H = nW$ , où  $W$  est l'énergie dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul de la ligne sur un défaut unique. Néanmoins, la relation  $H(n)$  n'est pas simplement linéaire, car  $W$  dépend aussi de  $n$ . Concrètement, la loi d'échelle (4.15) donne  $W \propto \ln(n^{-1/2}/d)$ , facteur logarithmique provient de l'expression de la raideur  $\kappa$ . Qualitativement, l'énergie dissipée dépend de l'amplitude de la déformation de la ligne lorsqu'elle est piégée par un défaut. La déformation est maximale et vaut  $d$  au niveau du défaut, puis diminue logarithmiquement lorsqu'on s'éloigne du défaut le long de la ligne. Certaines analyses supposent que cette déformation est coupée à une échelle macroscopique, comme la longueur capillaire  $L_c$  du liquide, dimension  $L$  de la surface ou de la goutte, ...[61, 62, 63]. Une

telle portée de la déformation est envisageable pour un défaut unique, mais pour une assemblée macroscopique de défauts répartis aléatoirement Joanny et de Gennes montrent que l'échelle de coupure à considérer est la distance moyenne entre les défauts, notée  $n^{-1/2}$ .

En Figure 4.12 sont présentées les mesures précédentes dans un repère logarithmique. Ici, on a retranché l'hystérésis de référence  $H_{\text{ref}}$  puisqu'on s'intéresse à l'accroissement de l'hystérésis dû à l'ajout de défauts. Pour les deux formes et les trois liquides considérés, la croissance de l'hystérésis est compatible avec la linéarité sur presque 3 décades de concentrations. On a également tracé un faisceau de courbes  $H \propto n \times \ln(n^{-1/2}/d)$ , avec  $d \in \{1 ; 5 ; 10 ; 50 ; 100\}$  nm. Dans la gamme de concentrations explorées, le facteur logarithmique peut être considéré comme constant et l'hystérésis simplement proportionnelle à  $n$  à la condition où les deux échelles extrêmes de déformation sont suffisamment espacées :  $n^{-1/2} \gg d$ . Ce critère fixe une taille maximale de déformation au niveau du défaut, qui vaut typiquement  $d_{\text{max}} = 10$  nm.

Cette valeur est significativement inférieure à l'extension latérale des défauts considérés :  $2R = 84,2$  nm pour les quasi-sphères et  $D_d = 350$  nm pour les bosses. Cela peut se comprendre qualitativement, en se rappelant qu'un défaut topographique induit une force dipolaire sur la ligne, avec des cycles d'hystérésis localisés aux bords du défauts (Figure 4.7). La déformation typique de la ligne de contact sur un défaut topographique peut donc être beaucoup plus petite que l'extension géométrique du défaut. La déformation maximale de la ligne  $d$  vaut typiquement  $\frac{|F_d|_{\text{max}}}{\kappa} \sim \frac{2h \ln(n^{-1/2}/d)}{\pi \sin \theta_{\text{eq}}}$ , expression qui dépend elle-même de  $d$ . On obtient finalement une équation d'auto-cohérence :

$$\frac{2h \ln(n^{-1/2}/d_{\text{ac}})}{\pi \sin \theta_{\text{eq}}} \simeq d_{\text{ac}} , \quad (4.23)$$

qu'on résout numériquement. Pour  $\theta_{\text{eq}} = 15,13^\circ$  (décane) et  $n \sim 10$  défauts/ $\mu\text{m}^2$ , on obtient  $d_{\text{ac}} \sim 15$  nm pour les bosses ( $h = 6,3$  nm) et  $d_{\text{ac}} \sim 180$  nm pour les quasi-sphères ( $h = 74,1$  nm). La valeur de  $d_{\text{ac}}$  est en accord avec la valeur de  $d_{\text{max}}$  obtenue par le critère de linéarité sur  $H(n)$  pour les bosses, mais pas pour les quasi-sphères qui ne respectent pas l'approximation de faible pente.

De plus, le fait que la déformation de la ligne sur le défaut soit faible indique que nos défauts ne sont pas très forts, constat déjà fait en comparant la raideur de ligne avec la raideur de la force générée par un défaut (partie 4.3). Or, la loi d'échelle (4.15) a été obtenu en considérant que le piégeage est très fort. Cette approximation abusive pourrait expliquer par exemple pourquoi on ne rend pas compte de l'effet du liquide de façon satisfaisante.

Réciproquement, cette interprétation fixe la concentration seuil typique  $n_c = 1/d_{\text{max}}^2$ , au-delà de laquelle les effets non-linéaires se font ressentir. Un tel écart à la linéarité a justement été observé par Ramos et collab [61, 62, 63]. Leurs surfaces sont couvertes de cônes ou de cratères de hauteurs  $\sim 5$  nm, de diamètres  $\sim 15$  nm, jusqu'à des concentrations de 900 défauts/ $\mu\text{m}^2$ , soit des taux de couverture d'environ 20%. Ils ont obtenu une augmentation linéaire aux petites concentrations, correspondant à une barrière d'énergie  $E_b \sim W \sim 10^4 k_B T$ , puis une re-diminution aux hautes concentrations. Cette rediminution est surprenante car on s'attend plutôt à une augmentation monotone de l'hystérésis, avec une croissance moins rapide aux grandes concentrations à cause des effets collectifs dans la limite des faibles distorsions de l'interface [167]. En outre, ils ont montré que le maximum d'hystérésis est obtenu pour une concentration seuil, indépendante du liquide et compatible avec  $n_c \sim 1/d^2$ , de l'ordre de 100 défauts/ $\mu\text{m}^2$ .

Il serait intéressant de prolonger notre étude en explorant le régime de plus grandes concentrations. Pour repousser la limite d'agglomération des billes lors du dépôt, il faut utiliser des billes plus petites. Des mesures avec des billes de 7 nm de diamètre sont en cours au moment de l'écriture de cette thèse.



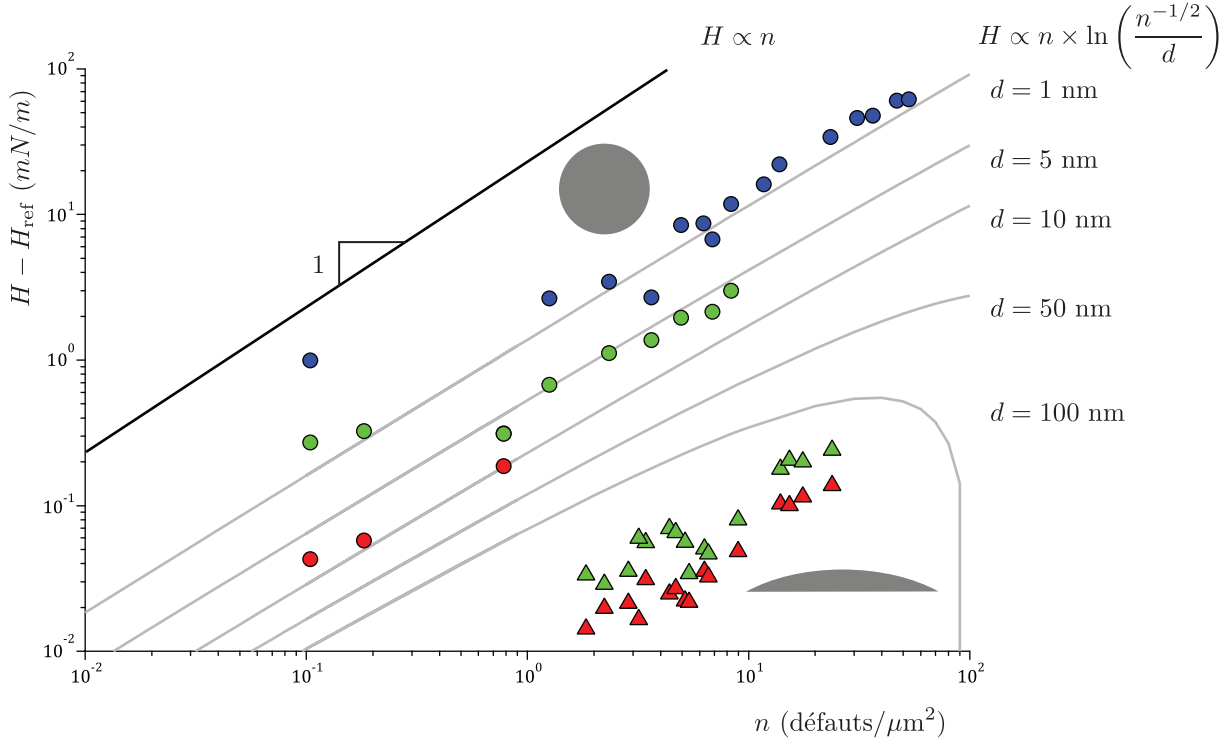


FIGURE 4.12 – Variation de l’hystérésis de l’angle de contact  $H$  avec la concentration surfacique de défauts  $n$ , pour 3 liquides de mouillage –décane (rouge), hexadécane (vert) et eau (bleu)– et deux formes de défauts – quasi-sphères (cercles) et bosses (triangles)–, en repère logarithmique. L’hystérésis de la surface de référence sans défauts  $H_{\text{ref}}$  a été retranchée :  $\sim 0$  mN/m pour le décane, 0,055 mN/m pour l’hexadécane et 8,498 mN/m pour l’eau. Les traces noires et grises sont de simples guides visuels pour illustrer les tendances  $H \propto n$  et  $H \propto n \times \ln(n^{-1/2}/d)$  pour différentes valeurs de  $d$ .

## 4.7 Variation continue de l'énergie de piégeage

Quelques études se sont intéressées à l’effet de la forme des défauts sur l’hystérésis, mais bien souvent sont comparées des géométries de défauts très différentes (trous, bosses, sphères, cônes, piliers, ...) [41, 63]. Grâce à la méthode de frittage des nanobilles utilisée ici, nous sommes capable de varier continûment la forme des défauts.

**Changer la forme permet de modifier l’énergie de piégeage.** – En Figure 4.13 est représenté l’accroissement de l’hystérésis en fonction de la hauteur maximale des défauts  $h \in [4,2 \text{ nm} ; 74,1 \text{ nm}]$ , à concentration fixée  $n = 5,9$  défauts/ $\mu\text{m}^2$ . Plus précisément, la grandeur tracée en ordonnée en Figure 4.13a est l’accroissement de l’hystérésis par unité de défaut, qui s’interprète selon Joanny et de Gennes comme l’énergie  $W$  dissipée lors d’un cycle d’avancée/recul de la ligne sur un défaut unique, et qui donne une estimation de la barrière d’énergie associée  $E_b$ .

On constate une augmentation monotone de la barrière d’énergie avec la hauteur des défauts. Varier la hauteur sur une décade permet de modifier la barrière d’énergie sur deux décades, de  $\sim 10^3 k_B T$  pour les bosses ( $h = 4,2 \text{ nm}$ ) à  $\sim 10^5 k_B T$  pour les quasi-sphères ( $h = 74,1 \text{ nm}$ ). Cette méthode de fabrication est véritablement un outil de contrôle de l’énergie de piégeage.



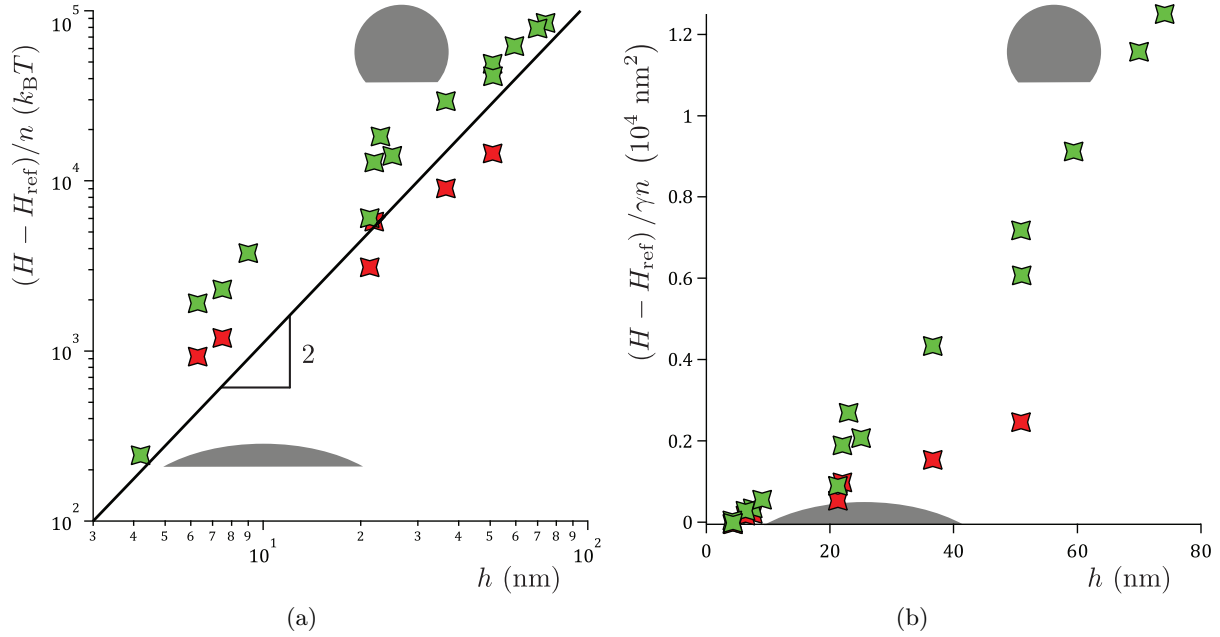


FIGURE 4.13 – (a) Accroissement de l’hystérésis par unité de défaut en fonction de la hauteur maximale des défauts, en repère logarithmique. (b) Accroissement de l’hystérésis par unité de défaut et de tension de surface en fonction de la hauteur maximale des défauts, en repère linéaire. Deux liquides de mouillage sont utilisés : décane (symboles rouges) et hexadécane (symboles verts).

**Interprétation en loi d’échelle.** – L’augmentation de l’énergie dissipée  $W$  avec la hauteur  $h$  est compatible avec la tendance  $W \sim h^2$  donnée par la loi d’échelle (4.15), pour les deux liquides de mouillage utilisés. La prédiction de cette version simplifiée du modèle de Joanny et de Gennes est donc validée expérimentalement, même si la condition de faibles pentes n’est pas vérifiée aux grands  $h$ .

En fait, on aurait pu estimer beaucoup plus grossièrement la force des défauts. Au lieu d’intégrer la force linéique du défaut le long de la ligne de contact pour avoir une force  $F_d$  donnée par l’équation (4.12), on peut simplement considérer la force linéique au milieu du défaut multipliée par l’extension  $D_d$  du défaut, ce qui donne :

$$F_{d, 2D} \simeq \gamma \sin \theta_{\text{eq}} \left. \frac{dz}{dy} \right|_{x=0, \psi} \times D_d \simeq -\gamma \sin \theta_{\text{eq}} \psi \times \frac{D_d}{\sqrt{R^2 - \psi^2}}. \quad (4.24)$$

La forme de la force est grandement modifiée, puisqu’elle devient discontinue à la base de la calotte sphérique en  $\psi = \pm D_d/2$ , où elle atteint son amplitude maximale  $|F_{d, 2D}|_{\text{max}} \simeq \gamma \sin \theta_{\text{eq}} (\theta_d D_d)$  (Figure 4.14). L’hystérésis dépend alors de la forme du défaut selon une loi d’échelle très différente :  $H \sim (\theta_d D_d)^2$ . Pourtant, on aurait pu montrer que les données expérimentales sont aussi bien décrites par les deux lois d’échelle.

Encore plus simplement, on aurait obtenu le même accord à partir d’un simple argument dimensionnel. L’énergie typique générée par un défaut est  $H/n \sim \gamma d^2$ , où  $d$  est l’échelle caractéristique de déformation de la ligne. Les données sont alors correctement décrites par cette loi d’échelle en choisissant  $d$  égal à  $h$ .

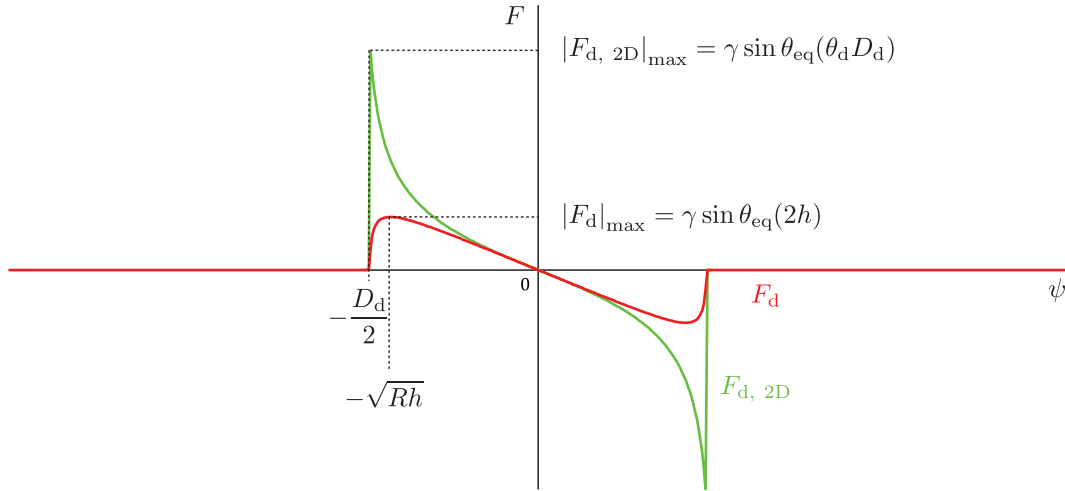


FIGURE 4.14 – Force sur la ligne de contact générée par un défaut topographique en forme de calotte sphérique, correspondant au profil donné en Figure 4.6 :  $F_d$  donnée par l'équation (4.12) (trait rouge) et  $F_{d, 2D}$  donnée par l'équation (4.24) (trait vert).

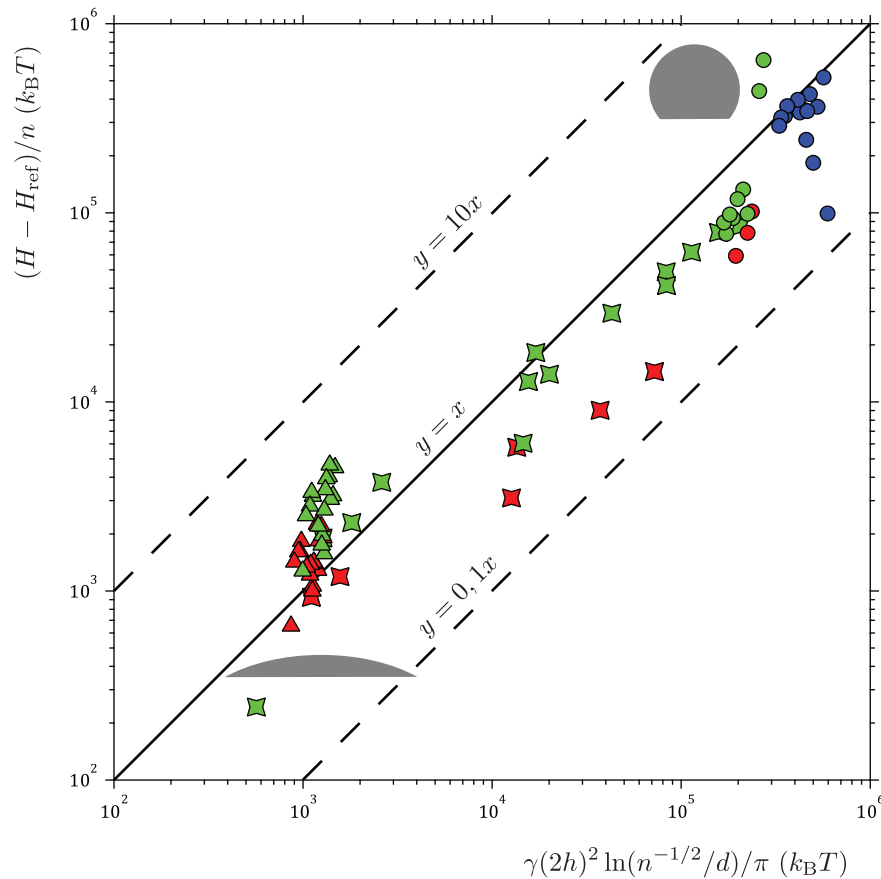


FIGURE 4.15 – Énergie  $W$  dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul de la ligne sur un défaut unique : valeur mesurée  $W_{\text{mes}} = (H - H_{\text{ref}})/n$  en fonction de la valeur prédite par une version simplifiée du modèle de Joanny et de Gennes  $W_{\text{theo}} = \gamma(2h)^2 \ln(n^{-1/2}/d)/\pi$ , en repère logarithmique. Les triangles (resp. cercles) correspondent à la série des différentes concentrations pour les bosses (resp. quasi-sphères), tandis que les étoiles à quatre branches correspondent à la série des différentes hauteurs à concentration fixée. Trois liquides de mouillage sont utilisés : décane (symboles rouges), hexadécane (symboles verts) et eau (symboles bleus).

**Bilan d'étape.** – En Figure 4.15 sont rassemblées l'ensemble des mesures précédentes, qui permettent de comparer les valeurs mesurées et théoriques pour l'énergie  $W$  dissipée lors d'un cycle d'avancée/recul de la ligne sur un défaut unique. On trace l'énergie mesurée  $W_{\text{mes}} = (H - H_{\text{ref}})/n$  en fonction de l'énergie prédite par cette version simplifiée du modèle de Joanny et de Gennes  $W_{\text{theo}} = \gamma (2h)^2 \ln(n^{-1/2}/d)/\pi$ , en prenant la valeur limite  $d = 10$  nm (voir partie 4.6). L'accord est bon en ordre de grandeur, puisque l'ensemble des surfaces mesurées sont proches de la bissectrice  $W_{\text{mes}} = W_{\text{theo}}$ .

Toutefois, on ne peut pas se satisfaire de telles comparaisons en lois d'échelle car elles ne permettent pas de discriminer les différents modèles proposés. D'abord, on n'explique pas comment la géométrie des défauts détermine précisément l'hystérésis. Ensuite, on ne peut pas extraire une valeur fiable pour le facteur  $\ln(n^{-1/2}/d)$ , qui serait pourtant un élément-clé pour discuter des effets collectifs. Enfin, les lois d'échelle proposées n'expliquent pas les tendances observées lorsqu'on change le liquide. Ces lois prédisent une hystérésis proportionnelle à la tension de surface, alors qu'on obtient systématiquement une variation plus rapide, suggérant une dépendance vis-à-vis de l'angle d'équilibre. Ce désaccord apparaît de façon très nette en Figure 4.13b, où est tracée l'énergie dissipée par défaut et par unité de tension de surface en fonction de la hauteur des défauts. Les courbes obtenues pour le décane et l'hexadécane ne se superposent pas, mais au contraire s'éloignent progressivement quand la hauteur du défaut augmente.

## 4.8 Et maintenant ?

La force de notre étude est que nous avons disposons en fait de la caractérisation complète des surfaces. C'est essentiellement l'analyse des données existantes qu'il faut améliorer pour pouvoir tester quantitativement les modèles proposés.

**Vers une modélisation plus réaliste des défauts** - Il est avantageux de se concentrer sur le cas des défauts en forme de bosse, qui présentent des pentes très faibles. D'une part, la caractérisation de la forme du défaut par AFM n'est pas entachée des effets de pointe (Figure 4.16a). D'autre part, la force associée est plus facile à calculer.

De façon générale, on peut déterminer quantitativement la force générée par ce type de défauts, en intégrant exactement le profil du défaut via les équations (4.6) et (4.9). En Figure 4.16c est tracée la force calculée à partir de l'ajustement gaussien du profil représenté en Figure 4.16b. En plus de la topographie, les paramètres utilisés sont  $\gamma = 23,83$  mN/m et  $\theta_{\text{eq}} = 15,13^\circ$  pour le décane sur notre surface de référence, et le facteur  $\ln(n^{-1/2}/d)$  est pris égal à 10 pour fixer la raideur.

De façon cohérente avec les ordres de grandeurs réalisés précédemment, on confirme clairement que ce défaut est peu fort, puisque la raideur (pente des droites bleues) est légèrement plus petite que la raideur maximale de la force du défaut (pente maximale de la courbe rouge). L'écart est d'autant plus marginal qu'on a pris une estimation haute de 10 pour le facteur logarithmique, soit 5 décades d'échelles séparant la déformation de la ligne sur un défaut et la distance moyenne entre défauts. Si on avait pris ce facteur logarithmique égal à 1, on aurait obtenu un défaut faible. Pour l'hexadécane, on obtient même un défaut faible quelque soit la valeur envisagée pour le facteur logarithmique. Ceci illustre au combien il est crucial de réaliser des comparaisons quantitatives expérience/théorie.

Si les défauts sont effectivement faibles, cela permettrait d'étudier expérimentalement comment les corrélations entre défauts faibles peuvent permettre de générer de l'hystérésis. Dans ce cas, il faudrait alors expliquer pourquoi on mesure en parallèle une variation linéaire de l'hystérésis avec la concentration.

En outre, l'énergie dissipée  $W$  par la ligne sur un défaut unique est simplement le double de l'aire grisée représentée en Figure 4.16c puisque la force est bipolaire. Comme le défaut est peu fort, l'argument d'échelle basé sur l'aire du triangle sous-jacent est très mauvais. Mais si

on connaît précisément les deux forces, on peut calculer l'aire exacte par intégration numérique. Pour la topographie présentée ici, on obtient  $W = 420 k_B T$ .

**Travaux en cours** - Pour aboutir à une compréhension quantitative du lien entre l'hystérésis et les caractéristiques des défauts, il faudra probablement aller au-delà du modèle de Joanny et de Gennes. Ce modèle est très utile car il permet de réaliser des prédictions analytiques et d'avoir une idée qualitative des phénomènes physique à l'œuvre. Les approximations-clés sont de réduire la résistance de l'interface liquide/vapeur à une force purement élastique avec une expression asymptotique pour la raideur, et de négliger la déformation de la ligne pour intégrer la force du défaut. Pour dépasser ces considérations, il faudrait calculer numériquement le paysage énergétique exact lorsque la ligne de contact avance sur un défaut unique. La méthode choisie consiste à minimiser l'ensemble des énergies interfaciales pour chaque position asymptotique de la ligne sur le défaut, en utilisant Surface Evolver.

Jusqu'ici, on a cherché à relier l'hystérésis à la caractérisation de la surface, en utilisant des modèles qui décrivent (i) comment la ligne de contact se déplace sur un de ces défauts, et (ii) comment cette physique à l'échelle d'un défaut se traduit macroscopiquement pour l'hystérésis. Pour séparer l'étude de ces deux problèmes, il faudrait mesurer la déformation de la ligne à l'échelle des défauts. En particulier, cela permettrait de mesurer directement la portée de la déformation de la ligne par un défaut, et d'étudier les effets collectifs. Pour nos défauts de quelques dizaines de nanomètres, cela pourrait être réalisé par MEB en utilisant un liquide bien choisi, tel un liquide ionique qui en plus d'être conducteur électrique et non volatil serait non hygroscopique et dont la surface ne se rigidifierait pas par accumulation de charges [179]. Nos essais en cours, en collaboration avec Joshua McGraw du Département de Physique de l'ENS, utilisent plutôt un AFM, avec lequel on observe le démouillage d'un film de polystyrène liquide, qu'on rend transitoirement solide pour pallier la dynamique lente de l'imagerie en le refroidissant sous sa température de transition vitreuse  $T_g \simeq 100^\circ\text{C}$  [180, 181].

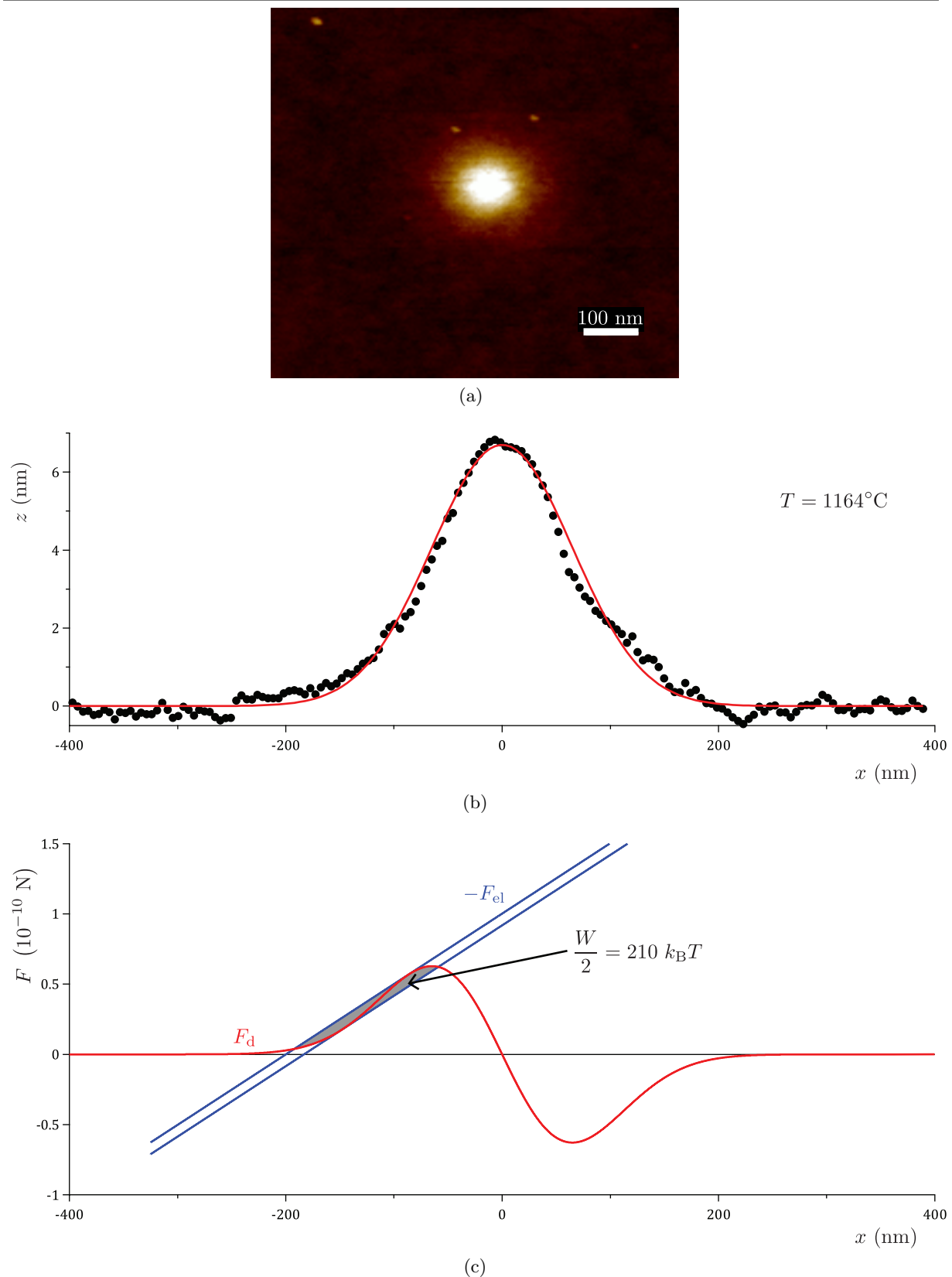


FIGURE 4.16 – (a) Image AFM d'un défaut en forme de bosse, produit par frittage à  $T = 1164^\circ\text{C}$ . (b) Profil de hauteur  $z(x, 0)$  obtenu en faisant une coupe passant par le sommet du défaut. La courbe rouge est un ajustement gaussien. (c) La courbe rouge est la force  $F_d$  calculée à partir du profil gaussien via les équations (4.6) et (4.9), tandis que les droites bleues représentent les forces de rappel élastique  $-F_{el}$  qui délimitent la zone d'hystérésis pendant la montée. La zone grisée indique l'énergie dissipée à la montée  $W/2 = 210 k_B T$  pour le décane en supposant  $\ln(n^{-1/2}/d) = 10$ .

## Chapitre 5

# Quid des systèmes de mouillage usuels ?

[↑ Table des matières](#)

---

<b>5.1</b>	<b>Motivations . . . . .</b>	<b>110</b>
<b>5.2</b>	<b>La dissipation visqueuse dans le coin liquide peut-elle masquer les autres sources de dissipation ? . . . . .</b>	<b>111</b>
<b>5.3</b>	<b>Monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d’or : qui pilote la dynamique ? . . . . .</b>	<b>115</b>
<b>5.4</b>	<b>Monocouches auto-assemblées de silanes : effet de la longueur de chaîne . . . . .</b>	<b>119</b>

---

Dans ce chapitre plus exploratoire nous proposons une étude comparative des dynamiques de mouillage mesurées sur différentes classes de systèmes, afin s’essayer d’élargir les concepts envisagés dans les chapitres précédents. Les systèmes de mouillage utilisés sont les pseudo-brosses de polymères, les dépôts macroscopiques de polymères et les monocouches auto-assemblées de molécules. Nous nous demanderons d’abord si les éventuelles contributions non visqueuses à la dissipation (visco-élasticité du substrat par exemple) peuvent être masquées par la dissipation visqueuse, et donc s’il faut préférer utiliser des liquides de mouillage peu visqueux ou non. Nous verrons ensuite que la dynamique sur les monocouches auto-assemblées de thiols sur surface d’or rugueux ne peut être ajustée par le modèle du chapitre 3, car reproduire l’amplitude importante de l’hystérésis nécessiterait d’avoir des défauts forts sur la surface, cas non inclus dans notre modèle. Nous rapprocherons ce système des surfaces aux défauts contrôlés étudiées dans le chapitre 4, dans le sens où ce sont tous deux des systèmes “hybrides”, pour lesquels l’hystérésis et la dynamique aux basses vitesses sont contrôlées à la fois par la rugosité du substrat (or rugueux ou défauts ajoutés) et par la couche nanométrique qui y est superposée (thiols ou pseudo-brosse de PDMS). Nous nous tournerons alors vers les monocouches auto-assemblées de silanes sur wafer de silicium, qui sont *a priori* des systèmes modèles, puisque la rugosité sous-jacente à la monocouche est extrêmement faible. Pourtant, nous constaterons que pour ces systèmes la dynamique de l’angle microscopique admet une composante linéaire aux hautes vitesses, dont l’origine n’a pas encore été établie. En outre, quelques observations sur l’échelle de glissement à l’interface solide/liquide seront discutées.

Nous remercions Joshua D. McGraw du Département de Physique de l’ENS pour la fabrication des surfaces silanisées, et pour nos riches discussions à l’interface entre mouillage et glissement.

## 5.1 Motivations

Le but de notre démarche est d'aboutir à une formulation des principes généraux qui régissent la dynamique de l'angle de contact, indépendamment du système de mouillage utilisé. La compréhension fondamentale de la dynamique de mouillage et de sa relation avec les propriétés microscopiques de la surface nécessite l'étude expérimentale de systèmes modèles, c'est-à-dire dont les caractéristiques structurales et dynamiques à l'échelle microscopiques sont bien connues. En effet, un tel contrôle est incontournable puisque les détails à très petite échelle peuvent influencer subtilement sur la dynamique mesurée macroscopiquement (comme montré au chapitre 3), voire complètement piloter toute cette dynamique (telles les pseudo-brosses du chapitre 2). C'est pourquoi on réalise des surfaces aux défauts contrôlés, comme celles présentées au chapitre 4.

Toutefois, la surface de référence, c'est-à-dire sans défauts, n'est jamais une simple surface solide parfaitement homogène. En effet, d'une part toute surface réelle présente des irrégularités topographiques et/ou chimiques, et d'autre part on dépose la plupart du temps une couche de molécules ou de polymères afin d'obtenir une situation de mouillage partiel stable et homogène. Les pseudo-brosses de PDMS et les dépôts de FC725 utilisés dans les chapitres précédents sont des exemples de tels traitements, même si très souvent ce sont les monocouches auto-assemblées de silanes/thiols/... qui sont employées (exemples en Figure 5.1).

De très rares exceptions existent :

- le césium solide est partiellement mouillé par le dihydrogène à température inférieure à  $\sim 20\text{K}$  et par l'hélium-4 à température inférieure à  $\sim 2\text{K}$  [34, 35, 44, 45, 100, 101],
- la silice hydrolysée en surface –c'est-à-dire une matrice de  $\text{SiO}_2$  avec des groupements terminaux silanols  $\text{SiOH}$  obtenus par exemple par traitement dans un mélange piranha– est partiellement mouillée par les métaux qui sont liquides à température ambiante (mercure, gallium, alliages, ...) [105, 106] où à haute température (étain, ...) [60], ou encore par l'eau lorsque la phase vapeur est remplacée par une huile silicone [107].

Pour ces systèmes, les mesures systématiques sur substrats contrôlés sont complexes à mettre en œuvre, de par les conditions de température et de pression, les problèmes de vieillissement –notamment par oxydation– et de toxicité.

La plupart du temps, une couche de molécules est donc superposée aux défauts contrôlés. Le rôle joué par ces molécules n'est que très rarement évalué, en changeant de façon systématique leur nature chimique ou leur longueur par exemple [182], si bien que la présence de ces molécules est *in fine* négligée pour interpréter les dynamiques de mouillage mesurées [39, 41, 61]. Or, nous avons vu dans les chapitres 2 et 4 qu'une couche moléculaire peut complètement piloter la dynamique, c'est donc peu dire que leur impact n'est pas négligeable. C'est pourquoi nous proposons dans ce chapitre plus exploratoire une étude trans-système, où nous allons comparer les dynamiques mesurées sur une couche sub-micrométrique de polymère fluoré FC725, une couche nanométrique de PDMS adsorbé, une monocouche auto-assemblée de thiols sur or rugueux et une monocouche auto-assemblée de silanes sur wafer de silicium (Figure 5.1).



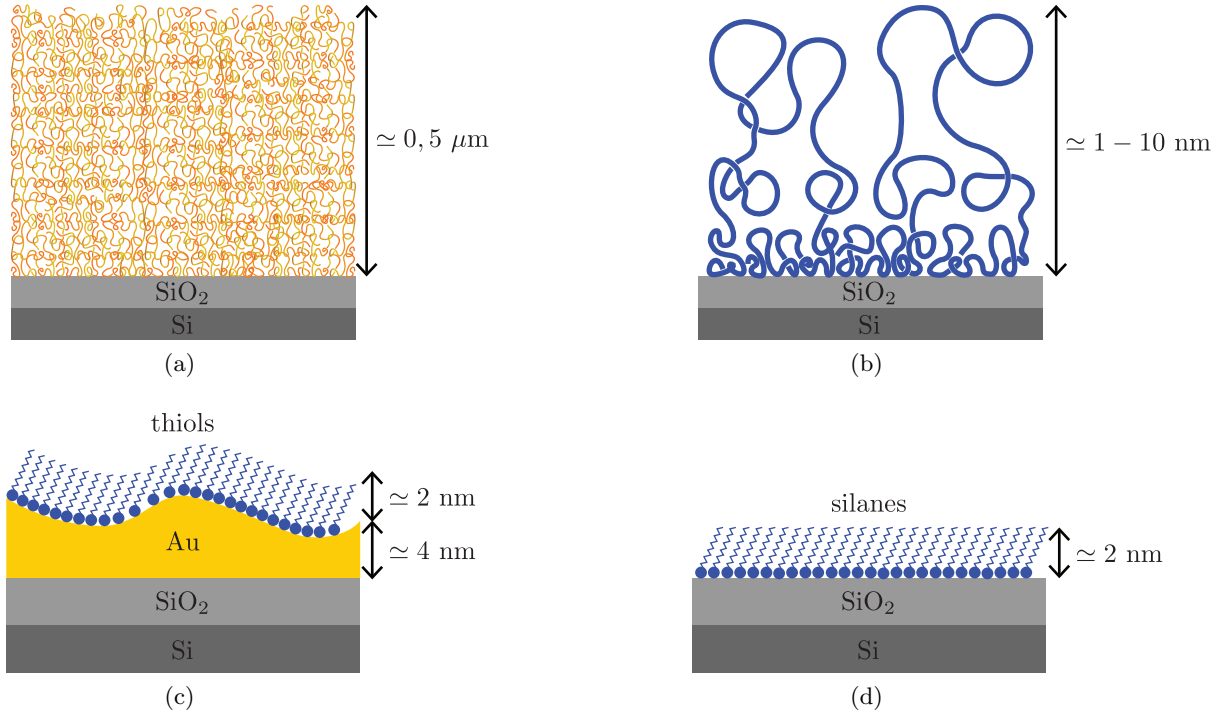


FIGURE 5.1 – Vues d’artiste des 4 “solides” comparés dans ce chapitre : (a) couche sub-micrométrique de polymère fluoré FC725, (b) pseudo-brosse nanométrique de PDMS, (c) monocouche auto-assemblée de thiols sur or rugueux, (d) monocouche auto-assemblée de silanes.

## 5.2 La dissipation visqueuse dans le coin liquide peut-elle masquer les autres sources de dissipation ?

**Système {FC725 ; V100}** – Dans le chapitre 3, nous avons utilisé comme solide une couche sub-micrométrique de polymère fluoré FC725 déposée sur un wafer de silicium (schématisée en Figure 5.1a), et comme liquide une huile silicone dont la viscosité cinématique est 100 fois celle de l’eau. La dynamique de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$ , représentée en repère linéaire en Figure 5.2a, peut être ajustée par l’équation de Cox-Voïnov [13, 14, 15] si on se restreint aux points pas trop proches de  $\theta_M = 0^\circ$  :

$$\theta_M^3 = \theta_\mu^3 + 9 \ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) Ca . \quad (5.1)$$

Les paramètres d’ajustement sont le facteur  $\ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right)$  et l’angle  $\theta_\mu$  qu’on suppose constant pour une direction donnée du mouvement, et on obtient comme valeurs :

$$\theta_\mu(Ca) = \begin{cases} \theta_r = 51 \pm 2^\circ & \text{pour } Ca < 0 \\ \theta_a = 57 \pm 2^\circ & \text{pour } Ca > 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) = 12,5 \pm 0,5 . \quad (5.2)$$

L’équation de Cox-Voïnov est une solution par raccordement asymptotique des équations de lubrification étendue (1.3), qui fournit une bonne évaluation de la dissipation visqueuse dans un ménisque liquide entre l’échelle microscopique  $l_\mu$  –typiquement l’échelle moléculaire, voir Table A1 de l’Annexe B– et l’échelle macroscopique  $l_M$  –typiquement la longueur capillaire  $L_c$ –, lorsqu’on n’est pas trop près de la transition d’entraînement de film à  $\theta_M = 0^\circ$  (voir en Annexe E la comparaison avec la solution exacte obtenue numériquement). Le fait qu’un tel ajustement soit possible avec une valeur  $\ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right)$  compatible avec la valeur attendue  $\ln \left( \frac{1,44 \text{ mm}}{3,6 \text{ nm}} \right) \simeq 13$  signifie que la dynamique peut être décrite comme la superposition d’une hystérésis et d’une

dissipation hydrodynamique dans le ménisque, et qu'il n'y a pas d'autre source de dissipation (type visco-élastique par exemple).

Or, nous avons montré dans le chapitre 3 que cette dynamique peut être interprétée par un modèle décrivant l'hystérésis, la dissipation visqueuse dans le ménisque ET l'activation thermique. En fait, le régime d'activation thermique est bien visible quand on représente la dynamique en repère semi-logarithmique en Figure 3.5b, et dans la gamme de vitesses sondées il correspond à une variation typiquement logarithmique de l'angle de contact microscopique à l'avancée et au recul. Mais son effet est négligeable lorsqu'on observe uniquement la décade de vitesses la plus haute en repère linéaire, si bien que l'angle microscopique est à peu près constant (Figure 5.2a).

Pour résumer, on retiendra pour ce système qu'il n'y a pas d'autres sources de dissipation que les contributions "standards" que sont la dissipation visqueuse dans le ménisque, l'hystérésis et l'activation thermique dans le régime logarithmique de Kramers. Ceci se manifeste de façon cohérente sur une branche donnée par la constance de l'angle microscopique et le fait que l'angle macroscopique suive l'équation de Cox-Voïnov avec un facteur  $\ln\left(\frac{l_M}{l_\mu}\right)$  correct. En fait, nous allons voir dans la suite que parmi tous les systèmes de mouillage sondés durant cette thèse, seuls le système {FC725 ; V100} et la monocouche-auto-assemblée de thiols sondée dans la partie 5.3 peuvent être décrits de cette manière

**Système {PDMS (N = 126) ; décane}** – Dans le chapitre 2, nous avons montré que la visco-élasticité des pseudo-brosses nanométriques de PDMS (schématisées en Figure 5.1b) étaient responsables d'une sur-dissipation, s'ajoutant à la dissipation visqueuse due à l'écoulement de liquide dans le ménisque macroscopique. La signature de cette sur-dissipation sur la dynamique de mouillage est l'accroissement *grosso modo* linéaire de l'angle de contact microscopique  $\theta_\mu$  avec la vitesse  $Ca$  de la ligne de contact (Figure 5.2b).

Si on tente d'ajuster simultanément les deux branches de  $\theta_M(Ca)$  par l'équation de Cox-Voïnov en se restreignant aux points pas trop proches de  $\theta_M = 0^\circ$ , on observe premièrement que l'ajustement n'est pas tout à fait satisfaisant, puisque le résidu augmente continûment lorsqu'on s'écarte de l'équilibre. De plus, on obtient comme paramètres  $\theta_\mu = 15, 13 \pm 0,04^\circ$  et  $\ln\left(\frac{l_M}{l_\mu}\right) = 28,5 \pm 4,0$ , qui est incompatible avec la valeur attendue  $\ln\left(\frac{1,82 \mu\text{m}}{0,711 \text{ nm}}\right) \simeq 14,8$ , et complètement irréaliste puisqu'elle correspond à  $e^{28,5} \sim 12$  décades d'échelles d'écoulement ! En réalité, ce résultat aberrant était prévisible, puisque l'ajustement suppose que l'angle microscopique est constant, ce qui est complètement faux. Cela revient à comptabiliser de façon abusive la dissipation visco-élastique comme une part de la dissipation visqueuse dans le coin liquide.

On retiendra donc que ce système est le siège d'une sur-dissipation, qui se manifeste de façon cohérente sur une branche donnée par un angle microscopique non constant et le fait que l'angle macroscopique suive l'équation de Cox-Voïnov avec un facteur  $\ln\left(\frac{l_M}{l_\mu}\right)$  trop grand. D'ailleurs, ce petit raisonnement apporte un nouvel éclairage aux études relevant des facteurs logarithmiques trop grand [28, 32, 37, 55, 56, 57, 58, 59]. En effet, nombre de ces études utilisent des surfaces composées de polymères, comme le PET [28, 32, 37, 58] ou le téflon [55, 56, 57], susceptibles d'induire une source supplémentaire de dissipation.

**Bilan d'étape** – On peut se demander toutefois si l'absence de sur-dissipation pour le système {FC725 ; V100} n'est qu'apparente, car dans ce cas la viscosité du liquide est très grande et la dissipation associée est susceptible de masquer une possible sur-dissipation à la ligne de contact. C'est pourquoi nous avons mesuré les dynamiques pour des systèmes "réciproques" :

- mouillage du FC725 par une huile silicone de viscosité proche de celle du décane (V1),
- mouillage du PDMS ( $N = 126$ ) par une huile silicone de viscosité proche de celle de la V100 (FMS).

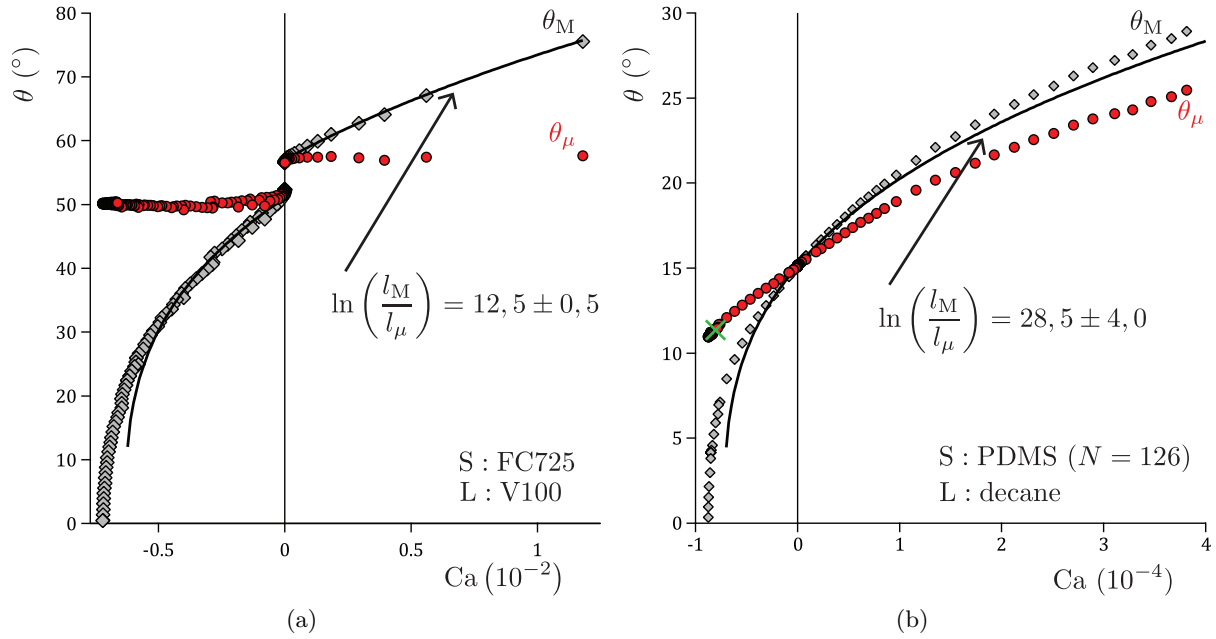


FIGURE 5.2 – Dynamiques de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$  (losanges gris) et microscopique  $\theta_\mu$  (cercles rouges), en repère linéaire, pour les systèmes (a) {FC725; V100} et (b) {PDMS ( $N = 126$ ); décane}. Les courbes noires correspondent aux ajustements de  $\theta_M(Ca)$  par l’équation de Cox-Voïnov (5.1).

**Système {FC725; V1}** – Nous avons donc reproduit la mesure de la dynamique sur le FC725, mais avec une huile silicone de viscosité cinématique égale à celle de l’eau (V1). Cette mesure était beaucoup plus délicate, car avec ce liquide les vibrations de la surface sont beaucoup moins amorties, l’évaporation est importante, il y a un vieillissement accru des propriétés de mouillage, et on observe un phénomène de *stick-slip* aux basses vitesses d’avancée. En effet les chaînes, de tailles moléculaires ( $N = 2$ ), sont volatiles et peuvent probablement diffuser dans la couche de FC725, ce qui est susceptible de compliquer la situation. Ces difficultés expérimentales se traduisent par une courbe dynamique assez bruitée (Figure 5.4a). En outre, la transition dynamique d’entraînement de film ne peut pas être atteinte dans la gamme des vitesses accessibles expérimentalement.

Néanmoins, on observe d’une part que la dynamique de l’angle macroscopique peut être ajustée par l’équation de Cox-Voïnov avec  $\theta_\mu = 22 \pm 1^\circ$  au recul /  $36 \pm 1^\circ$  à l’avancée et  $\ln\left(\frac{l_M}{l_\mu}\right) = 12 \pm 3$ , qui est compatible avec la valeur attendue  $\ln\left(\frac{1,40 \text{ mm}}{0,784 \text{ nm}}\right) \simeq 14,4$ , et d’autre part que l’angle microscopique est constant aux imprécisions de mesure près.

On peut donc conclure qu’avec le FC725 aucune sur-dissipation n’est mise en évidence, même lorsque la dissipation visqueuse dans le ménisque est minimisée.

**Système {PDMS (N = 126); FMS}** – Nous avons également reproduit la mesure de la dynamique sur une pseudo-brosse de PDMS ( $N = 126$ ), mais avec un liquide beaucoup plus visqueux que le décane. Il s’agit d’une huile silicone fluorée composée de poly(3,3,3-trifluoropropyl-méthylsiloxane), que nous appellerons FMS (Figure 5.3, fournie par Gelest, Inc. sous la nomenclature FMS-121), de viscosité dynamique  $\eta = 194 \text{ mPa.s}$  mesurée avec un rhéomètre. Comme nous avons uniquement changé le liquide de mouillage et pas la pseudo-brosse, il existe *a priori* toujours une sur-dissipation d’origine visco-élastique pour ce système. En effet, même si on s’attend à ce que le taux de gonflement de la pseudo-brosse soit plus petit qu’avec le décane, nous avons montré dans la partie 2.5 qu’il existe une sur-dissipation avec l’eau même si elle ne gonfle pas le PDMS.

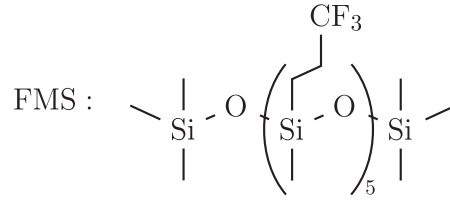


FIGURE 5.3 – Formule topologique du poly(3,3,3-trifluoropropylmethyilsiloxane) (FMS) utilisé.

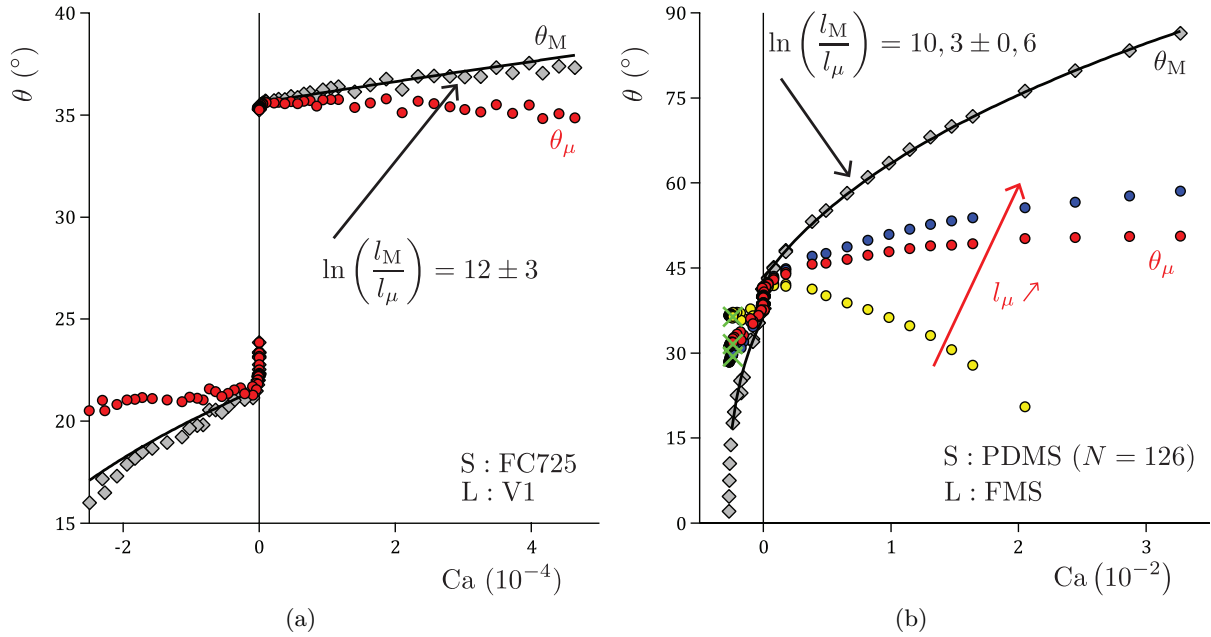


FIGURE 5.4 – Dynamiques de l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$  (losanges gris) et microscopique  $\theta_\mu$  (cercles rouges), en repère linéaire, pour les systèmes (a) {FC725; V1} et (b) {PDMS ( $N = 126$ ); FMS}. Les courbes noires correspondent aux ajustements de  $\theta_M(Ca)$  par l'équation de Cox-Voinov (5.1). Lorsque le liquide de mouillage est le FMS, on obtient une dynamique  $\theta_\mu(Ca)$  non monotone (cercles jaunes) si on utilise la longueur microscopique correspondant à la taille moléculaire ( $l_{\mu,est} = 1,1$  nm, voir Annexe B). Cette dynamique devient monotone si on suppose que la longueur microscopique vaut  $l_{\mu,min} = 50 \times l_{\mu,est} = 55$  nm (cercles rouges), mais ce critère ne donne qu'une valeur minimale pour la longueur microscopique, qui pourrait par exemple être de  $100 \times l_{\mu,est} = 110$  nm (cercles bleus).

De façon inattendue, la dynamique de l'angle de contact microscopique obtenue est non physique. En effet, si on utilise comme longueur microscopique  $l_\mu$  la taille d'une molécule de liquide  $l_{\mu,est} = 1,1$  nm (voir la méthode d'estimation en Annexe B), on obtient une dynamique  $\theta_\mu(Ca)$  non monotone (cercles jaunes de la Figure 5.4b)! Si on se fixe comme critère physiquement raisonnable le fait que la longueur microscopique doit être en fait suffisamment grande pour la dynamique soit monotone, on obtient une longueur minimale  $l_{\mu,min} = 50 \times l_{\mu,est} = 55$  nm (cercles rouges). Mais il est possible que l'échelle de coupure soit encore plus grande (cercles bleus, correspondant à  $l_\mu = 100 \times l_{\mu,est} = 110$  nm). Cet effet n'a été observé sur aucun autre système durant cette thèse, et si on interprète l'échelle de coupure comme une échelle de glissement, il existe manifestement un glissement important à l'interface huile silicone / huile silicone fluorée. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'utiliser ce système dans des dispositifs dédiés à la mesure de longueurs de glissement [108, 180, 181, 183].

On observe que la dynamique de l'angle macroscopique peut être ajustée par l'équation de Cox-Voinov en se restreignant aux points pas trop proches de  $\theta_M = 0^\circ$ , avec  $\theta_\mu = 36 \pm 2^\circ$  au recul /  $43 \pm 2^\circ$  à l'avancée et  $\ln\left(\frac{l_M}{l_\mu}\right) = 10,3 \pm 0,6$ , qui est compatible avec la valeur  $\ln\left(\frac{1,47 \text{ mm}}{55 \text{ nm}}\right) \simeq 10$  ob-

tenue en considérant l'échelle microscopique  $l_{\mu,\min}$  donnée par le critère de monotonie de  $\theta_{\mu}(\text{Ca})$ . De façon cohérente, on retrouve que la dissipation visqueuse fait intervenir un nombre d'échelles d'écoulement qui est inférieur au nombre attendu, puisqu'en prenant la taille moléculaire  $l_{\mu,\text{est}}$  comme échelle microscopique on obtiendrait un facteur logarithmique de 14, supérieur à la valeur ajustée. De ce point de vue, la dynamique à l'échelle macroscopique indique qu'il y a moins de dissipation qu'attendu pour ce système.

En revanche, si on considère la dynamique microscopique  $\theta_{\mu}(\text{Ca})$  dans le cas physique où elle est monotone, on observe que l'angle microscopique n'est pas constant. En effet, le critère de monotonie n'implique pas nécessairement que la dynamique pour  $l_{\mu,\min}$  corresponde à un  $\theta_{\mu}$  constant, car cette dynamique n'est pas linéaire. Ainsi, on peut suspecter l'existence d'une surdissipation pour ce système.

En résumé, on peut dire que lorsque la viscosité du liquide est grande :

- la dissipation visqueuse peut masquer les autres sources de dissipation si on considère  $\theta_{\text{M}}(\text{Ca})$ , car cette dynamique macroscopique résulte de la somme de toutes les contributions dissipatives,
- les sources de dissipation non visqueuses sont tout de même détectables si on considère la dynamique microscopique  $\theta_{\mu}(\text{Ca})$ .

**Conclusion** – Si on utilise des liquides de grande viscosité, la dissipation visqueuse dans le ménisque est prépondérante par rapport aux autres sources de dissipation, et pour décrire la dynamique macroscopique  $\theta_{\text{M}}(\text{Ca})$  on peut négliger ces dernières. Toutefois, grâce à notre méthode qui permet de retrancher la dissipation visqueuse dans le ménisque en calculant la dynamique microscopique  $\theta_{\mu}(\text{Ca})$ , on est capable de détecter des éventuelles surdissipations, à condition qu'elles soient localisées à la ligne de contact. Évidemment, si le but de la mesure est d'étudier quantitativement ces surdissipations, il est préférable d'utiliser une faible viscosité pour que la partie surdissipative d'intérêt ne soit pas noyée dans une dissipation visqueuse massive. Cela dit, les liquides peu visqueux peuvent apporter d'autres difficultés, comme par exemple des effets d'évaporation ou d'inertie.

## 5.3 Monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d'or : qui pilote la dynamique ?

**Description du système** – Dans cette partie, la surface est constituée d'une couche d'or recouverte d'une monocouche auto-assemblée de thiols (schématisée en Figure 5.1c).

La méthode de fabrication est décrite précisément dans [39]. Un wafer de silicium (fourni par Sil'tronix Silicon Technologies) est découpé par clivage avec une pointe diamant, le fragment est alors nettoyé pendant 10 minutes dans un mélange piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un rapport approximatif 1 : 1), puis rincé pendant quelques minutes sous eau courante (eau déionisée Milli-Q), et enfin séché sous flux d'azote. La surface est immédiatement placée sous vide secondaire à température ambiante, et on dépose par évaporation une couche de quelques nanomètres de chrome pour favoriser l'adhésion puis une couche d'or d'environ 80 nm à un taux d'évaporation moyen de 0,22 nm/s (métaux fournis par Neyco S.A.). L'échantillon est plongé de suite dans une solution de dodécane-thiol (DT, formule chimique en Figure 5.5c) diluée à 1 mol/L dans de l'éthanol (fournis par Sigma-Aldrich) pendant environ 24 heures.

La surface d'or, sondée par microscopie à force atomique (AFM Bruker Nanoscope III, en mode de contact intermittent) révèle une rugosité à l'échelle de quelques nanomètres (Figures 5.5a et 5.5b), qui dépend en fait du substrat, de sa température, du taux d'évaporation et de l'épaisseur déposée [184, 185]. On considère habituellement que la monocouche de thiols, d'épaisseur nanométrique, épouse cette topographie [186].



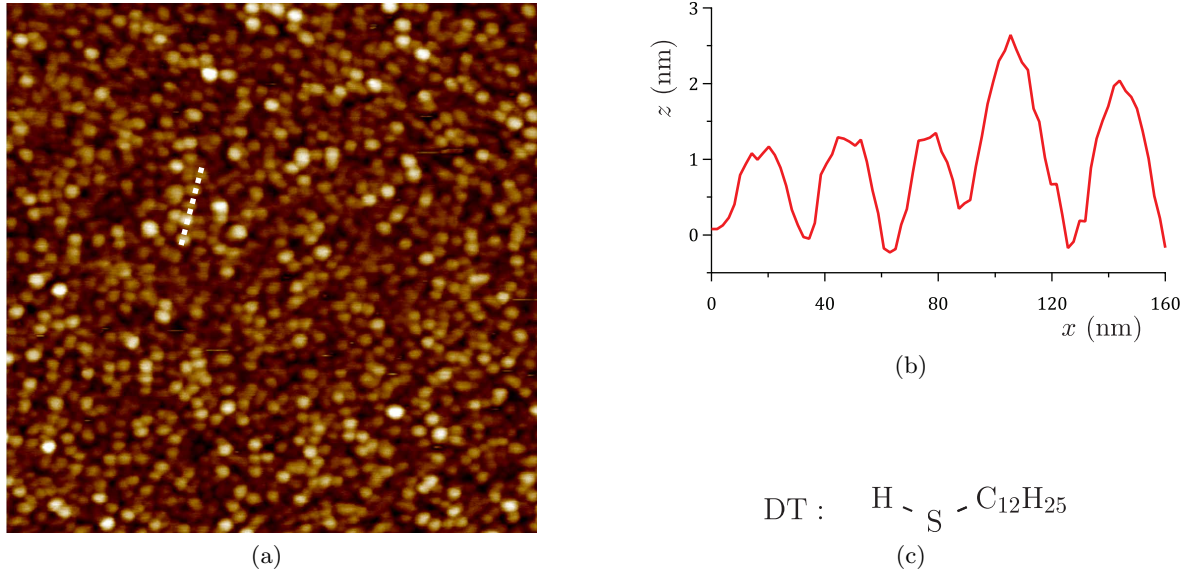


FIGURE 5.5 – (a) Image AFM de la surface d’or évaporé, avant dépôt des thiols. La ligne en pointillés correspond à 160 nm balayés. (b) Profil de hauteur le long de la ligne en pointillés : l’origine pour la hauteur  $z$  est la hauteur moyenne sur toute l’image, l’origine sur la position  $x$  le long de l’échantillon est arbitraire. (c) Formule chimique du dodécane-thiol.

**Forme de la dynamique** – En Figure 5.6 est tracée la dynamique de mouillage mesurée sur cette monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d’or, en utilisant le décane comme liquide de mouillage.

L’angle d’équilibre, évalué comme l’angle milieu à vitesse minimale, vaut  $18,49^\circ$ , tandis que l’hystérésis, définie comme la différence d’angles à vitesse minimale est de  $8,90^\circ$ . Cette hystérésis est importante, ce qui était attendu étant donné que la surface d’or est rugueuse.

L’angle microscopique  $\theta_\mu$  évolue logarithmiquement avec  $\text{Ca}$ , sur presque 7 décades de vitesses, ce qui est la signature d’un régime d’activation thermique. Il existe une très légère non monotonie pour  $\theta_\mu(\text{Ca})$  près de la transition dynamique d’entraînement de film (croix verte), mais ce n’est qu’un artefact lié à l’erreur commise sur la valeur absolue de l’ascension capillaire  $z$  (se répercutant par une incertitude de l’ordre du degré sur l’angle de contact), qui est plus grande que l’erreur commise sur les variations de  $z$  (se répercutant par une incertitude de l’ordre du centième de degrés sur les variations de l’angle de contact). Contrairement aux pseudo-brosses de PDMS (chapitre 2), pour ce système il n’y a donc pas d’autres dissipations que la dissipation visqueuse dans le ménisque, l’hystérésis et l’activation thermique dans le régime logarithmique de Kramers. De ce point de vue, on peut rapprocher les thiols du système {FC725, V100} (chapitre 3). Les longueurs d’activation  $\ell$  obtenues par l’ajustement de la loi de Kramers (3.26) sont légèrement différentes à l’avancée (11 nm) et au recul (15 nm), ce qui témoigne d’une légère asymétrie de la dynamique.

**Des défauts forts ou un système “hybride” ?** – Puisqu’il n’y a pas de sur-dissipation pour ce système, il est légitime d’essayer d’ajuster le modèle proposé au chapitre 3, qui décrit dans un cadre théorique unifié l’hystérésis, l’activation thermique et la dissipation visqueuse dans le ménisque. Les 4 paramètres d’ajustement sont les caractéristiques effectives de la surface. On fixe d’abord l’angle d’équilibre  $\theta_{\text{eq}}$  au milieu entre les deux branches, puis l’espacement  $\lambda$  entre les défauts pour fixer la longueur d’activation moyenne sur les deux branches, puis la taille  $d$  des défauts pour fixer l’asymétrie entre les branches. Enfin, on augmente progressivement la force  $h$  des défauts pour accroître l’hystérésis de l’angle de contact, c’est-à-dire l’écart entre les deux

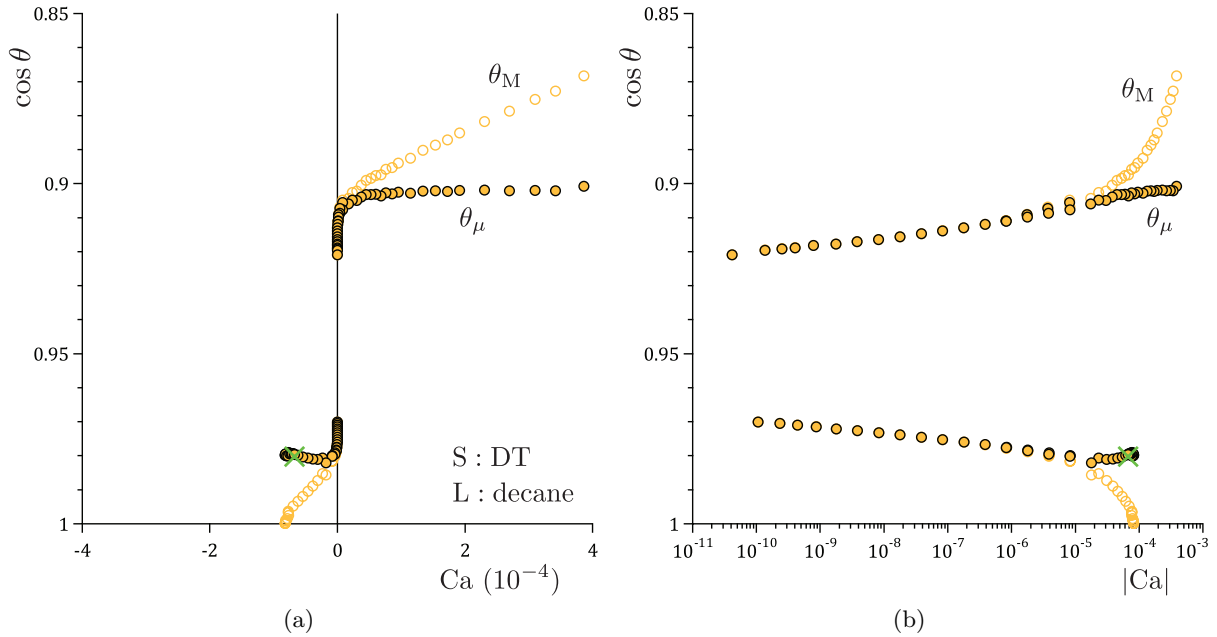


FIGURE 5.6 – Dynamiques de l'angle de contact microscopique (symboles pleins) et macroscopique (symboles ouverts), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b), pour le système de mouillage {DT ; décane}. La croix verte est le point  $\theta_\mu^*$  ( $Ca^*$ ) obtenu à partir de l'asymptotique au film.

branches. Mais, avant de pouvoir reproduire l'hystérésis de l'angle de contact expérimentale, on atteint en fait la limite des défauts forts, où la force effective par défaut ressentie par la ligne est multi-valuée. Or, notre modèle de description du mouvement de la ligne par une seule équation de Langevin n'est valable que lorsque les défauts sont faibles. Ainsi, il n'est finalement pas possible d'ajuster cette dynamique dans le cadre de ce modèle. Manifestement, ce système de mouillage ne peut être décrit que par des défauts effectifs forts, et il faudrait donc étendre le modèle.

Il est intéressant de rappeler quelques résultats obtenus précédemment pour ce système. Initialement, il a été proposé par Rolley et coll. que le processus d'activation thermique est lié au piégeage de la ligne de contact sur les défauts de surface, suggérant ainsi un lien entre l'hystérésis et la dynamique basse vitesse [34, 35, 44, 45, 65]. Depuis, Davitt et coll. ont réalisé une étude systématique de l'hystérésis et de la longueur d'activation en fonction des propriétés d'une monocouche auto-assemblée de thiols sur surface d'or, en faisant varier la rugosité de l'or, la taille et la nature chimique des thiols [39]. Alors que la rugosité de l'or affecte clairement l'hystérésis, ils n'ont pas pu mettre en évidence de corrélation entre la rugosité de la surface et le régime d'activation thermique. Ils ont également proposé un modèle d'activation thermique sur des défauts mésoscopiques, qui montre qu'en fait le lien entre la longueur d'activation et la géométrie de la surface n'est pas trivial. Qualitativement, ils expliquent alors l'absence de modification de la longueur d'activation avec la rugosité du substrat, en arguant que ce sont les zones de grandes pentes sur la surface qui pilotent la dynamique activée, et que ces zones sont présentes quelque soit la rugosité. Est-ce que ce sont ces zones de grandes pentes qui induisent un piégeage fort de la ligne de contact ?

Cependant, il ne faut pas oublier que l'or est couvert d'une monocouche auto-assemblée de thiols. Comme l'or est rugueux, l'arrangement des thiols n'est probablement pas régulier, contribuant à générer une échelle de désordre supplémentaire, qui n'est pas mesurée par AFM. On peut supposer que ce désordre d'arrangement des thiols est corrélé à la rugosité de l'or, mais c'est un point crucial qu'il faudrait éclaircir. En effet, l'existence d'un désordre dû aux thiols qui pilote la dynamique activée pourrait aussi expliquer l'absence de corrélation entre la longueur



d’activation et la rugosité de l’or. Cela revient à se demander s’il s’agit d’un système “hybride”, où l’hystérésis est contrôlée par la topographie de l’or et l’activation thermique est pilotée par la structuration des thiols. Si tel est le cas, se pose la question de l’applicabilité pour ces systèmes d’un modèle de champ moyen qui décrit la surface par une échelle unique de défauts (tel le modèle exposé au chapitre 3).

**Des exemples de systèmes “hybrides”** – Il n’est pas facile de déterminer les rôles joués par la rugosité de l’or et par les thiols, car ce n’est pas possible de réaliser une surface d’or parfaitement plane. Certes, il existe des méthodes qui permettent d’obtenir des surfaces d’or atomiquement planes, comme évaporer l’or sur une surface atomiquement plane de mica puis les séparer. Mais il est très difficile de produire de cette façon une surface de taille centimétrique. En outre, on est en peine de définir même la taille d’un défaut 5.5a, si bien qu’il faut utiliser des indicateurs tels que la longueur de corrélation du désordre [39]. C’est pourquoi il est utile de s’intéresser à des systèmes possédant deux échelles de désordre mieux caractérisées.

À ce titre, on peut invoquer les surfaces aux défauts contrôlés dont nous avons parlé dans le chapitre 4. Des défauts topographiques de typiquement quelques dizaines de nanomètres de hauteur sont ajoutés sur la surface de silice, puis on dépose par-dessus l’ensemble une couche nanométrique de PDMS. Dans ce cas on dispose des dynamiques en présence et en absence de défauts, et les défauts sont bien définis. Nous avons montré d’une part que ces défauts agissent sur l’amplitude de l’hystérésis, de façon compatible avec une version simplifiée du modèle de Joanny et de Gennes. D’autre part, nous avons aussi constaté que la dynamique est indifférente à la présence de ces défauts, puisqu’elle la même que pour la surface de référence, aux incertitudes de mesure près. Il s’agit donc clairement d’un système “hybride”, c’est-à-dire où hystérésis et activation thermique ne sont pas pilotées par la même échelle de défauts.

Nous avons également fabriqué un autre système constitué de PDMS adsorbé sur de l’aluminium rugueux. Dans les grandes lignes, le wafer de silicium est coupé, nettoyé, et on y dépose une couche de 60 nm d’aluminium dans des conditions similaires aux monocouches auto-assemblées de thiols sur or [187]. Une pseudo-brosse de PDMS ( $N = 126$ ) est en suite déposée sur l’oxyde d’aluminium qui s’est formé spontanément, en suivant exactement la même procédure que dans le chapitre 2. On vérifie par la même occasion la possibilité d’adsorber des chaînes de PDMS sur d’autres oxydes que la silice. La surface d’aluminium, sondée par microscopie à force atomique (AFM Bruker Nanoscope III, en mode de contact intermittent) avant le dépôt de PDMS, révèle une rugosité à l’échelle typique du nanomètre (Figure 5.7).

La dynamique de l’angle de contact du décane sur ce substrat a été mesurée, mais n’est pas reportée ici car l’allure est essentiellement la même que pour le PDMS adsorbé sur la silice (Figure 2.3 du chapitre 2. Avec l’aluminium, l’angle d’équilibre est plus petit  $-12,91^\circ$  contre  $15,13^\circ$ , et l’hystérésis est plus grande, même si elle reste faible  $-0,69^\circ$  contre  $0,07^\circ$ . Plusieurs phénomènes en compétition empêchent d’interpréter qualitativement cet accroissement de l’hystérésis. L’alumine est d’évidence plus rugueuse que la silice, mais cette topographie peut être masquée par la pseudo-brosse, puisque leurs échelles respectives sont assez proches. Aussi, l’adsorption est réalisée en maintenant les mêmes conditions de fabrication, telles que la température et la durée d’incubation ou encore le protocole de rinçage. Il est possible que dans ces conditions le PDMS s’adsorbe différemment sur l’alumine et sur la silice. En revanche, la dynamique est indéniablement pilotée, encore une fois, par la pseudo-brosse, et est indifférente à la topographie de l’aluminium.

**Bilan** – À travers l’ensemble des observations rapportées dans cette partie, un élément ressort toujours : pour une même nature de couche moléculaire ou polymérique permettant le mouillage partiel (PDMS, thiols, silanes, ...), la dynamique aux basses vitesses semble indépendante de la topographie (défauts contrôlés en silice, or ou alumine rugueux, ...).

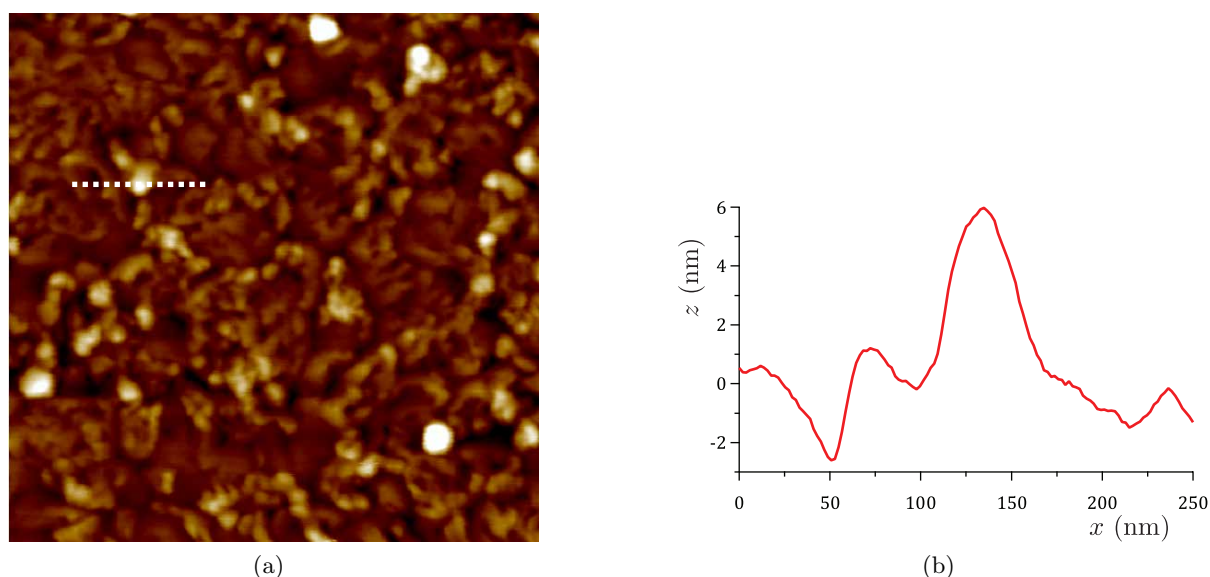


FIGURE 5.7 – (a) Image AFM de la surface d'aluminium évaporé, avant adsorption des PDMS. La ligne en pointillés correspond à 250 nm balayés. (b) Profil de hauteur le long de la ligne en pointillés : l'origine pour la hauteur  $z$  est la hauteur moyenne sur toute l'image, l'origine sur la position  $x$  le long de l'échantillon est arbitraire.

## 5.4 Monocouches auto-assemblées de silanes : effet de la longueur de chaîne

**Système d'étude** – Dans cette partie, on considère un wafer de silicium recouvert d'une monocouche auto-assemblée de silanes (schématisée en Figure 5.1d). Les silanes utilisés ont la même structure chimique, mais des longueurs de chaînes différentes. Il s'agit du dodecyltrichlorosilane (DTS, chaîne à 12 carbones) et de l'octadecyltrichlorosilane (OTS, chaîne à 18 carbones), les formules chimiques étant données en Figure 5.8.

Les monocouches auto-assemblées de silanes sur wafer de silicium constituent *a priori* de meilleurs systèmes modèles que les monocouches auto-assemblées de thiols sur or. D'une part, le substrat supportant la monocouche est beaucoup plus lisse. D'autre part, des efforts d'optimisation du protocole de dépôt des silanes ont été réalisés afin d'obtenir des arrangements les plus structurés possibles, permettant de minimiser l'hystérésis de l'angle de contact, proche du degré, valeur à comparer avec les  $9^\circ$  que nous avons mesuré pour les thiols [120, 121, 122, 123].

Les surfaces silanisées ont été fabriquées par Joshua D. McGraw, avec lequel nous avons débuté une collaboration. La méthode de dépôt en phase liquide est exactement la même que dans [180], et décrite en détails dans [123]. Le principe est le même que pour les thiols, et consiste à plonger le wafer dans une solution de silanes. La qualité du dépôt réside alors dans le nettoyage scrupuleux du wafer et de la verrerie avec une solution piranha, le choix du solvant pour les silanes, et la réalisation de plusieurs cycles successifs de dépôt/séchage.



FIGURE 5.8 – Formules chimiques du (a) dodecyltrichlorosilane (DTS) et de (b) l'octadecyltrichlorosilane (OTS).

**Forme de la dynamique** – En Figure 5.9 est tracée la dynamique de mouillage du décane sur une monocouche auto-assemblée de DTS sur wafer de silicium.

L'angle d'équilibre, évalué comme l'angle milieu à vitesse minimale, vaut  $22,01^\circ$ , tandis que l'hystérésis, définie comme la différence d'angles à vitesse minimale est de  $2,28^\circ$ . De façon attendue, l'hystérésis pour les silanes est nettement inférieure à celle relevée pour les thiols.

L'angle microscopique  $\theta_\mu$  évolue logarithmiquement avec  $Ca$  sur les 6 décades de vitesses les plus basses, ce qui est la signature d'un régime d'activation thermique. Les longueurs d'activation  $\ell$  obtenues par l'ajustement d'une loi de Kramers 3.26 sont légèrement différentes à l'avancée (21 nm) et au recul (18 nm). On observe ensuite une sortie du régime logarithmique dans la décade de vitesse la plus haute, qui apparaît de façon concomitante à la séparation des angles microscopique et macroscopique. Dans ce régime la dynamique est linéaire et légèrement asymétrique.

Il n'est pas possible que cette sortie du régime logarithmique provienne d'un choix erroné de la longueur de coupure microscopique  $l_\mu$ . Pour faire disparaître cette composante linéaire, il faudrait diminuer la longueur de coupure. Or, on a utilisé jusqu'à présent la taille d'une molécule de décane comme longueur microscopique, et la dissipation visqueuse n'évolue que logarithmiquement avec le nombre d'échelles de longueurs. Cela conduirait à une longueur de coupure sub-atomique. Par ailleurs, ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions (montage, liquide, gamme de vitesses) que pour la surface d'or couverte de thiols, sur laquelle on a obtenu une dynamique purement logarithmique (Figure 5.6). Il semble donc exclu que des effets inertiels ou évaporatifs par exemple soient responsables de la sortie du régime logarithmique pour les silanes.

Dans la suite, nous proposons deux pistes d'interprétations pour expliquer l'existence de cette composante linéaire. On se demandera successivement s'il s'agit d'une sur-dissipation à la ligne de contact ou de la transition de dépiégeage.

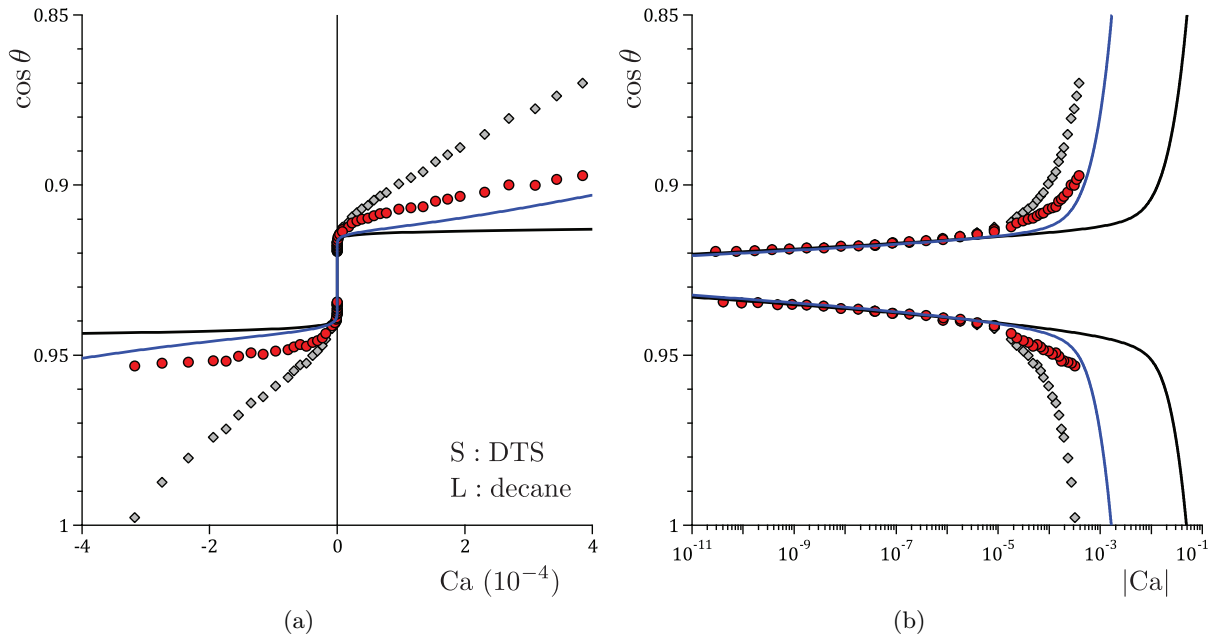


FIGURE 5.9 – Dynamiques de l'angle de contact microscopique (cercles rouges) et macroscopique (losanges gris), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b), pour le système de mouillage {DTS; décane}. Le trait noir (resp. bleu) est l'ajustement de  $\theta_\mu(Ca)$  par le modèle du chapitre 3, où le coefficient de friction  $\beta$  est contraint par l'équation (3.13) (resp. considéré comme un paramètre libre).

**Une sur-dissipation ?** – Il est tentant d’attribuer cette variation linéaire de l’angle microscopique à une source supplémentaire de dissipation, propre aux silanes. En effet, un tel comportement n’avait pas été observé pour les thiols, alors que le liquide de mouillage est le même et l’angle d’équilibre est du même ordre. Si tel est le cas, cette dissipation est susceptible de dépendre de la structure des silanes, c’est-à-dire de leur nature chimique et de leur longueur.

Nous avons mesuré les dynamiques de trois surfaces silanisées différentes, représentées en Figure 5.10 : un substrat couvert de DTS (chaîne à 10 carbones, symboles rouges), un substrat couvert d’OTS (chaîne à 16 carbones, symboles bleus), et un substrat couvert à 84% de DTS et 16% d’OTS (symboles verts).

Ces dynamiques sont qualitativement très similaires : longueurs d’activation indistinguables dans le régime logarithmique aux basses vitesses, et pentes  $\frac{d(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)}{dCa}$  très proches dans le régime linéaire aux hautes vitesses, surtout pour les branches d’avancée. Seuls les angles d’équilibre et les hystérésis mesurés à vitesse minimale varient sensiblement. Les angles d’équilibre sont de respectivement  $22,01^\circ$ ,  $31,42^\circ$  et  $17,76^\circ$ , tandis que les hystérésis valent respectivement  $2,28^\circ$ ,  $0,73^\circ$  et  $1,36^\circ$ .

L’absence de modification claire du régime linéaire avec la nature de la couche de silanes ne plaide pas en faveur son interprétation en tant que résultante d’une sur-dissipation, contrairement aux pseudo-brosses par exemple, pour lesquelles le régime linéaire dépendait beaucoup de la taille des polymères (Figure 2.4a). Qui plus est, les silanes sont habituellement considérés comme très rigides et accrochés sur la surface de façon très compacte, si bien que l’on peine à les imaginer se déformer puis relaxer lentement.

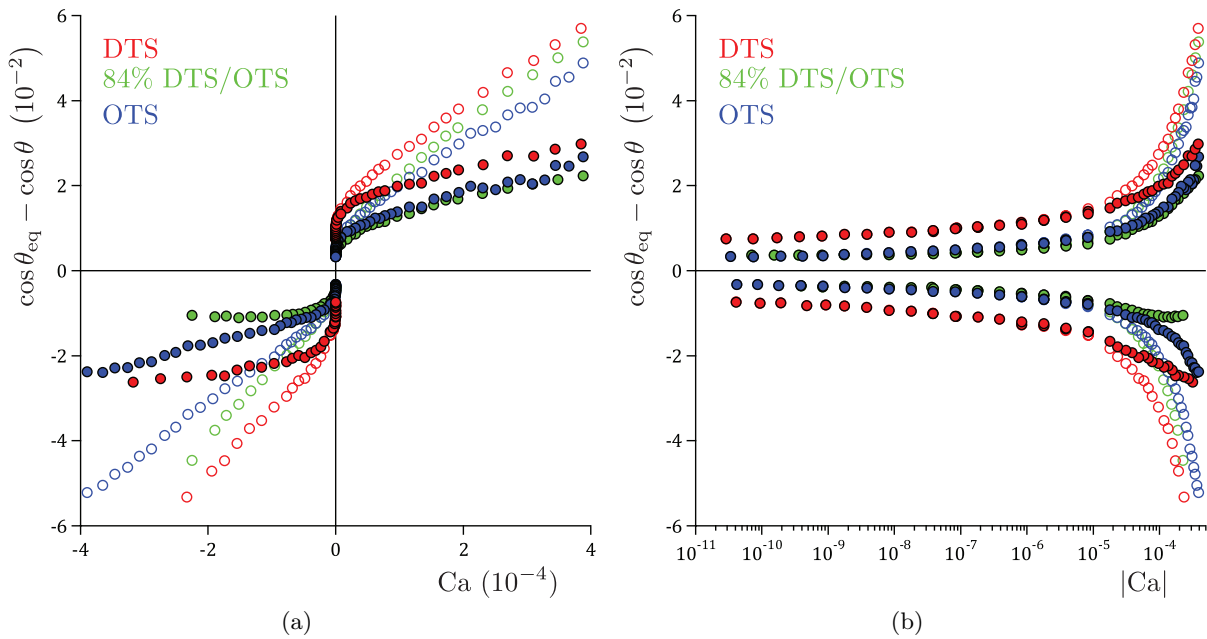


FIGURE 5.10 – Dynamiques de l’angle de contact microscopique (cercles pleins) et macroscopique (cercles vides), en repères linéaire (a) et semi-logarithmique (b), pour le décane mouillant une surface couverte de DTS (symboles rouges), une surface couverte d’OTS (symboles bleus) et une surface couverte à 84% de DTS et 16% d’OTS (symboles verts). Les angles d’équilibre, estimés comme les angles milieux à vitesse minimale sont respectivement de  $22,01^\circ$ ,  $31,42^\circ$  et  $17,76^\circ$ .

**La transition de dépiégeage ?** – Pour tester ce scénario, nous avons ajusté la dynamique de l’angle microscopique par le modèle présenté au chapitre 3, qui propose une description théorique unifiée de l’hystérésis, l’activation thermique et la dissipation visqueuse dans le ménisque. Toute la dynamique est déterminée par 4 paramètres ajustables, qui sont l’angle d’équilibre  $\theta_{eq}$ , l’amplitude  $h$  et la taille  $d$  des défauts gaussiens et l’espacement  $\lambda$  entre les défauts.

En Figure 5.9, on observe que l'ajustement (trait noir) est bon sur toute la zone de variation logarithmique, avec  $h = 0,037$ ,  $d = 5,4$  nm,  $\lambda = 34,0$  nm et  $\theta_{eq} = 22,23^\circ$ , combinaison pour laquelle l'hypothèse de défauts faibles est vérifiée, ainsi que  $d \ll \lambda$ . En revanche, la transition de dépiégeage est prédite 2 décades de vitesses plus hautes que le régime linéaire observé.

Il est possible que le régime linéaire observé soit effectivement la transition de dépiégeage, mais que notre modèle doive être remis en question. On peut évoquer plusieurs limitations.

1. Nous nous sommes restreint aux défauts faibles pour pouvoir décrire le mouvement de la ligne de contact par une équation de Langevin à une dimension. Mais les 6 décades de vitesses les plus basses sont correctement décrites par notre modèle avec un défaut effectif faible. Ce n'est donc probablement pas cette hypothèse qui est en cause.
2. C'est peut-être la modélisation du coefficient de friction  $\beta$  qui est à revoir. On peut tester cette hypothèse en relaxant le paramètre  $\beta$ , qui devient un paramètre ajustable au lieu d'être déterminé par l'équation (3.13). On l'ajuste à partir du régime asymptotique au-delà du point de dépiégeage, pour lequel la force  $(\cos \theta_{eq} - \cos \theta_\mu)$  varie simplement linéairement avec la vitesse  $Ca$ , avec une pente  $\beta$  identique sur les deux branches. L'ajustement est finalement obtenu avec un coefficient de friction  $\beta$  30 fois plus grand que son estimation par (3.13), tous les autres paramètres étant les mêmes qu'avant sauf  $h = 0,033$ . En Figure 5.9, l'ajustement correspondant (trait bleu) est meilleur car la pente du régime linéaire est la bonne et le point de dépiégeage est situé à-peu-près à la bonne vitesse. Mais l'ajustement est encore loin d'être convaincant, puisqu'il ne passe pas par les points dans la dernière décade de vitesses.
3. Notre modèle est de type champ moyen, puisqu'on décrit la surface par une répartition périodique de défauts effectifs. Par construction, il n'est donc pas adapté pour décrire un phénomène critique de dépiégeage de la ligne de contact sur les défauts de la surface.

**Bilan** – Les monocouches auto-assemblées de silanes sont couramment utilisées pour obtenir une situation de mouillage partiel stable et reproductible, et leur impact sur la dynamique est supposé négligeable. Pourtant, nous avons constaté que la dynamique présente une composante linéaire aux hautes vitesses, dont la nature reste à déterminer.

**Aparté sur le phénomène de glissement** – En réalité, le point de départ de la collaboration avec Joshua D. McGraw était lié à l'interprétation des expériences de démouillage de polystyrène liquide qu'il a réalisé sur des surfaces silanisées identiques [180, 181]. Dans ces expériences, la surface est initialement couverte d'un film mince ( $\sim 100$  nm) de polystyrène solide, qui est rendu liquide par chauffage, puis qui démouille spontanément. Plusieurs sortes de dynamiques sont mesurées [188] :

- le rayon d'un trou de démouillage par microscopie optique,
- le front de démouillage par microscopie à force atomique en ramenant le polystyrène à l'état solide transitoirement,
- la profil des gouttes obtenues à la fin du processus de démouillage.

À chaque fois, la dynamique ne peut pas être interprétée avec une condition hydrodynamique de non-glissement à l'interface solide/liquide, mais il faut au contraire considérer une condition de glissement de Navier. Les valeurs des longueurs de glissement obtenues peuvent être perturbantes, puisqu'elles sont de l'ordre du micromètre, et donc plus grandes que l'épaisseur du film initial ! Plus précisément, les longueurs de glissement dépendent de la nature des silanes, et valent 1500 nm pour le DTS, 160 nm pour l'OTS, et 3000 nm pour le mélange 84% DTS/OTS.

Il était donc intéressant de mesurer la dynamique de l'angle de contact sur les mêmes surfaces, car c'est une autre façon d'accéder à la longueur de glissement, même si la dépendance n'est que logarithmique et qu'il existe des expériences dédiées plus précises [189]. Les mesures réalisées avec le décane, représentées en Figure 5.10, montrent d'une part que  $\theta_\mu(Ca)$  présente une composante linéaire en utilisant le diamètre d'une molécule de décane comme longueur de

coupure microscopique ( $l_\mu = 0,711$  nm). On observe ainsi ce qui peut être assimilé à une surdissipation, comme si il y avait plus de dissipation visqueuse qu'attendu. Or, si la longueur de glissement était effectivement micrométrique, on aurait une déformation visqueuse de l'interface liquide/vapeur dans seulement 3 décades d'échelle d'écoulement, et donc une dissipation visqueuse deux fois plus petite qu'attendu. D'autre part, on n'observe pas d'évolution nette d'un substrat à un autre, alors qu'une variation d'une décade de la longueur de glissement devrait être détectable. Nos observations semblent donc contradictoires avec les résultats des expériences de démouillage.

On peut à juste titre pointer le fait que le liquide de mouillage utilisé n'est pas le même –polystyrène ou décane–. Mais notre dispositif ne nous permet pas en l'état actuel d'utiliser du polystyrène rendu liquide en le chauffant de façon homogène à 110°C. Par ailleurs, nous avons réalisé les mêmes mesures avec du butylbenzène, qui a une structure chimique proche du styrène, et obtenu des comportements similaires au décane.

Les longueurs de glissement issues des techniques de démouillage de film et de la dynamique de l'angle de contact sont donc très différentes. Pourtant, la physique doit être la même ! De manière générale, la dispersion des mesures de longueurs de glissement d'une étude à l'autre atteste de la difficulté de ces expériences, où des artefacts peuvent apparaître à cause de la contamination de la surface par exemple [190]. À la lumière des premières analyses faites avec davantage de types de substrats silanisés, il semble apparaître une corrélation entre la longueur de glissement mesurée dans les expériences de démouillage et l'hystérésis de l'angle de contact. Dans les expériences de démouillage, les processus dissipatifs localisés à la ligne de contact jouent-ils de façon à produire une longueur de glissement géante en apparence ? Il est clair que des efforts doivent être faits afin de rationaliser ces interprétations contradictoires au sein d'un cadre théorique cohérent.





## Chapitre 6

# Bilan et perspectives

[↑ Table des matières](#)

**Méthode d’investigation de la dynamique de mouillage** – Cette thèse a débuté par le développement d’un montage qui permet de mesurer la dynamique de l’angle de contact avec des performances jamais atteintes auparavant. Les variations de l’angle de contact sont mesurées avec une précision record de  $0,01^\circ$  sur une gamme elle aussi record de 7 décades de vitesses, et la méthode permet une évaluation stricte de l’homogénéité et de la stabilité des échantillons. Une telle qualité de mesure de la dynamique de mouillage a été rendue possible par le choix stratégique de mesurer optiquement l’ascension capillaire, par l’usage de platines de précision, par la limitation ou la compensation acharnée des dérives, et par la réalisation de mesures en relatifs.

Combinée avec la méthode numérique d’extraction de l’angle de contact à l’échelle microscopique, ce dispositif expérimental est un outil qui permet de sonder quantitativement les multiples sources de dissipation à l’œuvre à la ligne de contact. Complètement générique à tout type de système de mouillage et en grande partie automatisée, cette méthode d’investigation est désormais pour nous une technique routinière de mesure de la dynamique de l’angle de contact, qui restera opérationnelle au laboratoire.

**Une couche nanométrique de polymères peut piloter toute la dynamique** – En cherchant un système de mouillage produisant une faible hystérésis, nous avons entrepris l’utilisation de pseudo-brosses de PDMS, dont les propriétés de mouillage se sont révélées exceptionnelles. Non seulement, ce système est facile à fabriquer et permet d’avoir une situation de mouillage partiel très stable et homogène. Mais surtout, la dynamique résultante est extrêmement riche, car elle est complètement pilotée par les polymères accrochés à la surface.

D’une part, dans des conditions optimales de choix de longueur de chaînes de polymères et de liquide de mouillage, la pseudo-brosse offre une hystérésis extrêmement faible, qui n’est autre que l’hystérésis la plus petite jamais mesurée :  $< 0,07^\circ$ . Il faut d’ailleurs noter qu’une telle mesure n’a été rendue possible que grâce à la précision de la méthode employée pour mesurer l’angle de contact. Nous avons interprété cette propriété remarquable par la capacité de la pseudo-brosse à se comporter comme un liquide, c’est-à-dire en cachant les défauts de la surface sous-jacente et en présentant une surface lisse à la ligne de contact.

D’autre part, bien que nanométrique la couche de polymères est responsable d’une source additionnelle de dissipation, dont l’amplitude peut dépasser la dissipation visqueuse dans l’écoulement macroscopique de liquide. Nous avons proposé un mécanisme et une loi d’échelle pour cette dissipation, dont l’origine est attribuée à la nature visco-élastique de la nano-couche, et qui est en accord avec les mesures expérimentales. Ce modèle a été développé au sein de notre collaboration avec Hugo Perrin et Bruno Andreotti du PMMH, qui a véritablement été l’un des moteurs de cette thèse. Cette étude ouvre la voie à la nano-rhéologie, c’est-à-dire à l’utilisation de la

singularité de la ligne de contact dynamique sur une couche confinée à l'échelle nanométrique afin de mesurer la dynamique très rapide ( $\sim 100$  ns) des constituants de cette couche.

Certaines améliorations doivent encore être apportées pour rendre ce nano-rhéomètre réellement quantitatif. D'abord du point de vue de la modélisation, il faut aller au delà de la loi d'échelle en calculant le profil exact de la déformation élastique du substrat sous la ligne de contact. Ensuite expérimentalement, une meilleure caractérisation de la structure la pseudo-brosse dans cette situation apporterait sans doute une compréhension plus détaillée de son comportement. Par exemple, l'utilisation *in situ* d'un ellipsomètre à haute résolution latérale pourrait permettre d'observer le degrés de gonflement de la pseudo-brosse à proximité de la ligne de contact. Par ailleurs, il serait utile du point de vue applicatif de généraliser l'étude à des constituants de natures chimiques différentes. Par exemple, on pourrait utiliser des polymères hydrosolubles afin d'obtenir une hystérésis quasiment nulle dans le cas où le liquide de mouillage est l'eau.

**Les défauts nanométriques influent sur l'écoulement à toutes les échelles** – Au cours de cette même collaboration, nous avons proposé un modèle qui décrit de façon unifiée l'hystérésis, l'activation thermique et la dissipation visqueuse. L'écriture d'une équation de Langevin pour le mouvement de la ligne de contact permet de connecter le problème hydrodynamique multi-échelles au piégeage local de la ligne de contact sur les défauts. Cette approche affine la vision phénoménologique de la dynamique de la ligne de contact, en distinguant la dissipation visqueuse à travers toute les échelles de l'écoulement –liée au déplacement moyen de la ligne– qui courbe l'interface de l'angle macroscopique à l'angle microscopique, et la sur-dissipation visqueuse –liée aux fluctuations de la ligne autour de sa position moyenne lorsqu'elle est accrochée par les défauts microscopiques de la surface– qui est la force de friction considérée pour décrire le mouvement activé de la ligne.

Un accord expérimental quantitatif a été obtenu sur l'ensemble de la dynamique, avec les 4 paramètres d'ajustement minimaux qui décrivent la surface solide. En outre, cette modélisation a permis de montrer que les hystérésis habituellement mesurées à l'issue de la relaxation rapide de la ligne de contact ne sont pas forcément reliées à l'hystérésis statique à température nulle, mais plutôt au croisement entre le régime linéaire visqueux et le régime logarithmique d'activation thermique.

Enfin, les défauts sont supposés contribuer de façon complètement corrélée dans ce modèle, conduisant à l'émergence d'une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle pour des défauts faibles. C'est en ce sens le pendant du modèle de Joanny et de Gennes, qui suppose que les défauts agissent de façon indépendantes, ce qui impose qu'ils soient forts pour avoir une hystérésis statique de l'angle de contact non nulle.

Des approches numériques sont nécessaires pour se diriger vers des modélisations plus fidèles des surfaces réelles, en étudiant l'effet des corrélations. La généralisation du modèle au cas des défauts forts est en cours, et devrait permettre de décrire davantage de systèmes. L'étude de la transition de dépiégeage reste un défi tant du point de vue expérimental car il n'est pas clair qu'on puisse l'atteindre en pratique, que du point de vue théorique puisqu'on parle d'un phénomène critique pour lesquels les modèles simples de champ moyen échouent.

**Ajout contrôlé de défauts topographiques à l'échelle nanométrique** – Pour tester quantitativement les différents modèles proposés, il est crucial d'avoir une surface solide complètement caractérisée. C'est pourquoi nous avons fabriqué des surfaces aux défauts topographiques contrôlés en taille, forme et concentration à l'échelle nanométrique, et mesuré systématiquement la dynamique résultant pour différents liquides de mouillage.

Alors que la dimension nanométrique des défauts devait permettre de modifier l'hystérésis et le régime d'activation thermique, toutes les mesures ont montré que les défauts affectent uniquement l'hystérésis. Les différentes estimations des barrières d'énergie associées se sont pourtant révélées suffisamment faibles pour que l'activation thermique soit en principe mesurable.

Nous avons pu mesurer l'hystérésis sur une large gamme de concentration de défauts, et montrer que les défauts se comportent de façon indépendante même à des taux de couverture de 30%. Pour interpréter ce comportement, nous avons proposé un argument d'échelle basé sur la portée de la déformation de la ligne, qu'il faudra évaluer en réalisant des défauts encore plus concentrés.

De façon inédite, nous avons pu varier continûment la forme des défauts, ce qui revient à changer progressivement la barrière d'énergie associée. Les mesures ont pu être interprétées par une loi d'échelle issue du modèle de Joanny et de Gennes.

Mais une telle comparaison expérience/théorie en loi d'échelles n'est pas suffisante, car elle ne permet pas de discriminer les différents modèles. L'effet du changement du liquide de mouillage n'est pas expliqué, et on effleure à peine la question des effets collectifs vis-à-vis du caractère faible ou fort des défauts. Mais la force de nos mesures est que l'on dispose de la caractérisation complète des défauts, c'est donc essentiellement l'analyse des données qu'il faut améliorer afin de comparer quantitativement les résultats avec les différents modèles. Cela nécessitera d'utiliser des méthodes numériques, soit d'intégration exacte des prédictions des modèles à partir de la topographie calibrée des défauts, soit de minimisation d'énergies comme Surface Evolver. En outre, la perspective de mesurer la déformation de la ligne à l'échelle des défauts par AFM ou SEM est très stimulante. Combinée à la caractérisation microscopique de la surface et à la mesure macroscopique de l'hystérésis, cela permettra de pousser les modèles dans leurs retranchements, puisqu'ils devront expliquer de façon quantitative et cohérente l'ensemble des observations effectuées à des échelles différentes.

**Quid des systèmes de mouillage usuels ?** – Cette thèse s'est finalement ouverte vers une exploration d'autres systèmes de mouillage, puisque notre objectif est de comprendre les principes fondamentaux qui régissent la dynamique de mouillage, indépendamment des spécificités attachées à ces systèmes. Et il est stimulant de constater que la plupart des dynamiques mesurées ne sont pas encore comprises !

Nous avons montré que les monocouches auto-assemblées de molécules sont des candidats potentiels pour étudier le cas des défauts forts voire la transition de dépiégeage. Néanmoins, on ne peut pas écarter à ce stade la possibilité que cette classe de substrat soit sujette à une sur-dissipation, dont il faudrait déterminer l'origine.

Tout au long de cette exploration de différents systèmes, nous avons pu mettre en évidence au combien le choix du liquide de mouillage est délicat. D'une part, les liquides simples sont plutôt bien caractérisés et la dissipation visqueuse est minimisée devant les autres sources d'intérêt, mais les effets inertiels et évaporatifs sont susceptibles d'intervenir. À ce titre, l'obtention d'une dynamique expérimentale qui comporte sans équivoque ces effets serait bienvenue. En effet, cela permettrait de les modéliser quantitativement, puis à terme de les incorporer de manière routinière dans la détermination de l'angle de contact microscopique, et ainsi séparer les différents problèmes. D'autre part, avec les liquides polymériques on peut aisément éviter l'inertie et l'évaporation, mais ils semblent enclins à produire de grandes longueurs de glissement. Or, ces longueurs de glissement sont délicates à caractériser, puisque les méthodes expérimentales permettant de les mesurer ne font pas encore consensus.

**Quelques pistes futures** – Utiliser des surfaces solides davantage modèles, c'est-à-dire des solides durs sans molécules ou polymères accrochés, pourrait simplifier la compréhension de la physique de l'angle de contact. La difficulté est de produire néanmoins une situation de mouillage partiel, et donc d'utiliser des constituants solides et liquides de "hautes énergies" [3]. En effet, se posent immédiatement les problèmes de contamination. Manipuler des systèmes cryogéniques est lourd, surtout si on veut réaliser des études systématiques [34, 35, 44, 45, 100, 101]. L'utilisation de métaux liquides pourrait être une voie à suivre, mais il faudrait au préalable s'attaquer aux problèmes d'oxydation voire de toxicité, avec le risque de compliquer *a priori* la situation en ouvrant la porte de l'électromouillage [60, 105, 106]. Une alternative prometteuse serait de

remplacer la phase vapeur par un autre liquide non miscible [107]. Notre dispositif expérimental resterait opérationnel, et il faudrait prendre en compte la viscosité de la phase supérieure pour calculer quantitativement la contribution visqueuse à la dissipation.

Durant cette thèse nous nous sommes focalisés sur la dynamique moyenne de la ligne de contact. En réalité, les fluctuations spatio-temporelles de la ligne sont également porteuses d'informations concernant les mécanismes à l'œuvre. Une telle étude peut passer par la mesure des fluctuations du niveau moyen de la ligne lorsqu'elle balaie l'échantillon [95, 104], ou par la caractérisation de la rugosité de ligne et des phénomènes d'avalanches lors du dépiégeage de la ligne [35, 74, 100, 101, 102, 103]. Un défi serait d'être capable d'observer directement les fluctuations thermiques de la ligne de contact, pour mesurer la statistique de dépiégeage sur un défaut unique, et ainsi mettre en évidence directement et pour la première fois le processus d'activation thermique. L'échelle de fluctuation thermique de l'interface est typiquement  $\sqrt{\frac{k_B T}{\gamma}}$ , qui est de l'ordre de 0,5 nm pour un liquide standard à température ambiante, à la limite de résolution des méthodes d'imagerie actuelles. L'idéal serait donc d'augmenter l'amplitude de ces fluctuations. Augmenter la température ne semble pas être une bonne piste car il faudrait chauffer à typiquement 700°C avant d'avoir des fluctuations à peine nanométriques. En revanche, utiliser des fluides complexes semble une voie possible. Par exemple, la démixtion de mélanges colloïdes/polymères à température ambiante permet d'atteindre une tension de surface de l'ordre de  $10^{-7}$  N/m, soit des fluctuations thermiques de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$ , accessibles optiquement [191].

# Annexes

[↑ Table des matières](#)

## A Photographies supplémentaires du dispositif expérimental

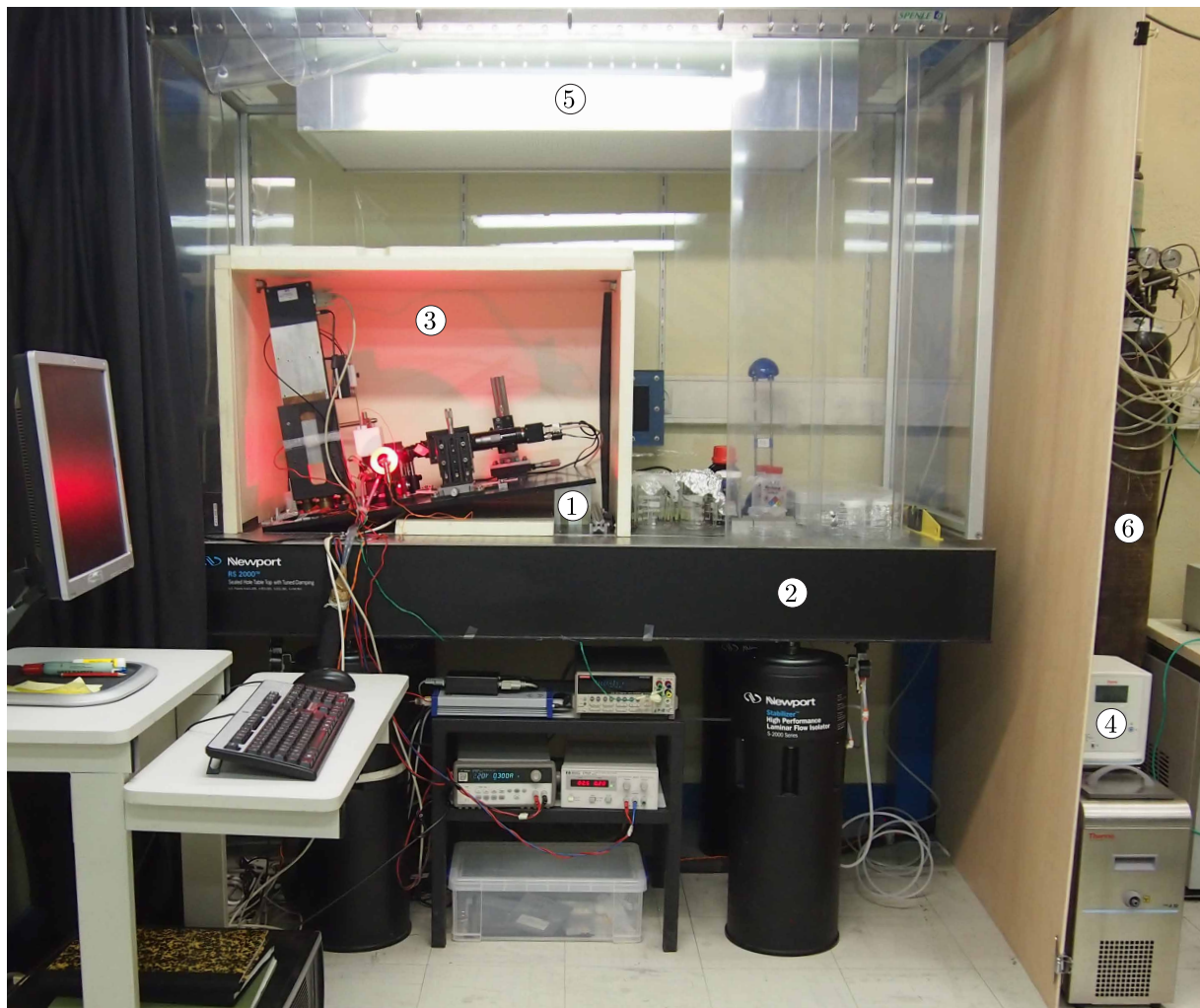


FIGURE A1 – Photographie de l'ensemble du dispositif expérimental. La cuve, l'optique et les platines de translation sont fixées sur une plaque inclinée (1), posée sur une table optique dotée d'une stabilisation active (2), et couverte d'une boîte en polystyrène extrudé (3), pour limiter les dérives thermiques, en plus de la régulation thermique de la cellule par un bain externe (4). Une hotte à flux laminaire suspendue, mise en route en dehors des prises de mesures, limite la présence de poussières (5) et une bouteille d'azote permet de nettoyer et sécher les échantillons (6).



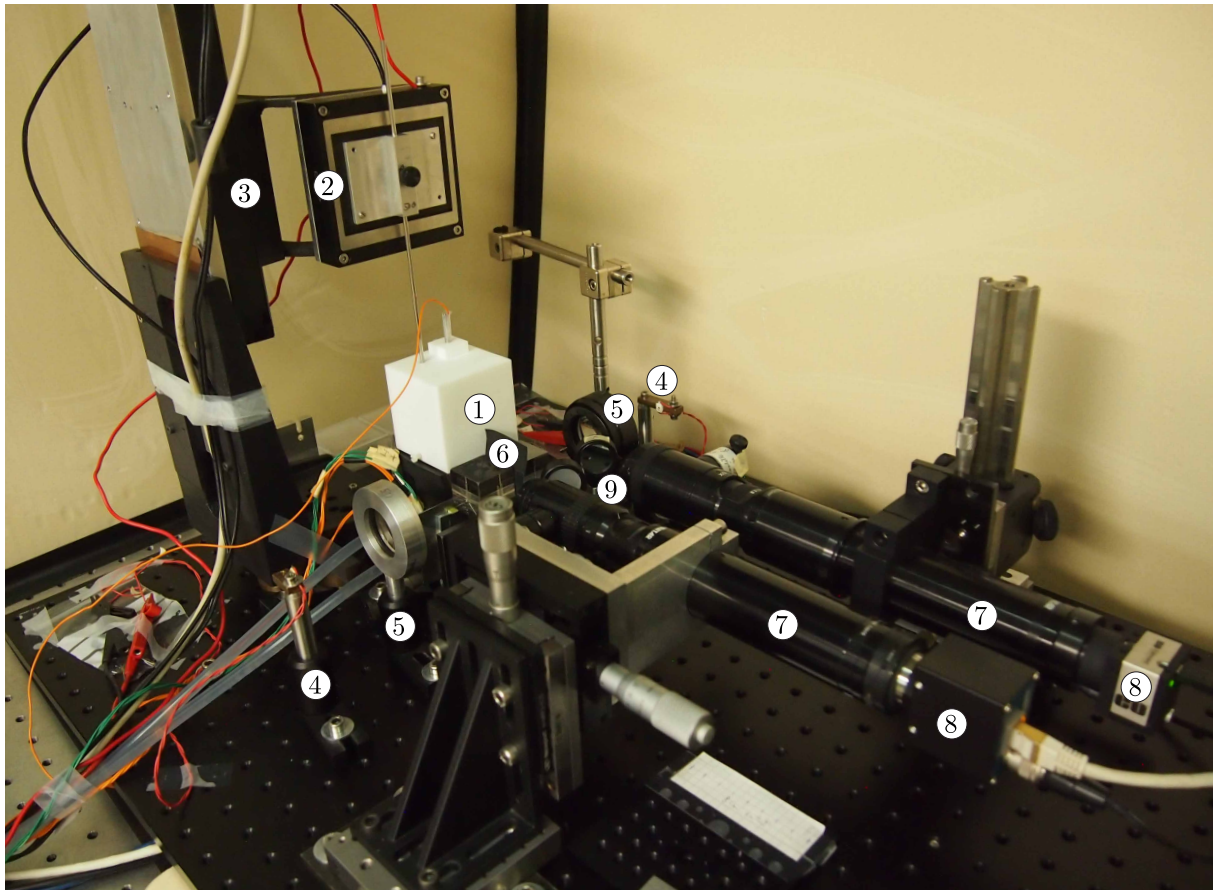


FIGURE A2 – Photographie des éléments du dispositif expérimental qui sont fixés sur la plaque inclinée, et enfermés dans la boîte en polystyrène extrudé. On peut voir le couvercle de la cuve (1), sur lequel est fixée la pointe reliée à la terre par le fil orange, et d'où sort la tige supportant l'échantillon pour rejoindre les platines piézoélectrique (2) et à courant continu (3), ainsi que les deux ensembles diode électroluminescente (4) / lentille convergente (5) / cube séparateur (6) / objectif zoom (7) / caméra (8). Deux miroirs présents sur le chemin optique de la caméra de droite permettent de concilier l'encombrement des objectifs avec la taille réduite de la cuve (9). Des platines de translation manuelle permettent de déplacer les caméras dans les trois directions de l'espace afin de peaufiner la zone d'observation et la mise au point, et une platine de translation verticale sous la cuve permet de régler sa hauteur sans toucher à l'optique (non visible).

## B Données physico-chimiques

Les huiles silicones ont été fournies par Gelest, Inc. sous les nomenclatures DMS-T pour les PDMS et FMS-121 pour le FMS (sauf la V100 de chez Rhodorsil utilisée dans le chapitre 3), les solvants par Sigma-Aldrich, sauf l'eau Milli-Q qui a été déionisée au laboratoire.

Liquide	$M$ (g/mol)	$\rho$ ( $10^3$ kg/m <sup>3</sup> )	$\gamma$ (mN/m)	$\eta$ (mPa.s)	$L_c$ (mm)	$l_\mu$ (nm)
décane	142,286 <sup>(1)</sup>	0,7300 <sup>(3)</sup>	23,83 <sup>(6)</sup>	0,92 <sup>(3)</sup>	1,82 <sup>(8)</sup>	0,711 <sup>(9)</sup>
dodécane	170,340 <sup>(1)</sup>	0,7487 <sup>(3)</sup>	25,35 <sup>(6)</sup>	1,516 <sup>(4)</sup>	1,86 <sup>(8)</sup>	0,723 <sup>(10)</sup>
tétradécane	198,394 <sup>(1)</sup>	0,7628 <sup>(3)</sup>	26,56 <sup>(6)</sup>	2,18 <sup>(3)</sup>	1,88 <sup>(8)</sup>	0,756 <sup>(10)</sup>
hexadécane	226,448 <sup>(1)</sup>	0,7733 <sup>(3)</sup>	27,47 <sup>(6)</sup>	3,34 <sup>(3)</sup>	1,90 <sup>(8)</sup>	0,786 <sup>(10)</sup>
eau	18,015 <sup>(1)</sup>	0,99821 <sup>(4)</sup>	72,88 <sup>(6)</sup>	1,0016 <sup>(4)</sup>	2,73 <sup>(8)</sup>	0,343 <sup>(9)</sup>
Gelest V1	237 <sup>(2)</sup>	0,818 <sup>(2)</sup>	17,4 <sup>(2)</sup>	0,818 <sup>(2)</sup>	1,47 <sup>(8)</sup>	0,784 <sup>(10)</sup>
Rhodorsil V100		0,966 <sup>(5)</sup>	19,7 <sup>(5)</sup>	116 <sup>(7)</sup>	1,44 <sup>(8)</sup>	3,6 <sup>(11)</sup>
Gelest FMS	943 <sup>(2)</sup>	1,24 <sup>(2)</sup>	23,7 <sup>(2)</sup>	194 <sup>(2)</sup>	1,40 <sup>(8)</sup>	1,1 <sup>(10)</sup>

TABLE A1 – Valeurs des paramètres des liquides de mouillage utilisés, pour une température proche de 20°C.

- (1) Valeur calculée d'après [133].
- (2) Valeur fabricant.
- (3) Valeur à 20° d'après [192].
- (4) Valeur à 20° d'après [133].
- (5) Valeur mesurée à 22°\*.
- (6) Valeur à 20° d'après [193].
- (7) Valeur mesurée à 20°\*.
- (8) Valeur calculée par la formule  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ .
- (9) Diamètre moléculaire d'après [194].
- (10) Diamètre moléculaire calculé par la formule  $l_\mu = \left(\frac{M}{\rho N_A}\right)^{1/3}$ , où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.
- (11) Valeur estimée à partir du rayon gaussien  $l_\mu = b\sqrt{N}$ , où  $b$  est la longueur de Kuhn (taille effective d'un monomère) valant 0,46 nm pour le PDMS, et  $N \simeq 150$  le nombre de monomères. Valeur ensuite affinée avec la mesure de dynamique de mouillage du chapitre 3, de façon à ce que la branche d'avancée  $\cos \theta_\mu(\text{Ca})$  suive une loi d'Arrhénius sur toute la plage de vitesse.

\* Les masses volumiques  $\rho$  ont été mesurées par pycnométrie, les tensions de surface liquide/vapeur  $\gamma$  par tensiométrie à anneau (Krüss K100), et les viscosités dynamiques  $\eta$  par rhéométrie (Anton Paar MCR 501).



## C Ascension capillaire statique en géométrie oblique

Dans cette annexe, sont présentées les étapes de calcul de l'ascension capillaire statique, dans le cas d'une surface plane infinie plongée de façon oblique dans un bain infini (situation schématisée en Figure A3).

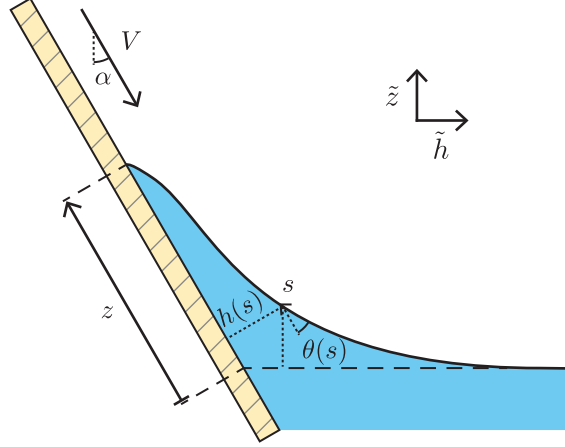


FIGURE A3 – Représentation schématique du ménisque vu de profil.

**Mise en équation.** – La forme du ménisque statique résulte d'un équilibre entre la capillarité (qui tend à diminuer l'interface liquide/vapeur) et la gravité (qui tend à baisser le centre de masse du liquide). Sa dimension caractéristique est donc donnée par la longueur capillaire  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ , où  $\gamma$  est la tension de surface liquide/vapeur,  $\rho$  la masse volumique du liquide, et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Par simplicité on se place dans le repère  $\{O; \tilde{h}; \tilde{z}\}$ , et on considère donc l'énergie libre suivante :

$$\begin{aligned} F &= \int_0^{+\infty} \gamma L \sqrt{1 + \left(\frac{d\tilde{z}}{d\tilde{h}}\right)^2} d\tilde{h} + \int_0^{+\infty} \rho g \frac{\tilde{z}(\tilde{h})}{2} L \tilde{z}(\tilde{h}) d\tilde{h} \\ &= \gamma L \int_0^{+\infty} \left[ \sqrt{1 + \dot{\tilde{z}}^2(\tilde{h})} + \frac{1}{2} \left( \frac{\tilde{z}(\tilde{h})}{L_c} \right)^2 \right] d\tilde{h} , \end{aligned} \quad (6.1)$$

où  $L$  est la longueur de la ligne de contact (direction normale au plan de la figure).

**Résolution.** – On minimise cette fonctionnelle en écrivant l'équation d'Euler-Lagrange, qui fournit une équation différentielle pour  $\tilde{z}(\tilde{h})$  :

$$\tilde{z}(\tilde{h}) = L_c^2 \frac{\ddot{\tilde{z}}(\tilde{h})}{\left(1 + \dot{\tilde{z}}^2(\tilde{h})\right)^{3/2}} . \quad (6.2)$$

En multipliant l'équation par  $\dot{\tilde{z}}$  on peut intégrer :

$$\frac{1}{2} \dot{\tilde{z}}^2(\tilde{h}) = L_c^2 \left( 1 - \sqrt{\frac{1}{1 + \dot{\tilde{z}}^2(\tilde{h})}} \right) . \quad (6.3)$$

où la constante d'intégration est déterminée par la condition asymptotique au bain  $\tilde{z}(\tilde{h})$ ,  $\dot{\tilde{z}}(\tilde{h}) \rightarrow 0$  quand  $\tilde{h} \rightarrow \infty$ .

L'angle de l'interface, mesuré par rapport à la verticale, est déterminé par la condition géométrique :

$$\tan \tilde{\theta}(x) = -\frac{d\tilde{h}}{d\tilde{z}} . \quad (6.4)$$

et on reconnaît donc  $\sqrt{\frac{1}{(1+\tilde{z}^2(\tilde{h}))}} = |\sin \tilde{\theta}(\tilde{h})|$ , d'où :

$$\tilde{z}(\tilde{h}) = \pm L_c \sqrt{2 \left(1 - |\sin \tilde{\theta}|\right)} . \quad (6.5)$$

À la ligne de contact en  $\tilde{h} = 0$ , l'angle entre l'interface liquide/vapeur et la verticale est simplement  $\tilde{\theta} = \alpha + \theta_M$ , et l'ascension capillaire considérée est celle projetée sur la surface solide  $z = \tilde{z} / \cos \alpha$ , d'où finalement :

$$z = \pm L_c \frac{\sqrt{2(1 - |\sin(\alpha + \theta_M)|)}}{\cos \alpha} . \quad (6.6)$$

**Relation réciproque  $\theta_M(z)$ .** – Quand on mesure un angle de contact  $\theta_M$  aigu, on observe le ménisque à travers la phase vapeur ( $0 < \alpha << \pi/2$ ), et on a :

$$\theta_M = \begin{cases} -\alpha + \arcsin \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{z \cos \alpha}{L_c} \right)^2 \right] & \text{pour } \theta_M \in [0 ; \pi/2 - \alpha] \\ -\alpha + \pi - \arcsin \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{z \cos \alpha}{L_c} \right)^2 \right] & \text{pour } \theta_M \in [\pi/2 - \alpha ; \pi/2] \end{cases} \Leftrightarrow z \in \begin{cases} [0 ; z_c = +L_c \frac{\sqrt{2(1-\sin \alpha)}}{\cos \alpha}] \\ [-L_c \frac{\sqrt{2(1-\cos \alpha)}}{\cos \alpha} ; 0] \end{cases} \quad (6.7)$$

Si l'angle de contact  $\theta_M$  est obtus, on observe le ménisque à travers la phase liquide ( $-\pi/2 << \alpha < 0$ ), et on a :

$$\theta_M = \begin{cases} -\alpha + \arcsin \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{z \cos \alpha}{L_c} \right)^2 \right] & \text{pour } \theta_M \in [\pi/2 ; \pi/2 - \alpha] \\ -\alpha + \pi - \arcsin \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{z \cos \alpha}{L_c} \right)^2 \right] & \text{pour } \theta_M \in [\pi/2 - \alpha ; \pi] \end{cases} \Leftrightarrow z \in \begin{cases} [0 ; +L_c \frac{\sqrt{2(1-\cos \alpha)}}{\cos \alpha}] \\ [-L_c \frac{\sqrt{2(1+\sin \alpha)}}{\cos \alpha} ; 0] \end{cases} . \quad (6.8)$$

## D Lubrification étendue en géométrie oblique

Dans cette partie, on établit les équations de lubrification étendue en géométrie oblique (situation schématisée en Figure A3), puis on calcule les solutions asymptotiques utiles à la résolution numérique exacte. On considère pour cela que la plaque est mue à une vitesse constante  $V$  par rapport au bain, et que le profil de l'interface liquide/vapeur est stationnaire. L'ensemble des hypothèses du calcul sont énumérées dans la partie 1.4.

**Mise en équation.** – On repère une particule de fluide par les coordonnées  $H$  (valant  $h$  à l'interface liquide/vapeur) et  $Z$  (valant  $z$  à la ligne de contact), et on écrit les équations de lubrification :

$$\begin{cases} 0 &= -\frac{\partial P}{\partial H} - \rho g \sin \alpha \\ 0 &= -\frac{\partial P}{\partial Z} - \rho g \cos \alpha - \eta \frac{\partial^2 v_Z}{\partial H^2} \end{cases} . \quad (6.9)$$

où  $v_Z$  est la vitesse de la particule de fluide tangentielle à la surface (comptée positivement vers le bas).

On intègre la première équation, la loi de Laplace servant de condition limite à l'interface ( $H = h$ ) pour déterminer la constante d'intégration :

$$P(H, Z) = \rho g \sin \alpha (h - H) + P_0 - \gamma \kappa(Z) , \quad (6.10)$$

où  $\kappa$  est la courbure de l'interface.

On injecte ce champ de pression dans la deuxième équation de lubrification :

$$\eta \frac{\partial^2 v_Z}{\partial H^2} = -\rho g \sin \alpha \frac{\partial h}{\partial Z} + \gamma \frac{\partial \kappa}{\partial Z} - \rho g \cos \alpha . \quad (6.11)$$

Le terme de droite est indépendant de  $H$ , donc on intègre facilement, en utilisant la condition limite de cisaillement nul à l'interface liquide/vapeur :

$$\left. \frac{\partial v_Z}{\partial H} \right|_{H=h} = 0 , \quad (6.12)$$

et la condition limite de glissement de Navier à la surface du solide :

$$\left. \frac{\partial v_Z}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{v_Z(H=0) - V}{l_\mu} , \quad (6.13)$$

où  $l_\mu$  est la longueur de glissement. On obtient un profil de Poiseuille :

$$v_Z(H, Z) = V + \frac{1}{\eta} \left( -\rho g \sin \alpha \frac{\partial h}{\partial Z} + \gamma \frac{\partial \kappa}{\partial Z} - \rho g \cos \alpha \right) \left( \frac{H^2}{2} - hH - l_\mu h \right) , \quad (6.14)$$

En régime stationnaire, le flux linéique à travers toute section droite  $\{h; Z\}$  est nul :

$$\int_0^h v_Z(h) dh = 0 , \quad (6.15)$$

ce qui conduit finalement à l'équation sur l'interface :

$$\frac{\partial \kappa}{\partial Z} = \frac{\sin \alpha}{L_c^2} \frac{\partial h}{\partial Z} + \frac{\cos \alpha}{L_c^2} + \frac{3 \text{ Ca}}{h(h + 3l_\mu)} , \quad (6.16)$$

avec  $\text{Ca} = \frac{\eta V}{\gamma}$ . On peut ré-écrire l'équation en utilisant la coordonnée curviligne  $s$ , qui vérifie les relations géométriques suivantes :

$$\sin \theta = -\frac{dh}{ds} ; \quad \cos \theta = \frac{dZ}{ds} ; \quad \kappa = -\frac{d\theta}{ds} ; \quad (6.17)$$

et on obtient :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = -\frac{\cos(\alpha + \theta)}{L_c^2} - \frac{3 \cos \theta \text{ Ca}}{h(h + 3l_\mu)} . \quad (6.18)$$

Le développement de la lubrification étendue aux pentes arbitraires (petites courbures) revient à multiplier le terme visqueux par le facteur géométrique  $\frac{2 \tan \theta \sin^2 \theta}{3(\theta - \sin \theta \cos \theta)}$  [50] :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = -\frac{\cos(\alpha + \theta)}{L_c^2} - \frac{2 \sin^3 \theta \text{ Ca}}{(\theta - \sin \theta \cos \theta) h(h + 3l_\mu)} . \quad (6.19)$$

Enfin, pour la résolution numérique, on va plutôt considérer cette équation avec  $l_\mu = 0$ , et couper l'intégration à l'échelle  $l_\mu$ . On obtient finalement un système de deux équations différentielles couplées pour l'épaisseur  $h(s)$  et l'angle  $\theta(s)$  de l'interface :

$$\begin{cases} \frac{dh}{ds} &= -\sin \theta \\ \frac{d^2\theta}{ds^2} &= -\frac{\cos(\alpha + \theta)}{L_c^2} - \frac{2 \sin^3 \theta \text{ Ca}}{(\theta - \sin \theta \cos \theta) h^2} \end{cases} . \quad (6.20)$$

**Solution asymptotique au niveau du bain.** – Loin de la ligne de contact ( $s \rightarrow -\infty$ ), le ménisque se connecte asymptotiquement à un bain, et on a  $\theta \rightarrow \pi/2 - \alpha$  et  $h \rightarrow -s \cos \alpha$  quand  $\text{Ca} \rightarrow 0$ .

On écrit  $\theta \simeq \pi/2 - \alpha - \epsilon$ ,  $\epsilon > 0$  et on développe le système d'équations (6.20) au premier ordre en  $\epsilon$  et en  $\text{Ca}$  :

$$\begin{cases} \frac{dh}{ds} &\simeq -\cos \alpha + \sin \alpha \epsilon \\ \frac{d^2\epsilon}{ds^2} &\simeq \frac{\epsilon}{L_c^2} + \frac{2 \cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha) s^2} \end{cases} . \quad (6.21)$$

La deuxième équation différentielle asymptotique admet pour solution asymptotique :

$$\epsilon \simeq -A \exp(s/L_c) - \frac{2 \cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha) (s/L_c)^2} , \quad (6.22)$$

où  $A$  est une constante d'intégration à déterminer. Finalement on obtient comme solution asymptotique au niveau du bain :

$$\begin{cases} h &\simeq L_c \left[ -(s/L_c) \cos \alpha - \sin \alpha A \exp(s/L_c) + \frac{2 \sin \alpha \cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha) (s/L_c)} \right] \\ \theta &\simeq \frac{\pi}{2} - \alpha + A \exp(s/L_c) + \frac{2 \cos \alpha \text{ Ca}}{(\pi/2 - \alpha - \sin \alpha \cos \alpha) (s/L_c)^2} \end{cases} \text{ quand } s \rightarrow -\infty . \quad (6.23)$$

**Solution asymptotique pour un film liquide.** – Dans cette section, le ménisque dynamique n'est pas connecté asymptotiquement à un bain, mais à un film d'épaisseur constante. Dans cette limite, les solutions asymptotiques sont les mêmes que pour les équations de lubrification simple.

Loin de la ligne de contact ( $s \rightarrow -\infty$ ), le système d'équations (6.20) admet comme solution d'équilibre  $\theta \rightarrow 0$  et  $h \rightarrow h^* = L_c \sqrt{\frac{-3 \text{ Ca}^*}{\cos \alpha}}$ . Il y a donc une relation univoque entre l'épaisseur  $h^*$  du film liquide tiré et la vitesse de tirage  $\text{Ca}^*$ .

Ensuite, on écrit  $h = h^*(1 - \epsilon)$ ,  $\epsilon > 0$  et on développe le système d'équations (6.20) à l'ordre 1 en  $\theta$  et en  $\epsilon$ . La première équation donne :

$$h^* \frac{d\epsilon}{ds} \simeq \theta , \quad (6.24)$$

qu'on injecte dans la deuxième équation :

$$\frac{d^3 \epsilon}{ds^3} \simeq \frac{\sin \alpha}{L_c^2} \frac{d\epsilon}{ds} - \frac{2 \cos^{3/2} \alpha}{(-3 \text{Ca}^*)^{1/2} L_c^3} \epsilon. \quad (6.25)$$

Cette équation différentielle admet comme solution non oscillante :

$$\epsilon = B \exp(qs) \quad \text{avec} \quad q = \frac{1}{L_c} \frac{\sin \alpha + \left( \sqrt{\frac{9 \cos^3 \alpha}{-\text{Ca}^*} - \sin^3 \alpha} - \frac{3 \cos^{3/2} \alpha}{\sqrt{-\text{Ca}^*}} \right)^{2/3}}{\sqrt{3} \left( \sqrt{\frac{9 \cos^3 \alpha}{-\text{Ca}^*} - \sin^3 \alpha} - \frac{3 \cos^{3/2} \alpha}{\sqrt{-\text{Ca}^*}} \right)^{1/3}}, \quad (6.26)$$

et  $B$  est une constante d'intégration positive. Finalement on obtient comme solution asymptotique au niveau du film :

$$\begin{cases} h & \simeq h^* [1 - B \exp(qs)] \\ \theta & \simeq h^* q B \exp(qs) \end{cases} \quad \text{quand } s \rightarrow -\infty. \quad (6.27)$$

## E Dissipation visqueuse : influence de l'angle d'équilibre

Afin d'étudier l'influence de l'angle d'équilibre sur l'amplitude de la dissipation visqueuse, les équations de lubrification étendue (1.3) ont été résolues numériquement. Par rapport à l'analyse de données expérimentales (partie 1.4), où on déduit  $\theta_\mu(\text{Ca})$  à partir de  $z(\text{Ca})$ , ici on effectue le procédé réciproque. On suppose que l'angle microscopique est égal à un angle d'équilibre constant, puis pour chacune des valeurs de  $\text{Ca}$  balayées, on trouve l'unique ménisque dynamique correspondant à cet angle microscopique. On obtient ainsi la dynamique  $z(\text{Ca})$ , ou de façon équivalente  $\theta_M(\text{Ca})$  (via l'équation (1.2)), dans le cas où la seule source de dissipation est d'origine visqueuse.

Ici l'inclinaison est nulle ( $\alpha = 0^\circ$ ), l'échelle microscopique est égale à celle de l'eau ( $\frac{l_M}{l_\mu} = 1,26 \cdot 10^{-7}$ ), on explore la dynamique pour  $|\text{Ca}| < 0,01$  (car le développement de la lubrification étendue suppose que  $\text{Ca}^{1/2} \ll 1$  [50]), en balayant les valeurs d'angle d'équilibre :  $\theta_{\text{eq}} \in \{15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 75 ; 90 ; 105 ; 120 ; 135 ; 150 ; 165\}$ . Il faut noter que pour les angles les plus grands, l'approche est probablement irréaliste, car dans ce cas où la phase gazeuse est fortement cisailée, on s'attend à des longueurs de glissement plus grandes [88, 89], et à devoir prendre en compte la viscosité du gaz [13, 78, 169, 195].

Le faisceau de courbes  $\cos \theta_M(\text{Ca})$  est tracé en Figure A4a. Dans cette représentation force-vitesse, l'amplitude de la dissipation visqueuse est caractérisée par le coefficient de friction  $\frac{d \cos \theta_M}{d \text{Ca}}$ . On observe que la dissipation visqueuse est d'autant plus importante que l'angle d'équilibre est petit (cisaillement croissant).

Si, comme dans le chapitre 2, on utilise la représentation  $\theta_M(\text{Ca})$  (Figure A4b), on observe aussi que  $\frac{d \theta_M}{d \text{Ca}}$  augmente continûment quand l'angle d'équilibre diminue. Ceci explique pourquoi la contribution visqueuse retranchée pour les systèmes {PDMS ( $N = 126$  ou  $9$ ) ; alcane} n'est pas la même selon l'angle d'équilibre (Figure 2.9 de la partie 2.5).

En revanche, si on utilise la représentation  $(\theta_M^3 - \theta_{\text{eq}}^3)(\text{Ca})$  (Figure A5a), l'ensemble des courbes se superposent approximativement sur une courbe maîtresse linéaire de pente  $135,0 \pm 13,5$ . Cela correspond en fait à l'équation de Cox-Voïnov [13, 14, 15] :

$$\theta_M^3 = \theta_\mu^3 + 9 \ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) \text{Ca} , \quad (6.28)$$

qui est une solution par raccordement asymptotique des équations de lubrification étendue (1.3). La pente issue du calcul numérique exact correspond à un facteur  $\ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) = 15,0 \pm 1,5$ , compatible avec la valeur attendue pour la longueur de coupure choisie :  $\ln \left( \frac{l_M}{l_\mu} \right) = \ln \left( \frac{1}{1,26 \cdot 10^{-7}} \right) = 15,9$ .

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.6, l'approximation de courbure faible est très bien vérifiée sur la plupart des échelles d'observation de l'interface. Grâce aux dynamiques qui ont été générées, on peut évaluer la validité de cette approximation en fonction de l'angle de contact d'équilibre. Pour cela, on a relevé pour chaque point  $\theta_M(\text{Ca})$  le maximum  $|h \cdot \kappa|_{\text{max}}$  de la courbure adimensionnée le long de l'interface. En Figure A5b est représentée cette courbure maximale  $|h \cdot \kappa|_{\text{max}}$  en fonction de l'angle de contact macroscopique  $\theta_M$ . Les courbes présentent toutes un minimum, et ces minima coïncident à peu près en  $\theta_M = 90^\circ$  : l'approximation de courbure faible est meilleure lorsque l'interface liquide/vapeur est horizontale à l'échelle macroscopique ( $\theta_M$  proche de  $90^\circ$ ), ce qui est très différent du domaine de validité de la lubrification habituelle ( $\theta_M$  proche de  $0^\circ$ ).

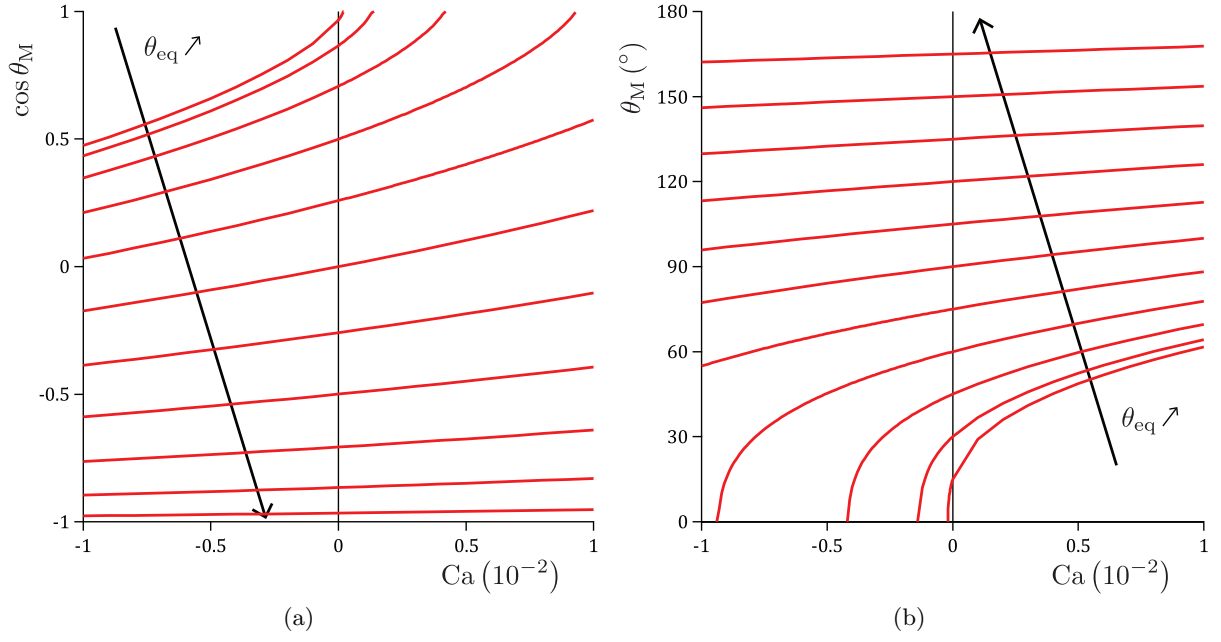


FIGURE A4 – Dynamiques de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$ , pour différents angles microscopiques constants  $\theta_\mu = \theta_{eq} \in \{15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 75 ; 90 ; 105 ; 120 ; 135 ; 150 ; 165\}$ , en représentations (a) force-vitesse et (b) angle-vitesse.

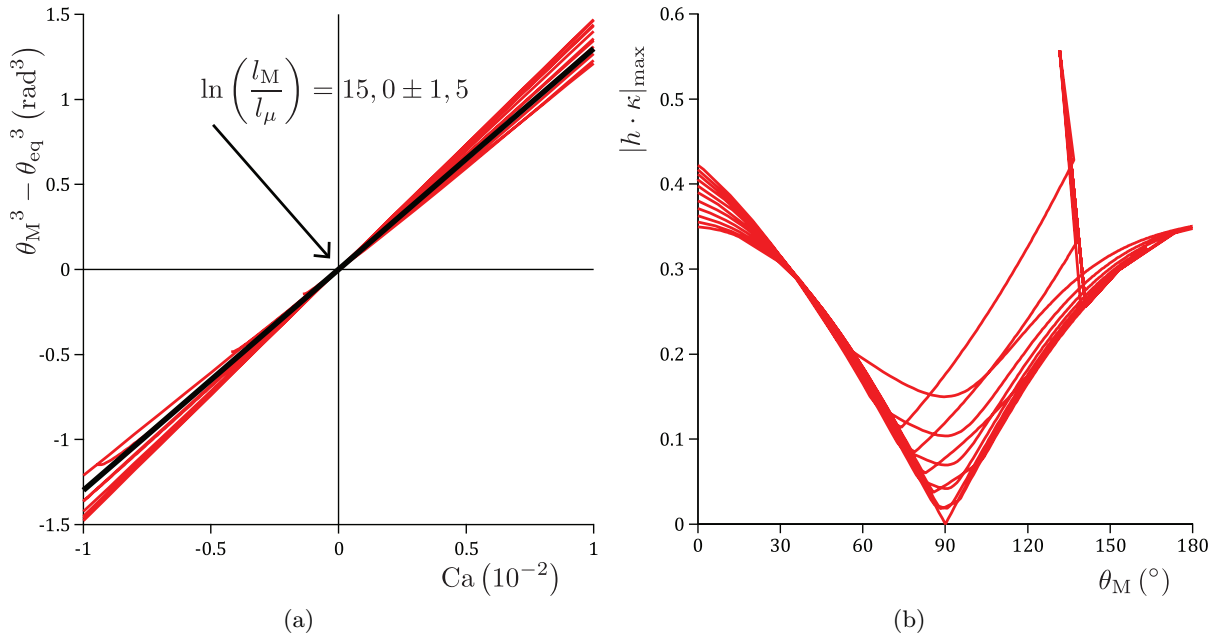


FIGURE A5 – (a) Dynamiques de l’angle de contact macroscopique  $\theta_M$ , pour différents angles microscopiques constants  $\theta_\mu = \theta_{eq} \in \{15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 75 ; 90 ; 105 ; 120 ; 135 ; 150 ; 165\}$ , en “représentation Cox-Voinov”. (b) Courbure maximale le long des ménisques correspondant, en fonction de l’angle de contact macroscopique.



## F Reproduction des articles

### F.1 Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales (*Phys. Rev. Lett.*) [1]

PRL 116, 184502 (2016)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending  
6 MAY 2016

#### Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales

Hugo Perrin,<sup>1</sup> Romain Lhermerout,<sup>2</sup> Kristina Davitt,<sup>2</sup> Etienne Rolley,<sup>2</sup> and Bruno Andreotti<sup>1</sup><sup>1</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI -CNRS,  
Université Paris-Diderot, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*<sup>2</sup>*Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, UPMC Université Paris 06,  
Université Paris Diderot, CNRS, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France*

(Received 15 November 2015; revised manuscript received 19 February 2016; published 2 May 2016)

The contact angle of a liquid drop moving on a real solid surface depends on the speed and direction of motion of the three-phase contact line. Many experiments have demonstrated that pinning on surface defects, thermal activation and viscous dissipation impact contact line dynamics, but so far, efforts have failed to disentangle the role of each of these dissipation channels. Here, we propose a unifying multiscale approach that provides a single quantitative framework. We use this approach to successfully account for the dynamics measured in a classic dip-coating experiment performed over an unprecedentedly wide range of velocity. We show that the full contact line dynamics up to the liquid film entrainment threshold can be parametrized by the size, amplitude and density of nanometer-scale defects. This leads us to reinterpret the contact angle hysteresis as a dynamical crossover rather than a depinning transition.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.184502

When a liquid drop spreads on a solid surface, shear flow in the meniscus creates viscous dissipation that causes the apparent contact angle  $\theta_M$  at the macroscopic scale to shift from its static value  $\theta_Y$  [1]. Because of the divergence of the viscous shear stress at the contact line, each decade of length scale down to the molecular size contributes equally to this dissipation. This problem has been thoroughly studied and its understanding has now reached a consensual agreement [2,3]. Integrating the meniscus profile from the molecular scale, where the microscopic contact angle  $\theta_\mu$  is assumed to be at equilibrium, up to the macroscopic boundary condition—which can be a reservoir, a drop, or a channel—provides a relation between  $\theta_M$  and the capillary number  $\text{Ca} \equiv \eta U / \gamma$ , which is the contact line velocity  $U$  normalized by the liquid-vapor surface tension  $\gamma$  and the liquid viscosity  $\eta$  [4,5]. This purely hydrodynamic approach fails to account for the logarithmic time relaxation of the contact angle frequently observed at low velocity [6–9]. In a seminal paper by Blake [10], it was first suggested that even the molecular discreteness of a solid could generate a rugged energy landscape [11] and cause the contact line dynamics to be thermally activated. Kramers theory predicts that thermal activation yields a relation between the contact line velocity and the microscopic contact angle  $\theta_\mu$  of the form

$$|\text{Ca}| \propto \exp \left[ \frac{\gamma \ell^2 |\cos \theta_\mu - \cos \theta_Y|}{k_B T} \right], \quad (1)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  the temperature, and  $\ell$  a characteristic length of activation [12]. Direct experimental evidence of this temperature-dependent activation over nanoscale defects present on the solid surface was

obtained by [6]. It has also been proposed that the pinning and depinning events at work in the activated motion of the contact line could also be responsible for the contact angle hysteresis [13–15].

Contact angle dynamics is, thus, a demanding multiscale problem. Despite several attempts [8,9,16,17], this phenomenon is lacking a unifying picture capable of accounting for both viscous dissipation (acting at all scales) and activated dynamics (acting at the nanometer scale). Furthermore, thermal activation has neither been rigorously related to the defects of the solid surface, nor to the wetting hysteresis.

Here, we propose a unified description that combines a hydrodynamic description of the liquid flow at large scales and a Langevin description of the contact line motion at the nanoscale. We have studied the classic dip-coating geometry both theoretically and experimentally [9,18–23], where an apparently flat plate is pulled out of or dipped into a liquid bath at a fixed velocity. As shown by the fit in Fig. 1(a), our multiscale approach accounts for the entire range of dynamics. We are able to achieve a quantitative description over five decades in  $\text{Ca}$  up to the film entrainment threshold [18,20–24] by adjusting the mean characteristics of the nanoscale defects (density, amplitude, and spacing) that are inevitably present on the plate. Finally, we show that the contact angle hysteresis, which is usually thought to be related to the critical mechanical force needed to unpin the contact line from the defects [25], is, instead, related to a crossover between a low-velocity activated regime and a high-velocity viscous regime.

**Framework.**—We consider a plate covered with nanoscale heterogeneities that is withdrawn vertically and at constant velocity  $U$  from a liquid bath. Because of transient

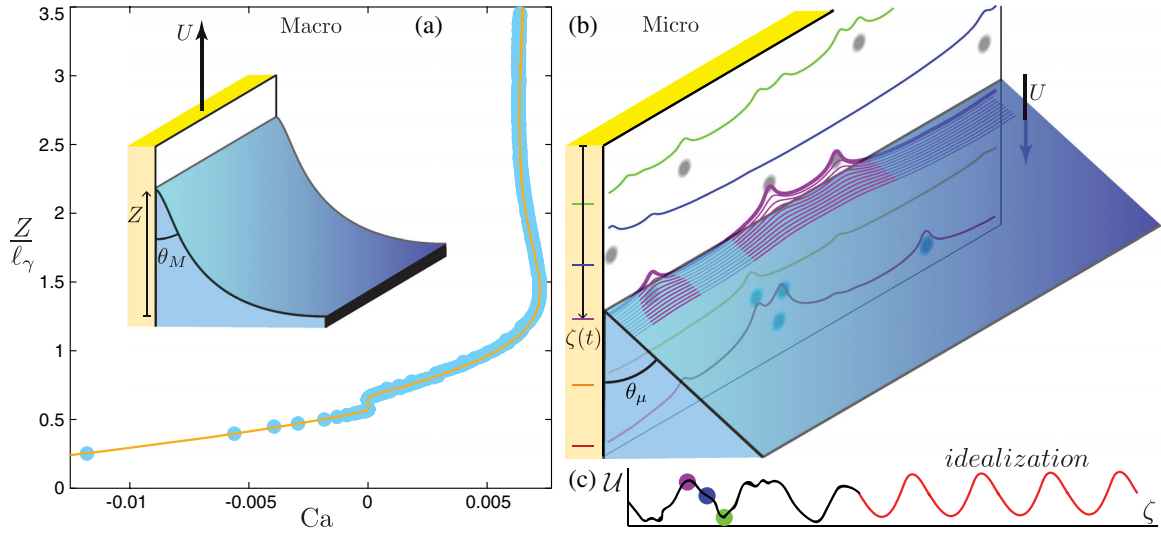


FIG. 1. (a) Height  $Z$  of the contact line as a function of the capillary number  $Ca$ , in the limit  $\dot{Z} \rightarrow 0$  ( $Z$  is rescaled by the capillary length  $\ell_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$  where  $\rho$  is the liquid density and  $g$  the acceleration of gravity). Circles: experimental data. Solid line: theory. Inset: schematic of the dip-coating experiment in the frame of reference of the bath. (b) Schematic of the contact line deformation over defects in the frame of reference of the plate. (c) Schematized energy landscape along the reaction path. Left: realistic. Right: idealization.

pinning on defects, the contact line as well as the entire liquid-vapor interface are distorted and explore many disordered configurations when the plate is moved, as schematized in Fig. 1(b). These configurations are not directly observable, rather, our aim is to understand how heterogeneities and thermal noise impact measurable averaged properties of the interface such as the capillary rise  $Z$ .

In order to develop a statistical description of the contact line, we assume that the fluctuations around the average are small enough to remain in the linear regime and perform a modal decomposition of the interface shape. First, we consider the zero mode, which is invariant along the  $x$  direction (transverse to the direction of motion) and average it over microscopic configurations. This average interface is controlled by viscous, capillary, and gravitational forces only. The effect of disorder on the plate is embedded in the boundary condition at the plate: the microscopic contact angle  $\theta_\mu$ . The effect of thermal fluctuations is hidden in the liquid parameters  $\gamma$  and  $\eta$ . The average shape can be accurately described using hydrodynamics in the lubrication approximation extended to large slopes [26]. This allows one to remove the viscous dissipation associated with the zero mode from the measured  $Z(Ca)$  and to deduce the contact angle at the nanoscale,  $\theta_\mu(Ca)$ . The effect of defects present on the plate and the viscous dissipation of higher order modes are embedded in the relation  $Ca$  vs  $\theta_\mu$ .

Next, we consider fluctuations of the interface around the zero mode as well as variations in time of the mean contact line position  $\zeta(t)$ . We assume that heterogeneities are able to pin the contact line locally over a length

significantly larger than the atomic size so that the interface can still be described in the framework of continuum hydrodynamics. The time scale of the fluctuations of the instantaneous position of the contact line, written as  $\zeta(t) + \epsilon(x, t)$ , with  $\langle \epsilon \rangle = 0$ , is much smaller than the relaxation time of the macroscopic profile which sets the nanoscale contact angle  $\theta_\mu$ : the contact line is, thus, driven at a constant force per unit length  $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_\gamma)$ . The goal is, then, to compute the time-averaged drift velocity  $U = \langle \dot{\zeta} \rangle$  of the mean instantaneous contact line position  $\zeta(t)$  when the line is submitted to a constant force. To account for thermal noise, we make use of reaction-rate theory. Following reaction-path theory [27,28], we reduce the full dynamics of  $\epsilon(x, t)$  to the dynamics of the single reaction coordinate  $\zeta$  assuming that all other degrees of freedom relax much faster to the minimal free energy at fixed  $\zeta$ . This reaction coordinate, therefore, evolves in an effective random energy landscape  $U(\zeta)$  which has multiple valleys and barriers. By effective, we mean that it originates from the surface heterogeneities but also accounts for the relaxation of all other degrees of freedom besides  $\zeta$ . The dissipation is the final ingredient needed to write a Langevin equation for  $\zeta$ . Viscous dissipation associated with the stationary motion of the zero mode has already been taken into account, and it sets the value of the applied force through  $\theta_\mu$ . However, fluctuations of the interface are responsible for an extra dissipation, which leads to a friction force of the form  $-\beta\eta\dot{\zeta}$ .  $\beta$  is a dimensionless function of  $\zeta$  which can be calculated in the lubrication approximation [29]. Finally, the Langevin equation governing the motion of the contact line reads

$$\beta\eta\dot{\zeta} = \gamma(\cos\theta_\mu - \cos\theta_Y) - \frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} + \sqrt{\frac{2\beta\eta k_B T}{\lambda}} \mathcal{W}(t), \quad (2)$$

where  $W(t)$  is a noise obeying the normalization condition:  $\langle \mathcal{W}(t)\mathcal{W}(t') \rangle = \delta(t - t')$ .

*Obtaining  $\theta_\mu$  from the experiment.*—The dip-coating experiment illustrated in the inset of Fig. 1(a) is performed in a silicon oil (Rhodorsil V100) composed of chains of  $\approx 150$  monomers of length  $\approx 0.3$  nm. The molecular size, given by the Gaussian radius, is equal to  $\ell_\mu \approx 3.6$  nm. The viscosity and surface tension under experimental conditions are  $\eta = 116$  mPa  $\cdot$  s and  $\gamma = 23$  mN  $\cdot$  m $^{-1}$ . Similar results have been obtained using V50 ( $\eta = 54$  mPa  $\cdot$  s). The plate is a piece of silicon wafer coated with a layer of fluoropolymer FC725 (3M) approximately 0.5  $\mu$ m thick. The plate velocity  $U$  is controlled by a translation stage and varied between 1  $\mu$ m  $\cdot$  s $^{-1}$  and 4 mm  $\cdot$  s $^{-1}$ . The dynamics is obtained by analyzing transients [22], which allows us to go beyond the entrainment threshold (which occurs here at  $Ca = 7.2 \times 10^{-3}$ ). The average height  $Z$  with respect to the bath is determined from a front-view image (25 Hz CCD camera) of the plate, in the limit of vanishing  $\dot{Z}$  (Fig. 1). Using a subpixel correlation technique, we achieve a precision of 1  $\mu$ m. Variations in the bulk liquid bath level due to the excluded volume, which results from the finite thickness of the wafer, are detected using the reflection of a sharp tip from the surface of the bath. The microscopic contact angle  $\theta_\mu(Ca)$ , defined at the scale  $\ell_\mu$ , is deduced from the measurements of  $Z(Ca)$  using lubrication equations extended to arbitrary slopes [26,29].

The resulting curve of  $\cos\theta_\mu$  vs  $Ca$  is displayed in Fig. 2. At first approximation, it shows a nearly logarithmic dependance of the form given in Eq. (1). This is the signature of a thermally activated process. The best fit to Eq. (1) gives a slightly different activation length in the advancing ( $\ell = 7.6$  nm) and receding ( $\ell = 5.9$  nm) directions.

For a given height of the contact line, the macroscopic contact angle  $\theta_M$  can be properly defined from the capillary rise using asymptotic matching. Far from the contact line, the influence of both viscosity and surface heterogeneities are negligible in front of gravity and capillarity, and therefore, the shape of the interface becomes asymptotically that of a static meniscus whose macroscopic contact angle with the plate is, nonetheless, selected by small-scale processes. Contact angle dynamics are commonly reported as  $\cos\theta_M$  rather than  $Z$ . Figure 2 shows the  $\cos\theta_M$  which has been obtained from the experimentally measured  $Z$  using the capillary rise. It can be seen that  $\theta_\mu$  and  $\theta_M$  coincide at small capillary numbers, which implies that the viscous dissipation of the zero mode is negligible and that the surface disorder, whose influence is characterized by  $\theta_\mu$ , provides the dominant dissipative process in this region of the dynamics.

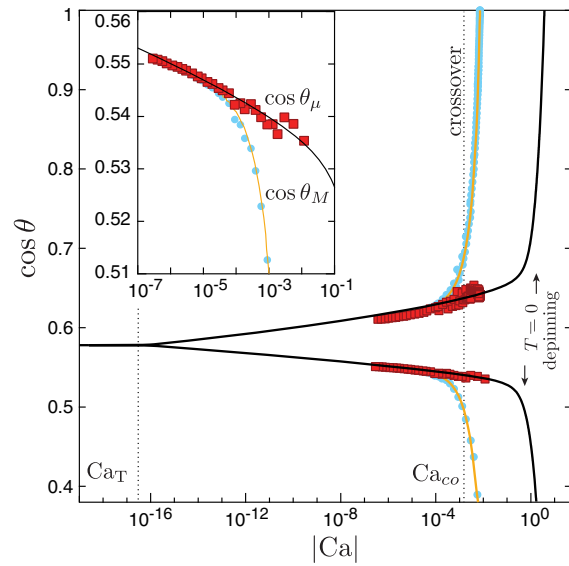


FIG. 2. Cosine of the free surface angle as a function of the capillary number  $Ca$ . Circles: experimental macroscopic angle  $\cos\theta_M = (Z/\ell_\gamma)\sqrt{1 - 0.25(Z/\ell_\gamma)^2}$ . Squares: experimental microscopic angle  $\cos\theta_\mu$ . Solid lines: theory for the microscopic angle and for the macroscopic angle. The depinning thresholds at zero temperature are indicated by arrows. Inset: close-up of the advancing branch ( $Ca < 0$ ).

*Solving the Langevin equation.*—Now, we want to use the Langevin equation to derive the dynamics of the microscopic contact angle. To this aim, we need to build the free energy  $\mathcal{U}(\zeta)$  from the defect properties. For simplicity, we consider a periodic series of defects of wave number  $q = 2\pi/\lambda$  along both directions of the surface. Following Joanny and de Gennes [13], in the limit of small deformation, we consider that the contact line can be divided into independent pieces of length  $\lambda$  and evaluate the effect of a single defect of size  $d$ . This can be seen as a mean-field approximation that models an effective defect and a typical distance between defects of  $\lambda$ . The total free energy  $\mathcal{U}$  per unit length contains two contributions: the solid surface-tension landscape, assumed to be composed of Gaussian defects, and the disturbance of the liquid surface, which results in an elasticlike restoring force. From the average position  $\zeta$  of the contact line, the position  $\psi$  of the contact line on the defect, and the dimensionless defect amplitude  $h$ , we write the density of free energy as the sum of a contribution from the defects  $\sqrt{(\pi/2)}\gamma h \text{derf}(\psi/d\sqrt{2})$  and of a contribution from the liquid-vapor interface, written as  $\frac{1}{2}\gamma\kappa q(\zeta - \psi)^2$ , where  $\kappa \sim \sin^2\theta_Y/[2\ln(\lambda/d)]$  is a dimensionless spring constant [13]. Following reaction-rate theory, for a given value of the average contact line position  $\zeta$ , the position of the contact line on the defect  $\psi(\zeta)$  is selected by minimizing this free energy with respect

to  $\psi$  [29]. One obtains the energy landscape  $\mathcal{U}(\zeta)$  represented in Fig. 1(c).

The average drift velocity  $U = \langle \dot{\zeta} \rangle$  is then obtained by numerical integration of the Langevin equation. The model has four physically meaningful parameters,  $\theta_Y$ ,  $h$ ,  $\lambda$ , and  $d$ , which determine the different characteristics of the curve  $\cos \theta_\mu$  vs  $\text{Ca}$  (Fig. 2).  $\theta_Y$  is the contact angle at vanishing velocity.  $\lambda$  governs the typical slope far below the depinning transition where the dynamics is logarithmic. The asymmetry between the advancing and receding directions is controlled by  $\sim h\lambda/d$ . Finally,  $h\sqrt{\lambda/d}$  controls the location of the depinning point and of the velocity  $\text{Ca}_T$ , below which the system is close enough to thermal equilibrium to give a linear relation between the force ( $\cos \theta_\mu - \cos \theta_Y$ ) and the velocity  $\text{Ca}$ .

*Discussion.*—The best fit to the data, therefore, provides a determination of the four parameters. Figure 1(a) shows that this minimal model fits the entire range of experimental data over all of the regimes. The wettable defect diameter  $d \approx 2.5$  nm is significantly smaller than the distance  $\lambda \approx 18$  nm between defects. Under these conditions, the contribution of the contact-line “elasticity” to the energy  $\mathcal{U}(\zeta)$  is important: the maximum deformation of the contact line ( $\zeta - \psi$ ) is relatively large and induces a ratchetlike effect [29], which explains the asymmetry between the advancing and receding directions. The amplitude  $h = 0.14$  is low enough to give a single valued function  $\mathcal{U}(\zeta)$  (Fig. 1) so that, for a given average position  $\zeta$  of the contact line, there is a unique position  $\psi(\zeta)$  on the defect. In this situation, where the heterogeneities are termed “weak,” advancing and receding contact lines pass by the same microscopic configuration at a given location  $\zeta$ .

The model also predicts the relation between  $\cos \theta_\mu$  and  $\text{Ca}$  in the limit of vanishing temperature for the same four fit parameters. This can be seen from Eq. (2), where for vanishing temperature ( $T = 0$ ) the contact line is at equilibrium ( $\dot{\zeta} = 0$ ) as long as the driving force  $\gamma(\cos \theta_\mu - \cos \theta_Y)$  is within the range of the force  $d\mathcal{U}/d\zeta$ . The depinning angles ( $\Theta_r \approx 47.8^\circ$  and  $\Theta_a \approx 58.4^\circ$ ), indicated by arrows in Fig. 2, have been determined from the extremal values of  $d\mathcal{U}/d\zeta$  [29]. This range corresponds to a truly static contact angle hysteresis, which applies only for vanishing temperature. In this case, between these angles, the contact line is pinned, and beyond them, the velocity asymptotically increases linearly with  $\cos \theta_\mu$ . As seen in Fig. 2, the depinning transition (near  $\text{Ca} = 1$ ) is blurred at finite temperature, but its presence still has a strong effect on the dynamics of  $\theta_\mu$ . Here, the depinning transition within the thermally activated regime can not be reached experimentally.

The description we propose here accounts for the full range of contact line dynamics and, therefore, must also describe the so-called contact angle hysteresis commonly seen when liquid drops move on real solids. The measured amplitude of the hysteresis has, so far, been linked to the

location of the depinning transition. However, it is clear above that, in practice, the depinning transition is not reached. To explain this, one must realize that a typical procedure for measuring the hysteresis involves inflating or deflating a drop and waiting a certain time until the drop edge is determined to cease moving. This pseudoequilibrium condition depends on the apparatus resolution and in practice corresponds to waiting only for the first fast phase of relaxation. The hysteresis in this case coincides with a crossover between the high  $\text{Ca}$  regime where large-scale viscous dissipation dominates, and a low  $\text{Ca}$  regime where dissipation occurs mainly at the defect scale. For practical purposes, we can define a point of crossover between regimes as the capillary number  $\text{Ca}_{co}$  for which the difference between  $\cos \theta_M$  in the advancing and receding directions is twice the difference between  $\cos \theta_\mu$ . For this system, we find  $\text{Ca}_{co} = 1.5 \times 10^{-3}$  and an advancing contact angle of  $\theta_\mu^r \approx 50.4^\circ$  for a receding contact angle of  $\theta_\mu^a \approx 57.3^\circ$  (Fig. 2). So,  $(\theta_\mu^a - \theta_\mu^r)$  would quantify the hysteresis measured by standard procedures. Except when strong macroscopic defects are present on the solid surface, such a “hysteresis” is not directly connected to the maximum pinning force of the defects, which is measured by  $(\Theta_a - \Theta_r)$ .

Finally, we comment on the difference between our approach and the static picture proposed by Joanny and de Gennes. In the latter picture, weak defects do not trigger multistability with respect to  $\psi$ , at a constant mean contact line position  $\zeta$ : there is no hysteresis for the microscopic configuration of the contact line when  $\zeta$  is varied in one direction or the other [11,13,30]. Here, we use a dynamic description where the contact line position  $\zeta$  becomes a dynamic variable [31,32]. Multiple local minima (and, therefore, hysteresis) appear when  $\zeta$  is moved and no longer imposed. The model we propose here is appropriate as long as the defects are small enough such that the deformations of the contact line are smaller than the capillary length, provided that they remain weak. We expect strong heterogeneities to lead to a substantially different behavior. In this case, the depinning transition may occur before the viscous crossover if the disorder-induced dissipation becomes larger than the viscous dissipation associated with the overall motion of the contact line. Future experiments will have to test this scenario, in particular, using surfaces whose heterogeneities are controlled in order to investigate the transition from weak to strong heterogeneities.

This work is supported by ANR SMART and REALWET. B. A. acknowledges support from the IUF. We thank J. H. Snoeijer for fruitful discussions.

- 
- [1] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (Springer, New York, 2004).

- [2] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
- [3] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45**, 269 (2013).
- [4] J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502 (2004).
- [5] J. Eggers, *Phys. Fluids* **17**, 082106 (2005).
- [6] A. Prevost, E. Rolley, and C. Guthmann, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 348 (1999).
- [7] T. D. Blake, in *Wettability*, edited by J. Berg (Marcel Dekker, New York, 1993), Vol. 49, pp. 251–309.
- [8] J. G. Petrov and P. G. Petrov, *Colloids Surf.* **64**, 143 (1992).
- [9] P. Petrov and J. Petrov, *Langmuir* **8**, 1762 (1992).
- [10] T. D. Blake and J. M. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 421 (1969).
- [11] A. Giacomello, L. Schimmele, and S. Dietrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, E262 (2016).
- [12] T. D. Blake and J. De Coninck, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **197**, 249 (2011).
- [13] J.-F. Joanny and P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984).
- [14] E. Rolley and C. Guthmann, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166105 (2007).
- [15] K. Davitt, M. S. Pettersen, and E. Rolley, *Langmuir* **29**, 6884 (2013).
- [16] D. Seveno, A. Vaillant, R. Rioboo, H. Adao, J. Conti, and J. De Coninck, *Langmuir* **25**, 13034 (2009).
- [17] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Fetzer, R. Sedev, D. M. Fopp-Spori, C. Morhard, C. Pacholski, and J. P. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7159 (2013).
- [18] R. V. Sedev and J. G. Petrov, *Colloids Surf.* **53**, 147 (1991).
- [19] R. A. Hayes and J. Ralston, *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 429 (1993).
- [20] J. H. Snoeijer, G. Delon, M. Fermigier, and B. Andreotti, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 174504 (2006).
- [21] J. H. Snoeijer, B. Andreotti, G. Delon, and M. Fermigier, *J. Fluid Mech.* **579**, 63 (2007).
- [22] G. Delon, M. Fermigier, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, *J. Fluid Mech.* **604**, 55 (2008).
- [23] J. H. Snoeijer, J. Ziegler, B. Andreotti, M. Fermigier, and J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 244502 (2008).
- [24] I. Peters, J. H. Snoeijer, A. Daerr, and L. Limat, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 114501 (2009).
- [25] A. Rosso and W. Krauth, *Phys. Rev. E* **65**, 025101(R) (2002).
- [26] J. H. Snoeijer, *Phys. Fluids* **18**, 021701 (2006).
- [27] H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
- [28] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkover, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [29] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.116.184502> for details on the lubrication approximation and on the Langevin equation.
- [30] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarçuhu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136102 (2011).
- [31] E. Raphael and P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **90**, 7577 (1989).
- [32] C. Caroli and P. Nozières, *Eur. Phys. J. B* **4**, 233 (1998).



## F.2 Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales (*Phys. Rev. Lett.*) - Compléments

### Defects at the nano-scale impact contact line motion at all scales

Hugo Perrin<sup>1</sup>, Romain Lhermerout<sup>2</sup>, Kristina Davitt<sup>2</sup>, Etienne Rolley<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, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, UPMC Univ Paris 06, Université Paris Diderot, CNRS, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France*

In this supplement we provide some more details for several calculations in the article: (1) the use of the lubrication approximation, (2) the evaluation of viscous dissipation due to higher order modes, (3) the determination of the position of the contact line on a single defect, (3) solving the Langevin equation and (5) finding the depinning angles at  $T = 0K$ .

PACS numbers:

#### LUBRICATION APPROXIMATION

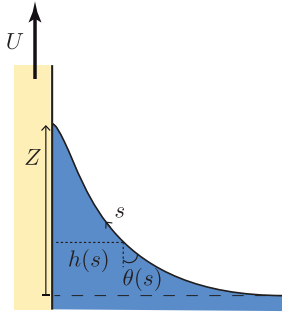


FIG. 1: (color online) Schematic of the meniscus in the frame of reference of the contact line.

In the frame of reference of the contact line, the solid is moving at the speed  $U$  (See Fig 1). We introduce the curvilinear coordinate  $s$  along the liquid-vapor interface, starting from the bath and continuing until a distance  $\ell_\mu$  from the solid surface (it is taken to be the size of a molecule of fluid). From the lubrication approximation extended to large slopes, we write the equations governing the local film thickness  $h(s)$  and angle  $\theta(s)$ :

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

The asymptotic solution at the bath ( $s \rightarrow -\infty$ ) reads  $h \simeq -s$  and  $\theta = \pi/2 + c \exp(s/\ell_\gamma) - 4\text{Ca}\ell_\gamma^2/(\pi s^2)$ , where the constant  $c$  is fixed by the boundary condition at the contact line.

#### Extracting $\theta_\mu$ from $Z$

For each experimental data point (each value of  $\text{Ca}$ ), we numerically integrate the differential equation over  $\theta$  starting from the asymptotic solution and  $c$  is adjusted so as to achieve the condition that the contact line is located at  $Z$ .  $\theta_\mu$ , the value of  $\theta$  when  $h = \ell_\mu$ , follows.

#### DETERMINATION OF $\psi(\zeta)$

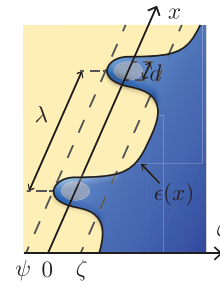


FIG. 2: (color online) Schematic of the contact line distorted by the presence of defects on the plate.

Figure 2 illustrates the definitions of  $\zeta$ , the average position of the contact line, and  $\psi$ , the position of contact line on the defect. From the expression of  $\mathcal{U}(\zeta, \psi)$  we reduce the energy landscape to one degree of freedom  $\zeta$  by minimizing this free energy with respect to  $\psi$ , obtaining  $\psi(\zeta)$  and writing  $\mathcal{U}(\zeta) = \mathcal{U}(\zeta, \psi(\zeta))$ . Solving  $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \psi} = 0$  is equivalent to

$$\gamma \kappa q(\zeta - \psi(\zeta)) = \gamma h \exp\left(-\frac{\psi(\zeta)^2}{2d^2}\right)$$

where  $\zeta$  is fixed. This nonlinear equation can be solved numerically. When there is more than one solution, we retain the value of  $\psi(\zeta)$  giving the lowest energy  $\mathcal{U}(\zeta)$ .

#### DISSIPATION DUE TO THE DEFORMATION OF THE INTERFACE

The contribution to the viscous energy dissipation induced by the free surface distortion can be determined from the lubrication approximation. Starting from the dissipation in a liquid wedge, the power dissipated per unit length due to the deformation of the interface takes the form  $3\eta \ln(\lambda/\ell_\mu) \dot{\epsilon}^2 / \tan \theta_Y$ . The logarithmic factor

involves the ratio of the outer length, set by the wavelength  $\lambda$ , to the slip length  $\ell_\mu$ . Where the contact line pinned on a localized defect it has the shape  $\epsilon(x)$

$$\epsilon(x) \sim (\zeta - \psi(\zeta)) \frac{\ln\left(\frac{\lambda}{d+x}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda}{d}\right)}$$

Integrating over  $x$ , one finds the dissipated power

$$\beta\eta\dot{\zeta}^2 \quad \text{with} \quad \beta \simeq \frac{3(1 - \psi'(\zeta))^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\ell_\mu}\right)}{\tan\theta_Y \ln^2\left(\frac{\lambda}{d}\right)}$$

### SOLVING THE LANGEVIN EQUATION

First we recall the Langevin equation:

$$\beta\eta\dot{\zeta} = \gamma(\cos\theta_\mu - \cos\theta_Y) - \frac{d\mathcal{U}}{d\zeta} + \sqrt{\frac{2\beta\eta kT}{\lambda}} \mathcal{W}(t)$$

where  $\langle \mathcal{W}(t)\mathcal{W}(t') \rangle = \delta(t - t')$ . The *effective* free energy is

$$\mathcal{U}(\zeta) = \frac{1}{2}\gamma\kappa q(\zeta - \psi(\zeta))^2 + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\gamma h d \operatorname{erf}\left(\frac{\psi(\zeta)}{d\sqrt{2}}\right)$$

and  $\kappa$  is the dimensionless “spring” constant given by

$$\kappa \sim \frac{\sin^2\theta_Y}{2\ln(\lambda/d)}$$

We found the drift velocity  $\langle \dot{\zeta} \rangle$  for each  $\cos\theta_\mu$  by two methods: (1) we performed a numerical simulation of the Langevin equation and (2) we solved it using Fokker-Planck formalism. The two methods give the same result. The advantage of the Fokker-Planck solution (for which we have simplified the friction coefficient to its mean) is to yield a result for very low  $\langle \dot{\zeta} \rangle$  in a reasonable amount of computational time.

### DEPINNING ANGLES AT $T = 0K$

At  $T = 0K$  the Langevin equation becomes a simple mechanical equation of motion. The depinning angles correspond to the extremal values of  $\theta_\mu$  allowing the existence of the equilibrium state  $\dot{\zeta}(t) = 0$ . We thus need to find the extremal values of the function  $\cos\theta_Y + \frac{1}{\gamma} \frac{d\mathcal{U}}{d\zeta}$  (See Fig 3). For the parameters in the article, we find  $\cos\Theta_a = 0.524$  and  $\cos\Theta_r = 0.672$ .



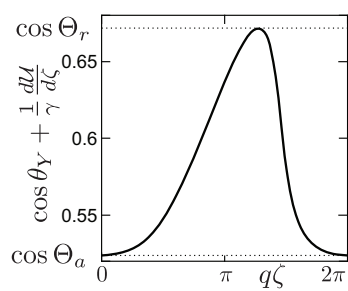


FIG. 3: Rescaled force on the contact line over one period.

### F.3 A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers (*Nat. Commun.*) [2]



#### ARTICLE

Received 20 Dec 2015 | Accepted 12 Jul 2016 | Published 26 Aug 2016

DOI: 10.1038/ncomms12545

OPEN

## A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers

Romain Lhermerout<sup>1</sup>, Hugo Perrin<sup>2</sup>, Etienne Rolley<sup>1</sup>, Bruno Andreotti<sup>2</sup> & Kristina Davitt<sup>1</sup>

How a liquid drop sits or moves depends on the physical and mechanical properties of the underlying substrate. This can be seen in the hysteresis of the contact angle made by a drop on a solid, which is known to originate from surface heterogeneities, and in the slowing of droplet motion on deformable solids. Here, we show how a moving contact line can be used to characterize a molecularly thin polymer layer on a solid. We find that the hysteresis depends on the polymerization index and can be optimized to be vanishingly small ( $< 0.07^\circ$ ). The mechanical properties are quantitatively deduced from the microscopic contact angle, which is proportional to the speed of the contact line and the Rouse relaxation time divided by the layer thickness, in agreement with theory. Our work opens the prospect of measuring the properties of functionalized interfaces in microfluidic and biomedical applications that are otherwise inaccessible.

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure, UPMC Univ. Paris 6, Univ. Paris-Diderot, CNRS, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France.

<sup>2</sup>Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 ESPCI-CNRS, Univ. Paris-Diderot, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. Correspondence and requests for materials should be addressed to B.A. (email: andreotti@pmmh.espci.fr) or to K.D. (email: kristina.davitt@lps.ens.fr).

## ARTICLE

NATURE COMMUNICATIONS | DOI: 10.1038/ncomms12545

The movement of a liquid is described by hydrodynamics; however, in many cases it also depends strongly on the properties of the underlying solid. For example, it has long been understood that small-scale roughness and chemical heterogeneity on the surface are responsible for contact angle hysteresis as they create energy barriers to motion that pin the three-phase contact line<sup>1,2</sup>. For this reason, hysteresis is sometimes used as a measure of smoothness or ‘perfection’ of a surface. The difficulty in eliminating all imperfections is illustrated by recent experiments that show how a single nanometric-sized defect produces a hysteresis<sup>3</sup>. The contact line can also move by thermal hopping over these energy barriers, but it has so far proven difficult to correlate the measured dynamics to the surface structure<sup>4,5</sup>. In the case of soft solids, the link between the motion of a drop and the deformability of the substrate is better known<sup>6,7</sup>. On bulk elastomers or gels, recent experiments have measured the detailed shape of the micrometric deformation induced in the substrate<sup>8</sup> and quantitatively demonstrated the link between droplet motion and a known substrate rheology<sup>9</sup>. Here, we use the idea that contact line motion contains information about the substrate to now extract properties of an interfacial layer that are not easily accessible to standard rheometers, both because of the very short timescales involved but also because the rheology of an interfacial layer differs from that of the bulk.

Polymers are known to have enormous effects on interfacial phenomena such as slip<sup>10</sup> and friction<sup>11</sup> that depend on the microscopic details of the layer. For example, the friction between two solids depends on the molecular organization of the polymers attached to the surfaces<sup>12</sup>. Little is known about how surface-anchored polymers affect the contact angle hysteresis and dynamics. The contact angle hysteresis on smooth, chemically homogeneous solids has been observed to change with the molecular rearrangement of a surfactant monolayer<sup>13</sup> suggesting that the phase state of surface-anchored polymers may also have an influence on the hysteresis. So far, wetting dynamics on grafted polymer layers—or brushes—has been examined theoretically<sup>14</sup> and a slowing analogous to the phenomenon of viscoelastic braking<sup>6,7</sup> seen on bulk deformable substrates has been predicted, but it is yet to be observed experimentally.

Here, we show how contact angle hysteresis and dynamics can be used to probe the properties of surfaces covered with PDMS (polydimethylsiloxane) pseudo-brushes of different lengths and swollen by a good solvent. We show that the hysteresis practically vanishes ( $<0.07^\circ$ ) for a certain polymerization index  $N$ . This is indicative of the liquid-like nature of the polymer layer, which allows it to hide defects on the underlying solid. We measure the full range of contact angle dynamics on pseudo-brushes, which are  $<10$  nm thick, and use hydrodynamic theory to compute the contact angle at the microscopic scale, which is found to depend on the velocity. The microscopic dynamics are well fitted by a simple model that is based on the viscoelastic deformation of the polymer layer and that depends only on the polymer relaxation time  $\tau$  and the thickness of the layer. In general, this novel combination of experiment and theory—essentially using a moving contact line as a nano-rheometer—can allow one to measure the extremely fast dynamics ( $\tau \sim 100$  ns) of surface-bound polymers, which are not accessible to standard rheometric techniques.

## Results

**Hysteresis.** Colloquially, contact angle hysteresis is referred to as the difference in contact angle between a situation where the liquid is advancing over the solid and one where it is receding. This definition is imprecise: when the three-phase line is moving, the contact angle depends on the velocity<sup>15,16</sup>. The specific

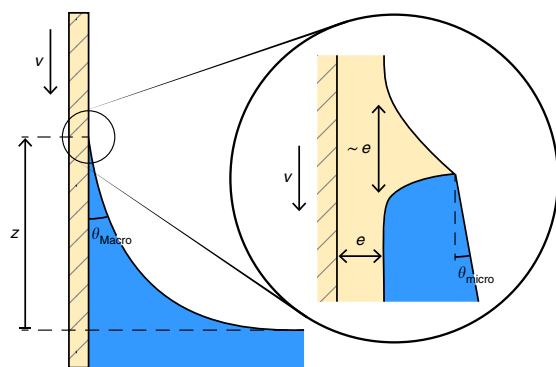
velocity-dependence is a signature of the sources of dissipation involved. The two most commonly studied sources are thermally activated hopping of the potential wells created by the molecular discreteness of the solid<sup>17</sup> or by the chemical or topographical imperfections on the surface<sup>4,5,18</sup> and viscous dissipation in the bulk liquid<sup>19,20</sup>. The full range of contact-line dynamics are needed to properly characterize the behaviour of a liquid on a surface and to provide a well-defined value for the hysteresis. Here, we measure the dynamics in a classic dip-coating experiment (Fig. 1) where the macroscopic contact angle is determined from the capillary rise  $z$  according to

$$z = \sqrt{2(1 - \sin \theta_{\text{Macro}})} L_c, \quad (1)$$

where  $L_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$ ,  $\gamma$  the surface tension,  $\rho$  the density and  $g$  the gravitational acceleration<sup>21</sup>. The surface is plunged into and removed from the liquid bath at speeds  $v$  between  $1 \text{ nm s}^{-1}$  and  $1 \text{ cm s}^{-1}$  to obtain  $\theta_{\text{Macro}}(\text{Ca})$ , where  $\text{Ca} = v\mu/\gamma$  is the capillary number and  $\mu$  the viscosity (Fig. 2). We use decane ( $\rho = 730 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\gamma = 23.83 \text{ mN m}^{-1}$  and  $\mu = 0.92 \text{ mPa s}$ ) as the wetting liquid, which is a good solvent and yields contact angles<sup>22</sup> of  $\sim 15^\circ$ .

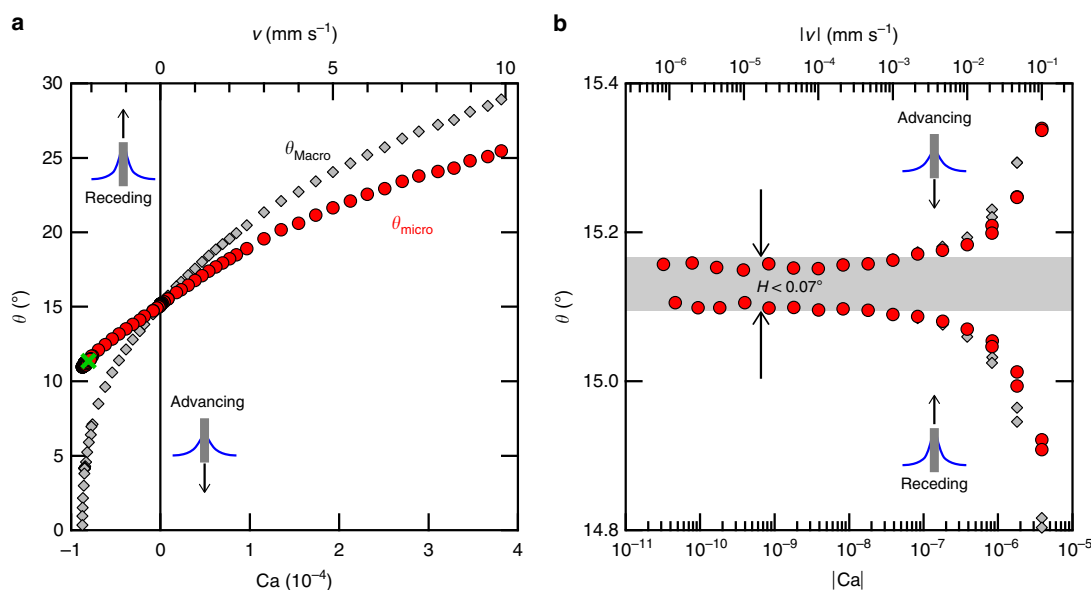
The hysteresis  $H$  can be unambiguously defined as the difference between the macroscopic advancing and receding contact angles as  $v$  approaches zero. We measure the dynamics over seven decades in speed and find that  $H \leq 0.07^\circ$  for  $\text{Ca} < 4 \times 10^{-8}$  ( $v < 1 \mu\text{m s}^{-1}$ ) on a PDMS layer of  $N = 126$  (Fig. 2b). We see that the hysteresis is larger for  $N$  different from this (Fig. 3, Table 1), but it remains small in absolute terms and compared with surfaces that have been carefully tailored to minimize the hysteresis<sup>23–27</sup>. Far beyond entanglement ( $N = 1,571$ ) it is  $1.60^\circ$  and at very small  $N$  ( $N = 9$ ) it is  $0.97^\circ$ . For comparison, the hysteresis for water on the underlying silicon substrate without the polymer layer is tens of degrees and it is difficult to measure the dynamics precisely because of the variation across the sample and drift over time. Indeed, this is indicative of the heterogeneity present even on a clean silicon wafer.

It is important to note that PDMS has a low glass transition temperature ( $T_g = -128^\circ\text{C}$ ) and that we work with intermediate polymerization indices ( $N = 79, 126$  or  $232$ ) and a liquid that is a



**Figure 1 | Dip-coating experiment and definitions of the contact angles.**

In a dip-coating experiment, the meniscus is seen to contact the surface at a so-called apparent or macroscopic contact angle, which depends on the velocity of the contact line,  $\theta_{\text{Macro}}(v)$ . Due to the viscous bending of the liquid-vapour interface, this is not the same as the microscopic contact angle  $\theta_{\text{micro}}$  in the vicinity of the contact line (zoom). In addition, on a viscoelastic surface, the force exerted by the fluid produces a deformation of the layer immediately below the contact line. The dynamics  $\theta_{\text{micro}}(v)$  reflect the response of the cusp-shaped deformation when the contact line is moving.



**Figure 2 | Contact line dynamics on a solid surface covered with surface-anchored PDMS.** ( $N=126$  with decane). Macroscopic contact angles  $\theta_{\text{Macro}}$  (grey diamonds) are determined via optical measurement of the meniscus height, with the solid surface in a dip-coating configuration. A precision of  $0.01^\circ$  in variations of the angle is obtained by averaging over a contact line length of 5 mm. The uncertainty in the absolute angle (global vertical shift of the curves) is  $1^\circ$  and results from the difficulty in accurately determining the reference liquid bath level. Microscopic contact angles  $\theta_{\text{micro}}$  (red circles) are calculated from the experimental meniscus height by numerically solving the lubrication equations (Supplementary Fig. 1). (a) The dynamics are measured for the full range of contact line speeds, from  $1 \text{ nm s}^{-1}$  to  $1 \text{ cm s}^{-1}$ , except in the case of a receding line where  $\theta_{\text{Macro}} = 0$  occurs first, here at  $2.3 \text{ mm s}^{-1}$ . The green cross corresponds to the coating transition<sup>29</sup> (see Supplementary Fig. 1). (b) We can detect an extremely small contact angle hysteresis at low velocity (note the logarithmic scale). To within experimental uncertainty, it is  $\leq 0.07^\circ$  for velocities below  $1 \mu\text{m s}^{-1}$  (shaded region).

good solvent of the polymer so that the chains are stretched and free. All of these contribute to a liquid-like mobility of the polymer chains that enables it to mask defects on the underlying solid. In this sense, the surface is self-smoothing. Here PDMS has been physically adsorbed to a clean silicon substrate because it gives robust coatings that can be used repeatedly over many months and are very easy to produce. We observe, however, that the adsorption of very short chains ( $N=9$ ) yields a hysteresis that increases with time, which is indicative of the desorption of some polymer and therefore defects in the surface coverage.

**Dynamics of the microscopic angle.** In addition to the hysteresis, which gives an indication of the phase state of the layer, the full range of dynamics measured in Fig. 2a can be used to probe the mechanical properties of the polymer chains. For this, we require the contact angle in the immediate vicinity of the contact line,  $\theta_{\text{micro}}$ . Although  $\theta_{\text{Macro}}$  is a useful and well-defined experimental quantity, it is in general not equal to  $\theta_{\text{micro}}$  since there is a viscous bending of the liquid–vapour interface when the contact line is in motion<sup>15,16,19,20,28</sup> (see inset in Fig. 1). The distinction between  $\theta_{\text{Macro}}$  and  $\theta_{\text{micro}}$  is of course not unique to soft substrates, but is a general notion, valid for any solid surface. It is possible to solve the full multi-scale hydrodynamic problem numerically to find the entire interface profile<sup>29</sup> and relate  $\theta_{\text{micro}}$  to  $\theta_{\text{Macro}}$ . This can be done using hydrodynamic lubrication theory (see Supplementary Methods) and requires only one parameter, namely a cutoff length  $l_c$  determining the scale at which the microscopic angle is defined. This has been extensively used to predict  $\theta_{\text{Macro}}(\text{Ca})$ , assuming that  $\theta_{\text{micro}}$  is a constant determined by intermolecular forces. Here, we reverse the

method to find  $\theta_{\text{micro}}(\text{Ca})$  from the measured  $z(\text{Ca})$  (Fig. 2, Supplementary Fig. 1). When the fluid–substrate interaction is weak and therefore the contact angles are low, hydrodynamic slip-lengths are known to be of molecular-scale<sup>30</sup>. Here, we take  $l_c$  to be the diameter of a decane molecule ( $0.711 \text{ nm}$ ). This method allows us to examine the dynamics of  $\theta_{\text{micro}}$ . In general, this novel approach is appropriate for analysing contact line dynamics provided that additional sources of dissipation beyond that of bulk hydrodynamics are located near the contact line and therefore affect only  $\theta_{\text{micro}}$ . If hydrodynamics were the only source of dissipation, as one might expect at these velocities and on an ideal solid substrate, then the  $\theta_{\text{micro}}(\text{Ca})$  shown in Fig. 2a should be constant. Instead, we observe a strong, linear growth of  $\theta_{\text{micro}}$  which begins to saturate at the highest velocities.

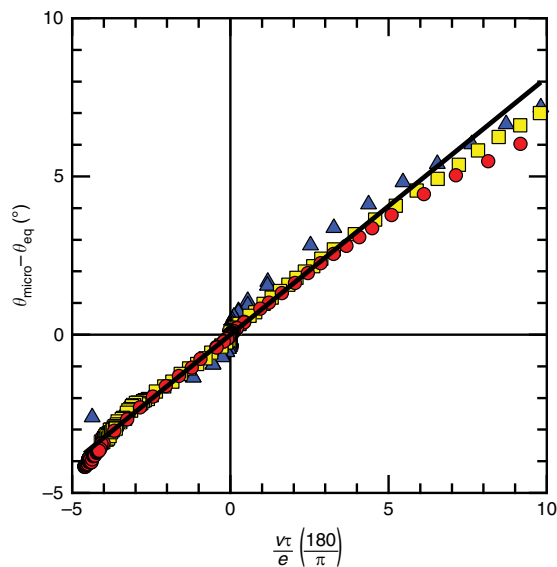
By examining the microscopic instead of the macroscopic angle, one has removed the effect of viscous dissipation in the liquid. The fact that the microscopic angle depends on velocity and exhibits a dynamics of its own indicates that there is another source of dissipation beyond that of bulk hydrodynamics and whose physical origin is located in the vicinity of the contact line. In fact, as can be seen from the relatively small difference between  $\theta_{\text{Macro}}$  and  $\theta_{\text{micro}}$  in Fig. 2a, the dynamics is dominated by this effect. Furthermore, we find that the impact on the dynamics grows with increasing  $N$  (Supplementary Fig. 2), demonstrating unequivocally that it is due to the presence of the polymer layer on the surface and not to inertial effects, for example. For a surface to cause dissipation, it must be deformed. This is seen, for example, when a liquid moves over a bulk viscoelastic material and induces a deformation in the substrate<sup>6,7,9</sup>. It has also been predicted for surfaces covered with polymer brushes<sup>14</sup>. Following these ideas, below we

## ARTICLE

NATURE COMMUNICATIONS | DOI: 10.1038/ncomms12545

show how the observed dynamics of the contact angle can be linked to a deformation of the PDMS and consequently to the mechanical properties of this thin layer.

**Deformation of the thin polymer layer.** PDMS has a moderate elastic modulus compared with crystalline matter (for the melts used here, it is in the range of 500 kPa) and we expect capillary forces to deform the pseudo-brush layer in the vicinity of the contact line giving a cusp-shaped distortion (inset in Fig. 1), just as on any soft substrate. In contrast to bulk substrates, here the deformation is limited to the scale of the layer thickness  $e$ , since the latter is much smaller than the elasto-capillary length, hence the characteristic dimensions of the cusp scale as  $e$ . As a



**Figure 3 | Collapse of the dynamics according to a simple model of viscoelastic dissipation.** The microscopic contact angles have been obtained for three different lengths of PDMS ( $N=79, 126, 232$  in yellow squares, red circles and blue triangles). By examining the microscopic angle, the bulk hydrodynamic contribution to the dynamics has been removed and what remains is attributable to the viscoelastic response of the pseudo-brush layer under the contact line. In all cases, the hysteresis is small and an equilibrium angle can be identified with little ambiguity as the mid-point between the advancing and receding angles at the lowest velocities;  $\theta_{\text{eq}} = (\theta_A - \theta_R)/2$ . Since the equilibrium angle varies slightly with the PDMS length (see Table 1), for comparison between surfaces, deviations from equilibrium are shown. The velocity has been scaled by the thickness of the PDMS layer and the Rouse relaxation time  $\tau$ . The data for different  $N$  collapse onto a master curve with a best fit (solid line) of slope 0.81.

consequence of the liquid-like nature of the layer, qualitatively, one may expect that Neumann conditions determine the angles of the liquid, vapour and cusp. This problem has been addressed theoretically, and it has been shown that Neumann's law indeed applies when one looks at the cusp near the contact line at a scale smaller than  $e$ , whereas one recovers Young's law when looking at the boundary condition at the meso-scale<sup>8,31–34</sup>.

We consider a contact line moving at constant velocity  $v$  over such a deformable film. When the contact line moves it drags the cusp along with it. The polymer film is viscoelastic and therefore it cannot be immediately stretched or relaxed to accommodate a cusp that simply translates when the contact line starts moving. Instead, the stretching of chains ahead of the contact line and relaxation of those behind gives rise to a viscous shear stress that tends to rotate the cusp. This is balanced by an elastic stress that limits the rotation. The influence of substrate rheology on contact angle dynamics has only recently been calculated for bulk substrates<sup>9</sup>, here we use scaling arguments to determine the relation between the microscopic contact angle and the mechanical properties of a thin viscoelastic layer. As described above, the experimental microscopic angles have been calculated using lubrication theory assuming a flat substrate, neglecting the presence of the cusp. One can show (Supplementary Fig. 3 and Supplementary Methods) that this is a very good approximation since the cusp size is commensurate with only the smallest length scale of the six decades over which hydrodynamics contributes to the dissipation.

As the contact line and cusp travel at velocity  $v$ , polymer molecules in the cusp stretch or contract at a strain rate that scales as  $\sim v/e$ . The polymer is subject to a dissipative, viscous stress  $\sim \eta v/e$  and an elastic stress  $\sim G \Delta\phi$ , where  $\eta$  is the viscosity of the polymer layer,  $G$  the elastic shear modulus and  $\Delta\phi$  the rotation of the cusp. The former are related via the relaxation time  $\tau = \eta/G$ . Balancing the local stresses in the cusp yields  $\Delta\phi \sim v\tau/e$ . Near the contact line, the cusp shape is invariant since the Neumann angles are determined uniquely by the interfacial tensions<sup>31–34</sup>, however it is rotated with respect to the static position<sup>8,9</sup>. By geometry, the rotation of the cusp results in a commensurate change in  $\theta_{\text{micro}}$  (Supplementary Fig. 4), yielding  $\Delta\theta_{\text{micro}} = \Delta\phi$ . Alternatively, one can consider the problem at the meso-scale where the film–vapour and film–liquid interfaces are flat and Young's law is valid at vanishing velocity. The driving force per unit length is the unbalanced Young force  $\gamma (\cos \theta_{\text{micro}} - \cos \theta_{\text{eq}}) \approx \gamma \sin \theta_{\text{micro}} \Delta\theta_{\text{micro}}$ , which is balanced by the dissipative, viscous force  $\sim \eta v$ . Recognizing that  $\gamma \sin \theta_{\text{micro}}$  is the vertical component of the capillary force which is balanced by the elasticity of the layer  $\sim Ge$ , where  $e$  is the typical length scale over which the film is deformed, one arrives at the same scaling as above:  $\Delta\theta_{\text{micro}} \sim v\tau/e$ . Thus, from the slope of the dynamics in Fig. 2a and the thickness of the layer, one can extract the relaxation time of the surface-tethered polymer chains. For  $N=126$  shown in Fig. 2a we find 121 ns.

The mechanical properties of such layers are not well-known. To test the validity of this model and scaling argument, we obtain

**Table 1 | Characterization of the PDMS layer.**

MW (g mol <sup>−1</sup> )	N	$\tau$ (ns)	$e$ ( $\pm 0.5$ nm)	$\theta_{\text{eq}}$ (°)	H (°)
5,970	79	57	2.5	15.72	0.17
9,430	126	142	4.0	15.13	$\leq 0.07$
17,250	232	476	5.0	12.17	0.32

MW, molecular weight; PDMS, polydimethylsiloxane.

The MW, polymerization index  $N$  and Rouse relaxation time  $\tau$  for a series of PDMS oils. The thickness  $e$  of the resulting pseudo-brush layer is measured by ellipsometry. The contact angle hysteresis  $H$ , defined as the minimum difference between the advancing and receding contact angles, and the equilibrium contact angle  $\theta_{\text{eq}}$ , estimated as the mid-point between these angles, are found as shown in Fig. 2b.

$\tau$  from  $N$  and the monomeric friction deduced from the behaviour of short chains using the Rouse model (see Table 1), and measure  $e$  by ellipsometry. Specifically, the Rouse relaxation time is calculated from  $N$  and the monomeric friction coefficient  $\zeta$  according to  $\tau = \zeta b^2 N^2 / (6\pi^2 k_B T)$ , where  $b$  is the monomer size taken as 0.46 nm,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $T$  the temperature. A friction coefficient of  $9.90 \times 10^{-12} \text{ N s m}^{-1}$  is determined from the supplier-tabulated kinematic viscosity of very short-chain melts using  $\nu = \zeta b^2 N_A N / 36 m_0$ , where  $N_A$  is the Avogadro number and  $m_0$  is the monomer molecular mass of  $74.1 \text{ g mol}^{-1}$ . The dynamics for adsorbed layers with different  $N$  then collapse onto a master curve with a slope of order 1 (Fig. 3, and on a log–log scale in Supplementary Fig. 5), indicating that this simple model captures the essential elements required to explain the additional, viscoelastic source of dissipation appearing on surface-anchored-polymer coatings.

From work on gels, it is known that the non-linearity at high velocities (clearly seen in Fig. 2a) comes from the fact that cusp shape is no longer purely elastic as viscous effects begin to grow<sup>9</sup>. At high velocity, these effects dominate. The crossover between the two regimes can be described by a characteristic velocity. Therefore, the collapse of the data for different  $N$  even beyond the linear regime (Supplementary Fig. 5) shows that the model captures the proper rescaling and not only the correct linear slope.

## Discussion

Here, we show how contact angle hysteresis and dynamics can be used to probe the properties of an interfacial layer. We show that it is possible to obtain a truly negligible contact angle hysteresis by optimizing the choice of surface-tethered polymer and by using good solvents for the polymer. If  $N$  is too high, the chains are entangled and appear inflexible over relevant timescales. If  $N$  is too low, the layer is relatively rigid and therefore victim to a hysteresis similar to that on a solid surface. Furthermore, in the case of very short pseudo-brushes there are fewer adsorption sites, which yield layers that are less stable over repeated exposure to a moving contact line. Other methods to attach polymer chains via covalent bonding are well-known and it would be interesting to study the existence of an optimum  $N$  in this case.

Contact angle hysteresis has adverse effects in any process where one wants to move a fluid over a solid<sup>35</sup> and its consequences are particularly dramatic when interface areas are large, like in porous media or micro-fluidics. It can translate to a difficulty in moving fluids in applications ranging from oil recovery to imbibition of powders in the food or the cement industries. For this reason, many technical efforts have been expended to reduce hysteresis. To date, record-low values of one degree or less have only been obtained by carefully controlling the self-assembly of monolayers of organic molecules such as silanes and thiols on smooth surfaces<sup>23,24</sup> on small surface areas. By comparison, the simple polymer coatings used here can exhibit a hysteresis of  $>0.07^\circ$  and can be deposited on substrates with complex geometries, like microfluidic channels. PDMS can also be adsorbed to glass and metallic surfaces<sup>36</sup>. We anticipate that tailoring the polymer–liquid pair by appropriate choice of polymer, by functionalization of the end-groups, or by imbibition with a good solvent that is immiscible with the partially wetting liquid<sup>37,38</sup>, will enable generalizing this method of eliminating contact angle hysteresis.

The same mobility of the polymer chains that yields such an extraordinarily low hysteresis also has major implications for the motion of liquid drops on the surface. Using a combination of experiment and hydrodynamic theory, we extract the dynamics of the microscopic contact angle, and then we use a model to

determine the fast relaxation time of surface-bound polymer chains. We validate its use here by rescaling the dynamics for different polymer chain lengths. In general, we propose that a contact line moving on a soft interfacial layer can be used as a nano-rheometer to extract the mechanical properties of a layer that are inaccessible by standard techniques.

## Methods

**Preparing the pseudo-brush.** A clean silicon wafer is exposed to oxygen plasma (20 min at a maximum RF power of 30 W, Harrick Plasma PDC-002) then incubated in the undiluted PDMS melt for 24 h at 100 °C: a procedure that produces an irreversibly adsorbed pseudo-brush<sup>39</sup>. Excess, unadsorbed chains are removed by copious rinsing in toluene. The dry thicknesses  $e$  of the resulting layers are obtained by ellipsometry (average over 3 locations) and do not measurably differ from layers that have been wetted. The thicknesses are between 2.5 and 5 nm and therefore do not change the visual aspect of the solid surface (see Supplementary Video). The PDMS oils in this study were obtained from Gelest, Inc., and used as-received. The polymerization index  $N$  is determined from the molecular weight MW provided by the manufacturer.

**Data availability.** Source data for Supplementary Fig. 1 are provided with the article in the Supplementary Data file. All other relevant data supporting the findings of this study are available from the corresponding authors on request.

## References

- de Gennes, P. G. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827–863 (1985).
- Joanny, J.-F. & de Gennes, P. G. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* **81**, 552–562 (1984).
- Delmas, M., Monthieux, M. & Ondarçuhu, T. Contact angle hysteresis at the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136102 (2011).
- Davitt, K., Pettersen, M. S. & Rolley, E. Thermally activated wetting dynamics in the presence of surface roughness. *Langmuir* **29**, 6884–6894 (2013).
- Ramiasa, M., Ralston, J., Fetzner, R. & Sedev, R. The influence of topography on dynamic wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **206**, 275–293 (2014).
- Shanahan, M. E. R. The spreading dynamics of a liquid drop on a viscoelastic solid. *J. Phys. D Appl. Phys.* **21**, 981–985 (1988).
- Long, D., Ajdari, A. & Leibler, L. Static and dynamic wetting properties of thin rubber films. *Langmuir* **12**, 5221–5230 (1996).
- Park, S. J. *et al.* Visualisation of asymmetric wetting ridges on soft solids with X-ray microscopy. *Nat. Commun.* **5**, 4369 (2014).
- Karpitschka, S. *et al.* Droplets move over viscoelastic substrates by surfing a ridge. *Nat. Commun.* **6**, 7891 (2015).
- Bäumchen, O. *et al.* Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 325102 (2012).
- Klein, J., Kumacheva, E., Mahalu, D., Perahia, D. & Fetters, L. J. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature* **370**, 634–636 (1994).
- Cohen, C., Restagno, F., Poulard, C. & Léger, L. Incidence of molecular organization on friction at soft polymer interfaces. *Soft Matter* **7**, 8535–8541 (2011).
- Chen, Y. L., Helm, C. A. & Israelachvili, J. N. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces. *J. Phys. Chem.* **95**, 10736–10747 (1991).
- Long, D., Ajdari, A. & Leibler, L. How do grafted polymer layers alter the dynamics of wetting? *Langmuir* **12**, 1675–1680 (1996).
- Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J. & Rolley, E. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739–805 (2009).
- Snøeijer, J. & Andreotti, B. Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45**, 269–292 (2013).
- Blake, T. D. & Haynes, J. M. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 421–423 (1969).
- Rolley, E. & Guthmann, C. Dynamics and hysteresis of the contact line between liquid hydrogen and cesium substrates. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166105 (2007).
- Voinov, O. V. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn* **11**, 714–721 (1976).
- Cox, R. G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *J. Fluid Mech.* **168**, 169–194 (1986).
- de Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* (Springer-Verlag, 2004).
- Cohen Stuart, M. A., de Vos, W. M. & Leermakers, F. A. M. Why surfaces modified by flexible polymers often have a finite contact angle for good solvents. *Langmuir* **22**, 1722–1728 (2006).



## ARTICLE

NATURE COMMUNICATIONS | DOI: 10.1038/ncomms12545

23. Brzoska, J. B., Ben Azouz, I. & Rondelez, F. Silanization of solid substrates: a step toward reproducibility. *Langmuir* **10**, 4367–4373 (1994).
24. Gupta, P., Ulman, A., Fanfan, S., Kornikov, A. & Loos, K. Mixed self-assembled monolayers of alkanethiolates on ultrasmooth gold do not exhibit contact-angle hysteresis. *J. Am. Chem. Soc.* **217**, 4–5 (2005).
25. Quéré, D. Wetting and roughness. *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71–99 (2008).
26. Bhushan, B. & Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1–108 (2011).
27. Yan, Y. Y., Gao, N. & Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 80–105 (2011).
28. Eggers, J. Contact line motion for partially wetting fluids. *Phys. Rev. E* **72**, 061605 (2005).
29. Snoeijer, J. H., Andreotti, B., Delon, G. & Fermigier, M. Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full scale hydrodynamic calculation. *J. Fluid Mech.* **579**, 63–83 (2007).
30. Huang, D. M., Sendner, C., Horinek, D., Netz, R. R. & Bocquet, L. Water slippage versus contact angle: a quasiuniversal relationship. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226101 (2008).
31. Style, R. W. & Dufresne, E. R. Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids. *Soft Matter* **8**, 7177 (2012).
32. Style, R. W. *et al.* Universal deformation of soft substrates near a contact line and the direct measurement of solid surface stresses. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 066103 (2013).
33. Lubbers, L. A. *et al.* Drops on soft solids: free energy and double transition of contact angles. *J. Fluid Mech.* **747**, R1 (2014).
34. Limat, L. Straight contact lines on a soft, incompressible solid. *Eur. Phys. J. E* **35**, 134 (2012).
35. Eral, H. B., 't Mannetje, D. J. C. M. & Oh, J. M. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid Polym. Sci.* **291**, 247–260 (2012).
36. Krumpfer, J. W. & McCarthy, T. J. Rediscovering silicones: 'unreactive' silicones react with inorganic surfaces. *Langmuir* **27**, 11514–11519 (2011).
37. Wong, T.-S. *et al.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature* **477**, 443–447 (2011).
38. Wexler, J. S. *et al.* Robust liquid-infused surfaces through patterned wettability. *Soft Matter* **11**, 5023–5029 (2015).
39. Léger, L., Raphaël, E. & Hervet, H. in *Polymers in Confined Environments*. (ed. Granick, S.) 186–225 (Springer, 1999).

**Acknowledgements**

K.D. acknowledges discussions with Frédéric Restagno and financial support from ANR REALWET. B.A. acknowledges discussions with Jacco Snoeijer and financial support from ANR Smart.

**Author contributions**

R.L. performed the experiments, analysed the data and prepared the figures and supplementary video, with support from E.R. and K.D. H.P. and B.A. analysed the data and conceived the model. K.D. initiated the experiments and wrote the manuscript.

**Additional information**

**Supplementary Information** accompanies this paper at <http://www.nature.com/naturecommunications>

**Competing financial interests:** The authors declare no competing financial interests.

**Reprints and permission** information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

**How to cite this article:** Lhermerout, R. *et al.* A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers. *Nat. Commun.* 7:12545 doi: 10.1038/ncomms12545 (2016).

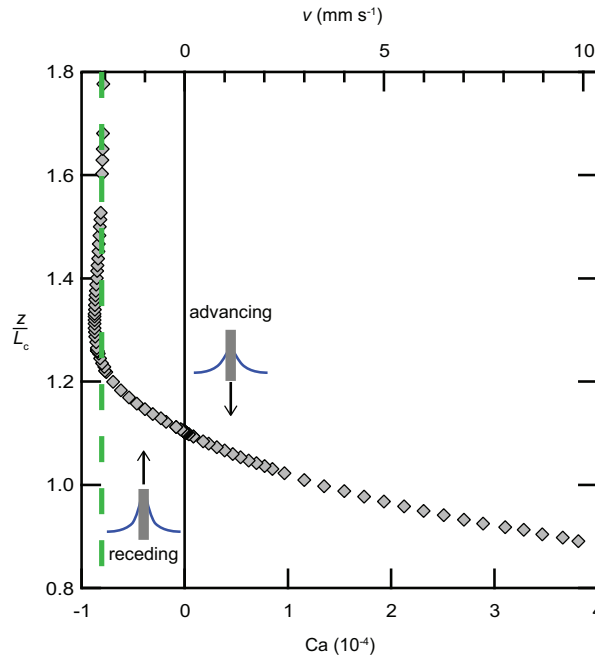


This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

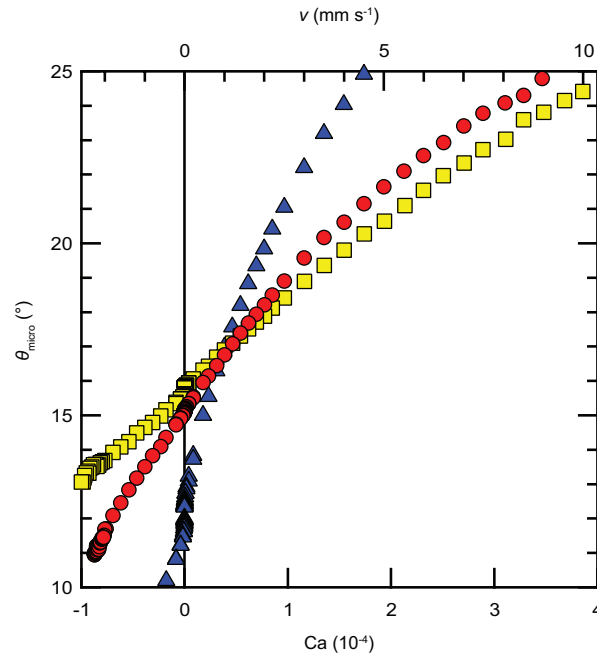
© The Author(s) 2016



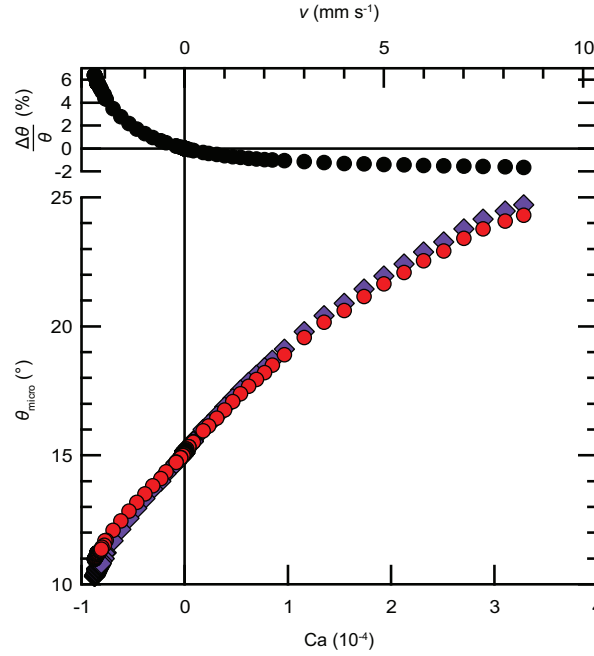
#### F.4 A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers (*Nat. Commun.*) - Compléments



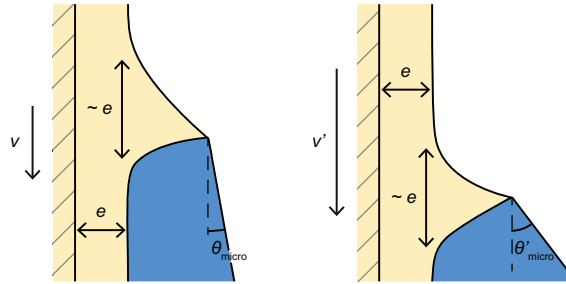
**Supplementary Figure 1 | Capillary rise  $z$  rescaled by the capillary length  $L_c$  as a function of the capillary number  $Ca$ .** (Corresponds to the experiment in Fig. 2.) Measurements are made in a classic dip-coating experiment with the entire apparatus tilted at an angle of about  $10^\circ$  from the vertical in order to facilitate optical viewing of the contact line, which would normally be obscured by the meniscus on the edges of the liquid-containing cuvette. For an advancing line, and for receding up to the coating transition (dashed vertical green line), the capillary rise  $z$  is determined from the stationary meniscus. In practice, to achieve a high precision, variations in  $z$  with respect to that at a reference velocity are measured. For the long (10 h) experimental runs required to attain low velocities, it is also necessary to monitor the bulk level of the temperature-controlled liquid bath. At  $Ca$  beyond the transition, liquid entrainment occurs and  $z(Ca)$  can only be obtained from the analysis of transients, i.e., the relaxation of the contact line at the front of the liquid film<sup>1</sup>. Hydrodynamics accounts for the viscous dissipation occurring at all scales and describes the full liquid-vapor interface profile, and therefore also  $z$ . In the lubrication theory used here, the flow is non-inertial, Navier slip is allowed at the plate in order to deal with the divergence of the viscous force, and corrections have been included to account for large slopes<sup>2</sup> and the inclined geometry of the plate. The microscopic parameters are the slip length  $l_c$  and the contact angle at this scale  $\theta_{\text{micro}}$ . We take  $l_c$  to be the size of a decane molecule (0.711 nm) and then numerically solve the problem to find  $\theta_{\text{micro}}$  from each measured  $z$ , yielding the curves in Fig. 2.



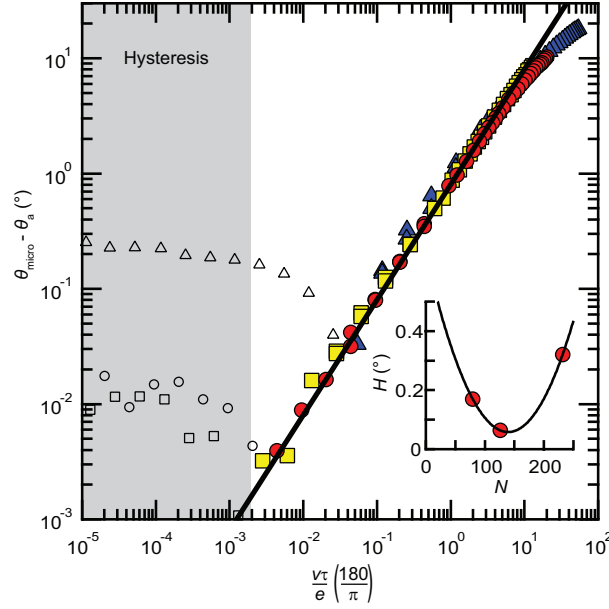
**Supplementary Figure 2 | Dynamics of the microscopic contact angle for PDMS coatings with different polymerization indices.** (Corresponds to the same data as shown in Fig. 3.) The microscopic contact angles have been obtained for three different lengths of PDMS ( $N = 79, 126, 232$  in yellow squares, red circles and blue triangles).



**Supplementary Figure 3 | Effect of the substrate deformation on the determination of the microscopic contact angle.** (Corresponds to the experiment in Fig. 2.) This figure shows how the microscopic contact angle is affected when one takes the cusp-shaped deformation into account when solving the hydrodynamic problem to extract  $\theta_{\text{micro}}$  from the measured  $\theta_{\text{Macro}}$  (see Supplementary Methods). The modified curve (purple diamonds) is very close to the one obtained for a flat substrate (red circles), with a relative difference of the order of a few percent (black circles). This leads to a commensurately small increase in the slope, validating the approximation of using a flat substrate when extracting  $\theta_{\text{micro}}$ . The fact that the presence of the cusp has only a minor effect can be understood from the fact that it is only a few nanometers in size. Due to the stress singularity at the contact line, viscous dissipation originates from the 6 or more decades of length scale separating the molecular scale from the capillary length, with each decade contributing a comparable amount to the dissipation. The cusp only affects the lowest half-decade and therefore only minimally  $\theta_{\text{micro}}$ .



**Supplementary Figure 4 | Illustration of a dynamic microscopic contact angle.** This figure shows the difference between the cusp-shaped deformation in the polymer film when the contact line is advancing at slower speed  $v$  and when it is advancing at faster speed  $v'$ . The local shape near the contact line is invariant and determined by Neumann conditions. However, the moving contact line causes a shear stress in the polymer film that tends to rotate the cusp and Neumann triangle. The microscopic contact angle is defined as the angle of the liquid-vapor interface measured with respect to the vertical plate, so a rotation of the cusp and Neumann triangle causes a change in the microscopic contact angle ( $\Delta\theta = \theta'_{\text{micro}} - \theta_{\text{micro}}$ ).



**Supplementary Figure 5 | Collapse of the dynamics for different pseudo-brushes shown on a logarithmic scale.** (Corresponds to the same data as shown in Fig. 3.  $N = 79, 126, 232$  in yellow squares, red circles and blue triangles.) The model accounts for viscoelastic dissipation in the pseudo-brush, but does not describe hysteresis. Here the hysteresis is small, but in order to test the model at extremely low forces — near the origin in Fig. 3 — it must be removed. This has been done by simply subtracting a constant “advancing contact angle”  $\theta_a$ , determined from the intercept of linear fit to  $\theta_{\text{micro}}$  at higher velocities. A simple subtraction is not entirely sufficient so a “hysteresis zone” still subsists at the lowest forces (open symbols). Nonetheless, where the hysteresis is truly tiny ( $N = 79$  and  $126$ ) a collapse is seen over nearly 5 decades including at high velocities, beyond the linear regime (black line). Inset: hysteresis as a function of polymerization index.

## SUPPLEMENTARY METHODS

### Procedure to determine the microscopic contact angle

To determine  $\theta_{\text{micro}}$  (Ca) from the measurements of the capillary rise  $z$  (Ca), we solve the lubrication equations extended to arbitrary slopes<sup>2</sup>. We introduce the curvilinear coordinate  $s$  along the liquid-vapor interface and write the equations governing the local film thickness  $h(s)$  and  $\theta(s)$

$$\frac{dh}{ds} = -\sin \theta \quad (1)$$

and

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

The asymptotic solution at the bath ( $s \rightarrow -\infty$ ) reads  $h \simeq -s$  and  $\theta = \pi/2 + c \exp(s) - \frac{\beta}{s^2}$ , where the constant  $c$  is fixed by the boundary condition at the contact line. For each experimental data point (each Ca),  $c$  is entirely determined by the condition that the contact line is located at  $z$ ;  $\theta_{\text{micro}}$ , the value of  $\theta$  when  $h = l_c$ , follows.

### Effect of the deformation of the substrate on the hydrodynamics

As described above, the lubrication theory used to find the microscopic contact angle assumes that the underlying solid substrate is flat. To estimate the impact of the cusp-shaped deformation on the determination of  $\theta_{\text{micro}}$ , we numerically solved the modified lubrication equations

$$\frac{dh}{ds} = -\sin \theta, \quad \frac{dx}{ds} = \cos \theta \quad (3)$$

and

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} = -\frac{\cos \theta}{L_c^2} - \frac{2 \sin^3 (\theta - \theta_S) \text{Ca}}{[(\theta - \theta_S) - \sin (\theta - \theta_S) \cos (\theta - \theta_S)] (h - h_S)^2}, \quad (4)$$

where we have introduced the coordinate  $x$  along the vertical direction, the position  $h_S$  and the local angle  $\theta_S$  of the solid-liquid interface with respect to the flat reference. For numerical computation, the cusp profile is modeled as an exponential function of range  $e$  and of slope  $\tan \theta_{\text{SL}}$  at the contact line ( $x = z$ )

$$h_S(x) = e \tan \theta_{\text{SL}} \exp\left(\frac{x-z}{e}\right), \quad \tan \theta_S(x) = -\tan \theta_{\text{SL}} \exp\left(\frac{x-z}{e}\right). \quad (5)$$

For the data shown in Supplementary Figure 3 we have taken  $e = 4$  nm and  $\tan \theta_{\text{SL}} = 0.6$ , values estimated for  $N = 126$ .

**SUPPLEMENTARY REFERENCES**

1. Delon, G., Fermigier, M., Snoeijer, J. H., Andreotti, B. Relaxation of a dewetting contact line. Part 2. Experiments. *J. Fluid Mech.* **604**, 55-75 (2008).
2. Snoeijer, J. H., Free-surface flows with large slopes: Beyond lubrication theory. *Phys. Fluids* **18**, 021701 (2006).





# Bibliographie

- [1] H. Perrin, R. Lhermerout, K. Davitt, E. Rolley, and B. Andreotti, “Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales,” *Phys. Rev. Lett.* **116**, 184 502 (2016).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.184502> *Cité pages 12 et 139*
- [2] R. Lhermerout, H. Perrin, E. Rolley, B. Andreotti, and K. Davitt, “A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers,” *Nat. Commun.* **7** (2016).  
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12545> *Cité pages 12 et 147*
- [3] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, 2005).  
*Cité pages 14, 42, et 127*
- [4] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, “Why is surface tension a force parallel to the interface?” *Am. J. Phys.* **79**, 999–1008 (2011).  
<http://scitation.aip.org/content/aapt/journal/ajp/79/10/10.1119/1.3619866> *Cité page 14*
- [5] P.-G. de Gennes, “Wetting : statics and dynamics,” *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827–863 (1985).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.57.827> *Cité pages 14, 15, 18, 66, et 70*
- [6] J.-F. Joanny and P.-G. de Gennes, “A model for contact angle hysteresis,” *J. Chem. Phys.* **81**, 552–562 (1984).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/1/10.1063/1.447337> *Cité pages 15, 46, 65, 66, 69, 70, 71, 83, 90, et 91*
- [7] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, “Wetting and spreading,” *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739–805 (2009).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.739> *Cité pages 15, 17, 18, 66, 77, 80, et 95*
- [8] C. Huh and L. E. Scriven, “Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line,” *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85 – 101 (1971).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979771901883> *Cité pages 15, 18, et 66*
- [9] J. Eggers and H. A. Stone, “Characteristic lengths at moving contact lines for a perfectly wetting fluid : the influence of speed on the dynamic contact angle,” *J. Fluid Mech.* **505**, 309–321 (2004).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112004008663](http://journals.cambridge.org/article_S0022112004008663) *Cité page 15*
- [10] J. Eggers, “Contact line motion for partially wetting fluids,” *Phys. Rev. E* **72**, 061 605 (2005).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.72.061605> *Cité page 15*
- [11] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat, “Boundary Conditions in the Vicinity of a Dynamic Contact Line : Experimental Investigation of Viscous Drops Sliding Down an Inclined Plane,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 024 503 (2005).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.024503> *Cité page 15*
- [12] I. Peters, J. H. Snoeijer, A. Daerr, and L. Limat, “Coexistence of Two Singularities in Dewetting Flows : Regularizing the Corner Tip,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 114 501 (2009).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.114501> *Cité page 15*

- [13] J. H. Snoeijer and B. Andreotti, “Moving Contact Lines : Scales, Regimes, and Dynamical Transitions,” *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45**, 269–292 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734> *Cité pages 15, 18, 59, 66, 111, et 137*
- [14] O. V. Voinov, “Hydrodynamics of wetting,” *Fluid Dynamics* **11**, 714–721 (1976).  
<http://dx.doi.org/10.1007/BF0101296> *Cité pages 15, 19, 59, 66, 111, et 137*
- [15] R. G. Cox, “The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow,” *J. Fluid Mech.* **168**, 169–194 (1986).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112086000332](http://journals.cambridge.org/article_S0022112086000332) *Cité pages 15, 19, 59, 66, 111, et 137*
- [16] E. Raphaël and P.-G. de Gennes, “Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem,” *J. Chem. Phys.* **90**, 7577–7584 (1989).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/90/12/10.1063/1.456191>  
*Cité pages 15, 67, 68, 77, et 95*
- [17] J.-F. Joanny and M. O. Robbins, “Motion of a contact line on a heterogeneous surface,” *J. Chem. Phys.* **92**, 3206–3212 (1990).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/92/5/10.1063/1.458579>  
*Cité pages 15, 67, 68, 77, et 95*
- [18] D. Ertaş and M. Kardar, “Critical dynamics of contact line depinning,” *Phys. Rev. E* **49**, R2532–R2535 (1994).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.49.R2532> *Cité pages 15, 77, et 95*
- [19] A. Rosso and W. Krauth, “Roughness at the depinning threshold for a long-range elastic string,” *Phys. Rev. E* **65**, 025 101 (2002).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.65.025101> *Cité pages 15, 77, 80, et 95*
- [20] D. Quéré, “Wetting and Roughness,” *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 71–99 (2008).  
<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434> *Cité pages 16 et 45*
- [21] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction,” *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1 – 108 (2011).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000289> *Cité page 16*
- [22] Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott, “Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process : A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces,” *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 80 – 105 (2011).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001552> *Cité page 16*
- [23] H. B. Eral, D. J. C. M. ’t Mannetje, and J. M. Oh, “Contact angle hysteresis : a review of fundamentals and applications,” *Colloid Polym. Sci.* **291**, 247–260 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00396-012-2796-6> *Cité pages 16 et 45*
- [24] J. P. Stokes, A. P. Kushnick, and M. O. Robbins, “Interface Dynamics in Porous Media : A Random-Field Description,” *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1386–1389 (1988).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.1386> *Cité page 17*
- [25] S. Lemerle, J. Ferré, C. Chappert, V. Mathet, T. Giamarchi, and P. Le Doussal, “Domain Wall Creep in an Ising Ultrathin Magnetic Film,” *Phys. Rev. Lett.* **80**, 849–852 (1998).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.849> *Cité page 17*
- [26] P. J. Metaxas, J. P. Jamet, A. Mougin, M. Cormier, J. Ferré, V. Baltz, B. Rodmacq, B. Dieny, and R. L. Stamps, “Creep and Flow Regimes of Magnetic Domain-Wall Motion in Ultrathin Pt/Co/Pt Films with Perpendicular Anisotropy,” *Phys. Rev. Lett.* **99**, 217 208 (2007).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.217208> *Cité page 17*
- [27] A.-L. Barabási and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, 1995). *Cité page 17*

- [28] R. A. Hayes and J. Ralston, "Forced Liquid Movement on Low Energy Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 429–438 (1993).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979783713433>  
*Cité pages 17, 18, 20, 25, 37, 66, et 112*
- [29] M. Fabretto, R. Sedev, and J. Ralston, *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 3* (CRC Press, 2003), chap. Advancing, receding and vibrated contact angles on rough hydrophobic surfaces, pp. 161–173.  
*Cité page 18*
- [30] T. S. Meiron, A. Marmur, and I. Sam Saguy, "Contact angle measurement on rough surfaces," *J. Colloid Interface Sci.* **274**, 637 – 644 (2004).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704001973>  
*Cité page 18*
- [31] P. G. Petrov and J. G. Petrov, "A Combined Molecular-Hydrodynamic Approach to Wetting Kinetics," *Langmuir* **8**, 1762–1767 (1992).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la00043a013>  
*Cité pages 18, 25, 37, 66, et 67*
- [32] J. G. Petrov and P. G. Petrov, "Forced advancement and retraction of polar liquids on a low energy surface," *Colloids and Surfaces* **64**, 143 – 149 (1992).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016666229280093H>  
*Cité pages 18, 20, 37, 66, et 112*
- [33] T. D. Blake, *Wettability* (Marcel Dekker, Inc., 1993), Vol. 49, chap. Dynamic Contact Angles and Wetting Kinetics, pp. 251–309.  
*Cité pages 18, 66, et 67*
- [34] A. Prevost, E. Rolley, and C. Guthmann, "Thermally Activated Motion of the ContactLine of a Liquid  $^4\text{He}$  Meniscus on a Cesium Substrate," *Phys. Rev. Lett.* **83**, 348–351 (1999).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.348> *Cité pages 18, 19, 25, 49, 66, 84, 110, 117, et 127*
- [35] A. Prevost, *Dynamique de la ligne de contact d'un ménisque d'hélium-4 liquide sur un substrat désordonné de césium*, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud (1999).  
*Cité pages 18, 19, 25, 38, 49, 66, 84, 98, 110, 117, 127, et 128*
- [36] T. D. Blake and Y. D. Shikhmurzaev, "Dynamic Wetting by Liquids of Different Viscosity," *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 196 – 202 (2002).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979702985139>  
*Cité pages 18, 37, et 66*
- [37] D. Seveno, A. Vaillant, R. Rioboo, H. Adão, J. Conti, and J. De Coninck, "Dynamics of Wetting Revisited," *Langmuir* **25**, 13 034–13 044 (2009), pMID : 19845346.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la901125a>  
*Cité pages 18, 20, 25, 37, 66, 67, et 112*
- [38] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Fetzer, and R. Sedev, "Contact Line Friction in Liquid-Liquid Displacement on Hydrophobic Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **115**, 24 975–24 986 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp209140a>  
*Cité pages 18, 37, et 66*
- [39] K. Davitt, M. S. Pettersen, and E. Rolley, "Thermally Activated Wetting Dynamics in the Presence of Surface Roughness," *Langmuir* **29**, 6884–6894 (2013), pMID : 23706171.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la400649h> *Cité pages 18, 19, 25, 49, 66, 84, 97, 110, 115, 117, et 118*
- [40] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Fetzer, and R. Sedev, "Nanoroughness Impact on Liquid-Liquid Displacement," *J. Phys. Chem. C* **116**, 10 934–10 943 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp2120274>  
*Cité pages 18, 37, 66, 80, 84, et 97*
- [41] M. Ramiasa, J. Ralston, R. Fetzer, R. Sedev, D. M. Fopp-Spori, C. Morhard, C. Pacholski, and J. P. Spatz, "Contact Line Motion on Nanorough Surfaces : A Thermally Activated Process," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7159–7171 (2013), pMID : 23607786.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja3104846> *Cité pages 18, 19, 24, 37, 49, 66, 80, 84, 97, 103, et 110*
- [42] T. D. Blake and J. Haynes, "Kinetics of Liquid/Liquid Displacement," *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 421 – 423 (1969).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979769904111>  
*Cité pages 18, 19, 24, 49, 66, 78, et 84*

- [43] M. J. de Ruijter, T. D. Blake, and J. De Coninck, "Dynamic Wetting Studied by Molecular Modeling Simulations of Droplet Spreading," *Langmuir* **15**, 7836–7847 (1999).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la9901711> *Cité pages 18, 19, et 49*
- [44] A. Prevost, M. Poujade, E. Rolley, and C. Guthmann, "Wetting of  $^4\text{He}$  on rough cesium substrates," *Physica B* **280**, 80 – 84 (2000).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452699014593>  
*Cité pages 18, 19, 37, 49, 66, 84, 110, 117, et 127*
- [45] E. Rolley and C. Guthmann, "Dynamics and Hysteresis of the Contact Line between Liquid Hydrogen and Cesium Substrates," *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166 105 (2007).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.166105> *Cité pages 18, 19, 25, 49, 66, 84, 110, 117, et 127*
- [46] T. D. Blake and J. De Coninck, "Dynamics of wetting and Kramers' theory," *EPJ Special Topics* **197**, 249–264 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2011-01467-2> *Cité pages 18, 19, 24, 66, 78, et 84*
- [47] D. Duuvivier, T. D. Blake, and J. De Coninck, "Toward a Predictive Theory of Wetting Dynamics," *Langmuir* **29**, 10 132–10 140 (2013), pMID : 23844877.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la4017917> *Cité pages 18, 19, et 49*
- [48] R. Sedev, "The molecular-kinetic approach to wetting dynamics : Achievements and limitations," *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 661 – 669 (2015).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614002632>  
*Cité pages 18, 19, et 49*
- [49] J. H. Snoeijer, G. Delon, M. Fermigier, and B. Andreotti, "Avoided Critical Behavior in Dynamically Forced Wetting," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 174 504 (2006).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.174504> *Cité pages 18, 25, et 66*
- [50] J. H. Snoeijer, "Free-surface flows with large slopes : Beyond lubrication theory," *Phys. Fluids* **18** (2006).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/18/2/10.1063/1.2171190>  
*Cité pages 18, 35, 61, 66, 135, et 137*
- [51] J. H. Snoeijer, B. Andreotti, G. Delon, and M. Fermigier, "Relaxation of a dewetting contact line. Part 1. A full-scale hydrodynamic calculation," *J. Fluid Mech.* **579**, 63–83 (2007).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112007005216](http://journals.cambridge.org/article_S0022112007005216) *Cité pages 18, 25, et 66*
- [52] J. H. Snoeijer, J. Ziegler, B. Andreotti, M. Fermigier, and J. Eggers, "Thick Films of Viscous Fluid Coating a Plate Withdrawn from a Liquid Reservoir," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 244 502 (2008).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.244502> *Cité pages 18, 25, et 66*
- [53] G. Delon, M. Fermigier, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, "Relaxation of a dewetting contact line. Part 2. Experiments," *J. Fluid Mech.* **604**, 55–75 (2008).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112008000979](http://journals.cambridge.org/article_S0022112008000979) *Cité pages 18, 25, 33, 35, 66, et 78*
- [54] J. Ziegler, J. H. Snoeijer, and J. Eggers, "Film transitions of receding contact lines," *EPJ Special Topics* **166**, 177–180 (2009).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2009-00902-3> *Cité pages 18, 35, et 66*
- [55] M. Schneemilch, R. A. Hayes, J. G. Petrov, and J. Ralston, "Dynamic Wetting and Dewetting of a Low-Energy Surface by Pure Liquids," *Langmuir* **14**, 7047–7051 (1998).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la980476k> *Cité pages 18, 20, 37, 66, 67, et 112*
- [56] J. G. Petrov, J. Ralston, M. Schneemilch, and R. A. Hayes, "Dynamics of Partial Wetting and Dewetting of an Amorphous Fluoropolymer by Pure Liquids," *Langmuir* **19**, 2795–2801 (2003).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la026692h> *Cité pages 18, 20, 37, 66, 67, et 112*
- [57] J. G. Petrov, J. Ralston, M. Schneemilch, and R. A. Hayes, "Dynamics of Partial Wetting and Dewetting in Well-Defined Systems," *J. Phys. Chem. B* **107**, 1634–1645 (2003).  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp026723h> *Cité pages 18, 20, 66, 67, et 112*

- [58] H. Vasilchina, I. Tzonova, and J. G. Petrov, "Transitions from static wetting to steady dewetting and deposition of liquid-film on partially wettable polymer surface," *Colloids Surf., A* **250**, 317 – 324 (2004).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704004959>  
*Cité pages 18, 20, 25, 66, 67, et 112*
- [59] R. Fetzer and J. Ralston, "Dynamic Dewetting Regimes Explored," *J. Phys. Chem. C* **113**, 8888–8894 (2009).  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp901719d>  
*Cité pages 18, 20, 24, 37, 66, et 112*
- [60] V. de Jonghe and D. Chatain, "Experimental study of wetting hysteresis on surfaces with controlled geometrical and/or chemical defects," *Acta Mater.* **43**, 1505 – 1515 (1995).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095671519400364N>  
*Cité pages 19, 37, 42, 66, 80, 84, 97, 98, 110, et 127*
- [61] S. M. M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub, and M. Toulemonde, "Wetting on nanorough surfaces," *Phys. Rev. E* **67**, 031604 (2003).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.031604> *Cité pages 19, 66, 80, 84, 97, 98, 101, 102, et 110*
- [62] S. M. M. Ramos, E. Charlaix, and A. Benyagoub, "Contact angle hysteresis on nano-structured surfaces," *Surf. Sci.* **540**, 355 – 362 (2003).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602803008525>  
*Cité pages 19, 66, 80, 84, 97, 98, 101, et 102*
- [63] S. Ramos and A. Tanguy, "Pinning-depinning of the contact line on nanorough surfaces," *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **19**, 433–440 (2006).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2005-10056-0> *Cité pages 19, 66, 80, 84, 97, 98, 100, 101, 102, et 103*
- [64] M. Reyssat and D. Quéré, "Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects," *J. Phys. Chem. B* **113**, 3906–3909 (2009), pMID : 19673137.  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp8066876> *Cité pages 19, 66, 80, 84, et 97*
- [65] D. Guan, Y. J. Wang, E. Charlaix, and P. Tong, "Asymmetric and Speed-Dependent Capillary Force Hysteresis and Relaxation of a Suddenly Stopped Moving Contact Line," *Phys. Rev. Lett.* **116**, 066102 (2016).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.066102> *Cité pages 19, 49, 66, 84, et 117*
- [66] M. E. R. Shanahan, "The spreading dynamics of a liquid drop on a viscoelastic solid," *J. Phys. D : Appl. Phys.* **21**, 981 (1988).  
<http://stacks.iop.org/0022-3727/21/i=6/a=019> *Cité pages 20 et 51*
- [67] M. E. R. Shanahan and A. Carré, "Spreading and dynamics of liquid drops involving nanometric deformations on soft substrates," *Colloids Surf., A* **206**, 115 – 123 (2002).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702000845>  
*Cité pages 20, 37, et 51*
- [68] D. Long, A. Ajdari, and L. Leibler, "Static and Dynamic Wetting Properties of Thin Rubber Films," *Langmuir* pp. 5221–5230 (1996).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la9604700> *Cité pages 20 et 51*
- [69] S. Karpitschka, S. Das, M. van Gorcum, H. Perrin, B. Andreotti, and J. H. Snoeijer, "Droplets move over viscoelastic substrates by surfing a ridge," *Nat. Commun.* **6** (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8891> *Cité pages 20, 51, 54, et 58*
- [70] A. Eddi, K. G. Winkels, and J. H. Snoeijer, "Short time dynamics of viscous drop spreading," *Phys. Fluids* **25** (2013).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/25/1/10.1063/1.4788693>  
*Cité page 25*
- [71] R. V. Sedev and J. G. Petrov, "The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment," *Colloids and Surfaces* **53**, 147 – 156 (1991).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/01666229180041L> *Cité page 25*



- [72] R. V. Sedev and J. G. Petrov, "Influence of geometry on steady dewetting kinetics," *Colloids and Surfaces* **62**, 141 – 151 (1992).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662292800465> Cité page 25
- [73] R. V. Sedev, J. G. Petrov, and A. W. Neumann, "Effect of Swelling of a Polymer Surface on Advancing and Receding Contact Angles," *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 36–42 (1996).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979796902714> Cité page 25
- [74] S. Moulinet, *Rugosité et dynamique d'une ligne de contact sur un substrat désordonné*, Ph.D. thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot (2003).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003202/> Cité pages 25, 37, 38, 80, 84, 95, 97, et 128
- [75] J. Eggers, "Hydrodynamic Theory of Forced Dewetting," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094 502 (2004).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.094502> Cité page 25
- [76] J. Eggers, "Existence of receding and advancing contact lines," *Phys. Fluids* **17** (2005).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/17/8/10.1063/1.2009007> Cité page 25
- [77] G. Delon, *Nature de la transition de Landau-Levich*, Ph.D. thesis, Université Paris 7 - Denis Diderot (2007).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00518433/> Cité pages 25, 35, et 78
- [78] A. Marchand, *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires*, Ph.D. thesis, Université Paris VII - Denis Diderot (2011).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00656423/> Cité pages 25, 50, 78, 79, 81, et 137
- [79] J. G. Petrov and R. V. Sedev, "On the existence of a maximum speed of wetting," *Colloids and Surfaces* **13**, 313 – 322 (1985).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662285800305> Cité pages 25 et 37
- [80] R. V. Sedev and J. G. Petrov, "Influence of geometry of the three-phase system on the maximum speed of wetting," *Colloids and Surfaces* **34**, 197 – 201 (1988).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662288800970> Cité pages 25, 37, et 67
- [81] R. V. Sedev, C. Budziak, J. G. Petrov, and A. W. Neumann, "Dynamic Contact Angles at Low Velocities," *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 392 – 399 (1993).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197978371338X> Cité page 25
- [82] T. S. Chan, J. H. Snoeijer, and J. Eggers, "Theory of the forced wetting transition," *Phys. Fluids* **24** (2012).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/24/7/10.1063/1.4736531> Cité page 34
- [83] G. Berteloot, C.-T. Pham, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat, "Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle," *EPL* **83**, 14003 (2008).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=1/a=14003> Cité page 35
- [84] A.-M. Cazabat and G. Guena, "Evaporation of macroscopic sessile droplets," *Soft Matter* **6**, 2591–2612 (2010).  
<http://dx.doi.org/10.1039/B924477H> Cité page 35
- [85] V. Janeček, B. Andreotti, D. Pražák, T. Bárta, and V. S. Nikolayev, "Moving contact line of a volatile fluid," *Phys. Rev. E* **88**, 060 404 (2013).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.88.060404> Cité page 35
- [86] N. J. Cira, A. Benusiglio, and M. Prakash, "Vapour-mediated sensing and motility in two-component droplets," *Nature* **519**, 446–450 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1038/nature14272> Cité page 35



- [87] J. Eggers, "Toward a description of contact line motion at higher capillary numbers," *Phys. Fluids* **16**, 3491–3494 (2004).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/16/9/10.1063/1.1776071>  
*Cité page 35*
- [88] D. M. Huang, C. Sendner, D. Horinek, R. R. Netz, and L. Bocquet, "Water Slippage versus Contact Angle : A Quasiuniversal Relationship," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226 101 (2008).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.226101>  
*Cité pages 36 et 137*
- [89] C. Cottin-Bizonne, A. Steinberger, B. Cross, O. Raccurt, and E. Charlaix, "Nanohydrodynamics : The Intrinsic Flow Boundary Condition on Smooth Surfaces," *Langmuir* **24**, 1165–1172 (2008), pMID : 18266337.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la7024044>  
*Cité pages 36 et 137*
- [90] P. G. Petrov and J. G. Petrov, "Comparison of the static and dynamic contact angle hysteresis at low velocities of the three-phase contact line," *Colloids and Surfaces* **61**, 227 – 240 (1991).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016666229180312C>  
*Cité page 37*
- [91] J. G. Petrov, J. Ralston, and R. A. Hayes, "Dewetting Dynamics on Heterogeneous Surfaces. A Molecular-Kinetic Treatment," *Langmuir* **15**, 3365–3373 (1999).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la971012>  
*Cité page 37*
- [92] J. G. Petrov and R. V. Sedev, "Quasi-static shape of the steady moving meniscus - comparison of the apparent and extrapolated dynamic contact angles," *Colloids Surf., A* **74**, 233 – 241 (1993).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579380266H>  
*Cité page 37*
- [93] P. G. Petrov and J. G. Petrov, "Extrapolated Dynamic Contact Angle and Viscous Deformation of a Steady Moving Meniscus at a Vertical Flat Wall," *Langmuir* **11**, 3261–3268 (1995).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la00008a061>  
*Cité page 37*
- [94] Y. Yuan and T. R. Lee, *Surface Science Techniques* (Springer Berlin Heidelberg, 2013), chap. Contact Angle and Wetting Properties, pp. 3–34.  
[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1)  
*Cité page 37*
- [95] J.-M. Di Meglio, "Contact Angle Hysteresis and Interacting Surface Defects," *EPL* **17**, 607 (1992).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/17/i=7/a=006>  
*Cité pages 37, 38, 66, 80, et 128*
- [96] R. A. Hayes and J. Ralston, "Contact angle relaxation on low energy surfaces," *Colloids Surf., A* **80**, 137 – 146 (1993).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579380192H>  
*Cité page 37*
- [97] R. A. Hayes, A. C. Robinson, and J. Ralston, "A Wilhelmy Technique for the Rapid Assessment of Solid Wetting Dynamics," *Langmuir* **10**, 2850–2852 (1994).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la00020a057>  
*Cité page 37*
- [98] E. Tomasetti, P. G. Rouxhet, and R. Legras, "Viscoelastic Behavior of Polymer Surface during Wetting and Dewetting Processes," *Langmuir* **14**, 3435–3439 (1998).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la980003d>  
*Cité page 37*
- [99] S. Moulinet, C. Guthmann, and E. Rolley, "Dissipation in the dynamics of a moving contact line : effect of the substrate disorder," *Eur. Phys. J. B* **37**, 127–136 (2004).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2004-00037-9>  
*Cité pages 37, 84, 95, et 97*
- [100] S. Moulinet, A. Rosso, W. Krauth, and E. Rolley, "Width distribution of contact lines on a disordered substrate," *Phys. Rev. E* **69**, 035 103 (2004).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.69.035103>  
*Cité pages 38, 110, 127, et 128*
- [101] A. Prevost, E. Rolley, and C. Guthmann, "Dynamics of a helium-4 meniscus on a strongly disordered cesium substrate," *Phys. Rev. B* **65**, 064 517 (2002).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.064517>  
*Cité pages 38, 110, 127, et 128*

- [102] S. Moulinet, C. Guthmann, and E. Rolley, “Roughness and dynamics of a contact line of a viscous fluid on a disordered substrate,” *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **8**, 437–443 (2002).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2002-10032-2> *Cité pages 38 et 128*
- [103] S. Moulinet, A. Rosso, W. Krauth, and E. Rolley, “Width distribution of contact lines on a disordered substrate,” *Phys. Rev. E* **69**, 035 103 (2004).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.69.035103> *Cité pages 38 et 128*
- [104] P. Le Doussal, K. J. Wiese, S. Moulinet, and E. Rolley, “Height fluctuations of a contact line : A direct measurement of the renormalized disorder correlator,” *EPL* **87**, 56 001 (2009).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/87/i=5/a=56001> *Cité pages 38 et 128*
- [105] T. Liu, P. Sen, and C.-J. Kim, “Characterization of Nontoxic Liquid-Metal Alloy Galinstan for Applications in Microdevices,” *J. Microelectromech. Syst* **21**, 443–450 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1109/JMEMS.2011.2174421> *Cité pages 42, 110, et 127*
- [106] M. R. Khan, C. B. Eaker, E. F. Bowden, and M. D. Dickey, “Giant and switchable surface activity of liquid metal via surface oxidation,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 14 047–14 051 (2014).  
<http://www.pnas.org/content/111/39/14047.abstract> *Cité pages 42, 110, et 127*
- [107] T. Svitova, O. Theodoly, S. Christiano, R. M. Hill, and C. J. Radke, “Wetting Behavior of Silicone Oils on Solid Substrates Immersed in Aqueous Electrolyte Solutions,” *Langmuir* **18**, 6821–6829 (2002).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la020006x> *Cité pages 42, 110, et 128*
- [108] O. Bäumchen and K. Jacobs, “Slip effects in polymer thin films,” *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 033 102 (2010).  
<http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=3/a=033102> *Cité pages 42 et 114*
- [109] J. Klein, E. Kumacheva, D. Mahalu, D. Perahia, and L. J. Fetters, “Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes,” *Nature* **370**, 634–636 (1994).  
<http://dx.doi.org/10.1038/370634a0> *Cité page 42*
- [110] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, and G. Reiter, “Friction Induced by Grafted Polymeric Chains,” *Langmuir* **17**, 388–398 (2001).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la0007067> *Cité page 42*
- [111] C. Cohen, F. Restagno, C. Poulard, and L. Léger, “Incidence of the molecular organization on friction at soft polymer interfaces,” *Soft Matter* **7**, 8535–8541 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C1SM05874F> *Cité page 42*
- [112] L. Léger, E. Raphaël, and H. Hervet, *Polymers in Confined Environments* (Springer Berlin Heidelberg, 1999), chap. Surface-Anchored Polymer Chains : Their Role in Adhesion and Friction, pp. 185–225.  
[http://dx.doi.org/10.1007/3-540-69711-X\\_5](http://dx.doi.org/10.1007/3-540-69711-X_5) *Cité page 43*
- [113] M. A. Cohen Stuart, W. M. de Vos, and F. A. M. Leermakers, “Why Surfaces Modified by Flexible Polymers Often Have a Finite Contact Angle for Good Solvents,” *Langmuir* **22**, 1722–1728 (2006), pMID : 16460097.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la052720v> *Cité page 43*
- [114] M. A. Cohen Stuart and F. A. M. Leermakers, “Wetting at a polymer gel–vapor interface ; a system not influenced by a long-range van der Waals contribution,” *Physica A* **370**, 251 – 257 (2006).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437106002962> *Cité page 43*
- [115] P. Muller, G. Sudre, and O. Théodoly, “Wetting Transition on Hydrophobic Surfaces Covered by Polyelectrolyte Brushes,” *Langmuir* **24**, 9541–9550 (2008), pMID : 18652425.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la801406x> *Cité page 43*
- [116] C. Monteux, A. Tay, T. Narita, Y. De Wilde, and F. Lequeux, “The role of hydration in the wetting of a soluble polymer,” *Soft Matter* **5**, 3713–3717 (2009).  
<http://dx.doi.org/10.1039/B907015J> *Cité page 43*

- [117] T. Kajiya, A. Daerr, T. Narita, L. Royon, F. Lequeux, and L. Limat, “Dynamics of the contact line in wetting and diffusing processes of water droplets on hydrogel (PAMPS-PAAM) substrates,” *Soft Matter* **7**, 11 425–11 432 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C1SM05944K> *Cité page 43*
- [118] Y. Hu, X. Chen, G. M. Whitesides, J. J. Vlassak, and Z. Suo, “Indentation of polydimethylsiloxane submerged in organic solvents,” *J. Mater. Res.* **26**, 785–795 (2011).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S088429141000035X](http://journals.cambridge.org/article_S088429141000035X) *Cité pages 43 et 56*
- [119] J. W. Krumpfer and T. J. McCarthy, “Rediscovering Silicones : “Unreactive” Silicones React with Inorganic Surfaces,” *Langmuir* **27**, 11 514–11 519 (2011), pMID : 21809882.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la202583w> *Cité pages 44 et 46*
- [120] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserre, and J.-J. Benattar, “Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers,” *Langmuir* **7**, 1647–1651 (1991).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la00056a017> *Cité pages 46 et 119*
- [121] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, “Silanization of Solid Substrates : A Step Toward Reproducibility,” *Langmuir* **10**, 4367–4373 (1994).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la00023a072> *Cité pages 46 et 119*
- [122] P. Gupta, A. Ulman, S. Fanfan, A. Korniaikov, and K. Loos, “Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Ultrasooth Gold Do Not Exhibit Contact-Angle Hysteresis,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4–5 (2005), pMID : 15631420.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja044623e> *Cité pages 46 et 119*
- [123] M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzner, M. Paulus, R. Seemann, and K. Jacobs, “Self-assembled silane monolayers : an efficient step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces,” *Surf. Interface Anal.* **47**, 557–564 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1002/sia.5729> *Cité pages 46 et 119*
- [124] C. W. Extrand and Y. Kumagai, “Contact Angles and Hysteresis on Soft Surfaces,” *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 191 – 200 (1996).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979796906116> *Cité page 46*
- [125] G. Reiter, *Soft-Matter Characterization* (Springer Berlin Heidelberg, 2008), chap. Visualizing Properties of Polymers at Interfaces, pp. 1243–1292.  
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-4465-6> *Cité page 46*
- [126] D. F. Cheng, C. Urata, B. Masheder, and A. Hozumi, “A Physical Approach To Specifically Improve the Mobility of Alkane Liquid Drops,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10 191–10 199 (2012), pMID : 22647061.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja302903e> *Cité page 46*
- [127] R. W. Style, Y. Che, S. J. Park, B. M. Weon, J. H. Je, C. Hyland, G. K. German, M. P. Power, L. A. Wilen, J. S. Wettlaufer, and E. R. Dufresne, “Patterning droplets with durotaxis,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 12 541–12 544 (2013).  
<http://www.pnas.org/content/110/31/12541.abstract> *Cité page 46*
- [128] B. Zuo, C. Qian, D. Yan, Y. Liu, W. Liu, H. Fan, H. Tian, and X. Wang, “Probing Glass Transitions in Thin and Ultrathin Polystyrene Films by Stick–Slip Behavior during Dynamic Wetting of Liquid Droplets on Their Surfaces,” *Macromolecules* **46**, 1875–1882 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma3023734> *Cité page 46*
- [129] J. Dupas, E. Verneuil, M. Van Landeghem, B. Bresson, L. Forny, M. Ramaioli, F. Lequeux, and L. Talini, “Glass Transition Accelerates the Spreading of Polar Solvents on a Soluble Polymer,” *Phys. Rev. Lett.* **112**, 188 302 (2014).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.188302> *Cité page 46*
- [130] T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, and J. Aizenberg, “Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity,” *Nature* **477**, 443–447 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1038/nature10447> *Cité page 46*

- [131] J. S. Wexler, A. Grosskopf, M. Chow, Y. Fan, I. Jacobi, and H. A. Stone, “Robust liquid-infused surfaces through patterned wettability,” *Soft Matter* **11**, 5023–5029 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C5SM00611B> *Cité page 46*
- [132] F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H.-J. Butt, and D. Vollmer, “Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces,” *Soft Matter* **11**, 7617–7626 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C5SM01809A> *Cité page 46*
- [133] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)* (CRC Press, 2010). *Cité pages 47 et 131*
- [134] G. Berteloot, *Déposition de particules sous évaporation : Application au dip-coating.*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (2009).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00584912v1> *Cité page 48*
- [135] G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux, and L. Limat, “Evaporation of a sessile droplet : Inside the coffee stain,” *J. Colloid Interface Sci.* **370**, 155 – 161 (2012).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711013312> *Cité page 48*
- [136] G. Berteloot, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat, “Dip coating with colloids and evaporation,” *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* **68**, 69–73 (2013).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270112001651> *Cité page 48*
- [137] E. Rio, *Gouttes, Flaques et Arches sèches : des lignes de contact en présence d’un écoulement*, Ph.D. thesis, Université Paris 6 (2005).  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010466/> *Cité page 48*
- [138] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat, “Moving Contact Lines of a Colloidal Suspension in the Presence of Drying,” *Langmuir* **22**, 3186–3191 (2006), pMID : 16548576.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la052989e> *Cité page 48*
- [139] Y. L. Chen, C. A. Helm, and J. N. Israelachvili, “Molecular Mechanisms Associated with Adhesion and Contact Angle Hysteresis of Monolayer Surfaces,” *J. Phys. Chem.* **95**, 10 736–10 747 (1991).  
<http://dx.doi.org/10.1021/j100179a041> *Cité page 48*
- [140] S. J. Park, B. M. Weon, J. S. Lee, J. Lee, J. Kim, and J. H. Je, “Visualization of asymmetric wetting ridges on soft solids with X-ray microscopy,” *Nat. Commun.* **5** (2014), pMID : 18652425.  
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5369> *Cité page 50*
- [141] S. Das, A. Marchand, B. Andreotti, and J. H. Snoeijer, “Elastic deformation due to tangential capillary forces,” *Phys. Fluids* **23** (2011).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/23/7/10.1063/1.3615640> *Cité page 50*
- [142] E. R. Jerison, Y. Xu, L. A. Wilen, and E. R. Dufresne, “Deformation of an Elastic Substrate by a Three-Phase Contact Line,” *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186 103 (2011).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.186103> *Cité page 50*
- [143] L. Limat, “Straight contact lines on a soft, incompressible solid,” *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **35**, 1–13 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2012-12134-6> *Cité page 50*
- [144] A. Marchand, S. Das, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, “Contact Angles on a Soft Solid : From Young’s Law to Neumann’s Law,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 236 101 (2012).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.236101> *Cité page 50*
- [145] A. Marchand, S. Das, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, “Capillary Pressure and Contact Line Force on a Soft Solid,” *Phys. Rev. Lett.* **108**, 094 301 (2012).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.094301> *Cité page 50*

- [146] R. W. Style and E. R. Dufresne, "Static wetting on deformable substrates, from liquids to soft solids," *Soft Matter* **8**, 7177–7184 (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C2SM25540E> *Cité page 50*
- [147] J. H. Weijs, B. Andreotti, and J. H. Snoeijer, "Elasto-capillarity at the nanoscale : on the coupling between elasticity and surface energy in soft solids," *Soft Matter* **9**, 8494–8503 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C3SM50861G> *Cité page 50*
- [148] R. W. Style, R. Boltyskiy, Y. Che, J. S. Wettlaufer, L. A. Wilen, and E. R. Dufresne, "Universal Deformation of Soft Substrates Near a Contact Line and the Direct Measurement of Solid Surface Stresses," *Phys. Rev. Lett.* **110**, 066 103 (2013).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.066103> *Cité page 50*
- [149] L. A. Lubbers, J. H. Weijs, L. Botto, S. Das, B. Andreotti, and J. H. Snoeijer, "Drops on soft solids : free energy and double transition of contact angles," *J. Fluid Mech.* **747**, R1 (12 pages) (2014).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112014001529](http://journals.cambridge.org/article_S0022112014001529) *Cité page 50*
- [150] B. Andreotti and J. H. Snoeijer, "Soft wetting and the Shuttleworth effect, at the crossroads between thermodynamics and mechanics," *EPL* **113**, 66 001 (2016).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/113/i=6/a=66001> *Cité page 50*
- [151] R. Shuttleworth, "The Surface Tension of Solids," *Proc. Phys. Soc. A* **63**, 444 (1950).  
<http://stacks.iop.org/0370-1298/63/i=5/a=302> *Cité page 50*
- [152] Y.-H. Lin, *Polymer Viscoelasticity : Basics, Molecular Theories, Experiments and Simulations, 2nd Edition* (World Scientific Publishing Company, 2011). *Cité pages 50 et 53*
- [153] A. Carré, J.-C. Gastel, and M. E. R. Shanahan, "Viscoelastic effects in the spreading of liquids," *Nature* **379**, 432–434 (1996).  
<http://dx.doi.org/10.1038/379432a0> *Cité page 51*
- [154] G. H. Fredrickson, A. Ajdari, L. Leibler, and C. Jean-Pierre, "Surface modes and deformation energy of a molten polymer brush," *Macromolecules* **25**, 2882–2889 (1992).  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00037a015> *Cité page 51*
- [155] D. Long, A. Ajdari, and L. Leibler, "How Do Grafted Polymer Layers Alter the Dynamics of Wetting?" *Langmuir* **12**, 1675–1680 (1996).  
<http://dx.doi.org/10.1021/la950701n> *Cité page 51*
- [156] L. Bureau and L. Léger, "Sliding Friction at a Rubber/Brush Interface," *Langmuir* **20**, 4523–4529 (2004), pMID : 15969161.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la036235g> *Cité page 53*
- [157] T. Kajiya, A. Daerr, T. Narita, L. Royon, F. Lequeux, and L. Limat, "Advancing liquid contact line on visco-elastic gel substrates : stick-slip vs. continuous motions," *Soft Matter* **9**, 454–461 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C2SM26714D> *Cité page 54*
- [158] R. Dangla, F. Gallaire, and C. N. Baroud, "Microchannel deformations due to solvent-induced PDMS swelling," *Lab Chip* **10**, 2972–2978 (2010).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C003504A> *Cité page 56*
- [159] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, "Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices," *Anal. Chem.* **75**, 6544–6554 (2003), pMID : 14640726.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ac0346712> *Cité page 58*
- [160] Y. Wang, J. Balowski, C. Phillips, R. Phillips, C. E. Sims, and N. L. Allbritton, "Benchtop micro-molding of polystyrene by soft lithography," *Lab Chip* **11**, 3089–3097 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C1LC20281B> *Cité page 58*
- [161] R. G. Cox, "Inertial and viscous effects on dynamic contact angles," *J. Fluid Mech.* **357**, 249–278 (1998).  
[http://journals.cambridge.org/article\\_S0022112097008112](http://journals.cambridge.org/article_S0022112097008112) *Cité page 61*



- [162] H. A. Kramers, “Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions,” *Physica* **7**, 284 – 304 (1940).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891440900982>  
*Cité pages 68 et 75*
- [163] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, “Reaction-rate theory : fifty years after Kramers,” *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251–341 (1990).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.62.251>  
*Cité pages 68 et 75*
- [164] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarçuhu, “Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale,” *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136 102 (2011).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.136102>  
*Cité pages 71, 82, et 97*
- [165] A. Giacomello, L. Schimmele, and S. Dietrich, “Wetting hysteresis induced by nanodefects,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, E262–E271 (2016).  
<http://www.pnas.org/content/113/3/E262.abstract>  
*Cité page 74*
- [166] M. O. Robbins and J.-F. Joanny, “Contact Angle Hysteresis on Random Surfaces,” *EPL* **3**, 729 (1987).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/3/i=6/a=013>  
*Cité page 74*
- [167] J. Crassous and E. E. Charlaix, “Contact Angle Hysteresis on a Heterogeneous Surface : Solution in the Limit of a Weakly Distorted Contact Line,” *EPL* **28**, 415 (1994).  
<http://stacks.iop.org/0295-5075/28/i=6/a=007>  
*Cité pages 74 et 102*
- [168] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation - Methods of Solution and Applications* (Springer, 1984).  
<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-96807-5>  
*Cité page 75*
- [169] A. Marchand, T. S. Chan, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti, “Air Entrainment by Contact Lines of a Solid Plate Plunged into a Viscous Fluid,” *Phys. Rev. Lett.* **108**, 204 501 (2012).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.204501>  
*Cité pages 78, 81, et 137*
- [170] O. Duemmer and W. Krauth, “Depinning exponents of the driven long-range elastic string,” *J. Stat. Mech. Theor. Exp* **2007**, P01 019 (2007).  
<http://stacks.iop.org/1742-5468/2007/i=01/a=P01019>  
*Cité pages 80 et 95*
- [171] Y. D. Shikhmurzaev, *Capillary flows with forming interfaces* (Chapman and Hall/CRC, 2007).  
<http://dx.doi.org/10.1201/9781584887492>  
*Cité page 84*
- [172] C. Huwiler, T. P. Kunzler, M. Textor, J. Vörös, and N. D. Spencer, “Functionalizable Nanomorphology Gradients via Colloidal Self-Assembly,” *Langmuir* **23**, 5929–5935 (2007), pMID : 17447799.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la0700422>  
*Cité page 84*
- [173] M. Piel and M. Théry, *Methods in Cell Biology, Volume 119 - Micropatterning in Cell Biology Part A, 1st Edition* (Elsevier, 2014).  
*Cité page 84*
- [174] J. C. T. Kao and A. E. Hosoi, “Spinodal decomposition in particle-laden Landau-Levich flow,” *Phys. Fluids* **24** (2012).  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3700970>  
*Cité page 84*
- [175] T. E. Mumley, C. J. Radke, and M. C. Williams, “Kinetics of Liquid/Liquid Capillary Rise I. Experimental Observations,” *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 398 – 412 (1986).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979786903188>  
*Cité page 95*
- [176] T. E. Mumley, C. J. Radke, and M. C. Williams, “Kinetics of Liquid/Liquid Capillary Rise II. Development and Test of Theory,” *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 413 – 425 (1986).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197978690319X>  
*Cité page 95*
- [177] S. Kumar, D. H. Reich, and M. O. Robbins, “Critical dynamics of contact-line motion,” *Phys. Rev. E* **52**, R5776–R5779 (1995).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.52.R5776>  
*Cité page 95*

- [178] E. Schäffer and P.-z. Wong, “Contact line dynamics near the pinning threshold : A capillary rise and fall experiment,” *Phys. Rev. E* **61**, 5257–5277 (2000).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.5257> *Cité page 95*
- [179] J. Dupré de Baubigny, M. Benzaquen, L. Fabié, M. Delmas, J.-P. Aimé, M. Legros, and T. Ondarçuhu, “Shape and Effective Spring Constant of Liquid Interfaces Probed at the Nanometer Scale : Finite Size Effects,” *Langmuir* **31**, 9790–9798 (2015), pMID : 26295187.  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02607> *Cité page 107*
- [180] J. D. McGraw, O. Bäumchen, M. Klos, S. Haefner, M. Lessel, S. Backes, and K. Jacobs, “Nanofluidics of thin polymer films : Linking the slip boundary condition at solid–liquid interfaces to macroscopic pattern formation and microscopic interfacial properties,” *Adv. Colloid Interface Sci.* **210**, 13 – 20 (2014).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001353>  
*Cité pages 107, 114, 119, et 122*
- [181] J. D. McGraw, T. S. Chan, S. Maurer, T. Salez, M. Benzaquen, E. Raphaël, M. Brinkmann, and K. Jacobs, “Slip-mediated dewetting of polymer microdroplets,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 1168–1173 (2016).  
<http://www.pnas.org/content/113/5/1168.abstract> *Cité pages 107, 114, et 122*
- [182] M. Voué, R. Rioboo, H. Adão, J. Conti, A. I. Bondar, D. A. Ivanov, T. D. Blake, and J. De Coninck, “Contact-Line Friction of Liquid Drops on Self-Assembled Monolayers : Chain-Length Effects,” *Langmuir* **23**, 4695–4699 (2007), pMID : 17388611.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la062884r> *Cité page 110*
- [183] L. Bocquet and E. Charlaix, “Nanofluidics, from bulk to interfaces,” *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1073–1095 (2010).  
<http://dx.doi.org/10.1039/B909366B> *Cité page 114*
- [184] N. G. Semaltianos and E. G. Wilson, “Investigation of the surface morphology of thermally evaporated thin gold films on mica, glass, silicon and calcium fluoride substrates by scanning tunneling microscopy,” *Thin Solid Films* **366**, 111 – 116 (2000).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000007100> *Cité page 115*
- [185] M. Higo, K. Fujita, Y. Tanaka, M. Mitsushio, and T. Yoshidome, “Surface morphology of metal films deposited on mica at various temperatures observed by atomic force microscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5083 – 5099 (2006).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205010688> *Cité page 115*
- [186] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, “Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology,” *Chem. Rev.* **105**, 1103–1170 (2005), pMID : 15826011.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr0300789> *Cité page 115*
- [187] N. G. Semaltianos, “Thermally evaporated aluminium thin films,” *Appl. Surf. Sci.* **183**, 223 – 229 (2001).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201005657> *Cité page 118*
- [188] R. Seemann, S. Herminghaus, C. Neto, S. Schlagowski, D. Podzimek, R. Konrad, H. Mantz, and K. Jacobs, “Dynamics and structure formation in thin polymer melt films,” *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, S267 (2005).  
<http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=9/a=001> *Cité page 122*
- [189] C. I. Bouzigues, L. Bocquet, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, B. Cross, L. Joly, A. Steinberger, C. Ybert, and P. Tabeling, “Using surface force apparatus, diffusion and velocimetry to measure slip lengths,” *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 1455–1468 (2008).  
<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/366/1869/1455> *Cité page 122*
- [190] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, “Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces : Intrinsic Effects and Possible Artifacts,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102 (2005).  
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.056102> *Cité page 123*



- [191] J. Koning, Y. Hennequin, D. Bonn, and J. O. Indekeu, “Contact line of adsorbed colloid-polymer droplets in theory and experiment,” *Soft Matter* **12**, 4052–4058 (2016).  
<http://dx.doi.org/10.1039/C5SM02978C> *Cité page 128*
- [192] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 68th Edition* (CRC Press, 1987).  
*Cité page 131*
- [193] J. J. Jasper, “The Surface Tension of Pure Liquid Compounds,” *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 841–1010 (1972).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/1/4/10.1063/1.3253106> *Cité page 131*
- [194] Y. Marcus, *Wiley Series in Solution Chemistry, Volume 4 - The Properties of Solvents* (John Wiley & Sons Ltd, 1999).  
*Cité page 131*
- [195] T. S. Chan, S. Srivastava, A. Marchand, B. Andreotti, L. Biferale, F. Toschi, and J. H. Snoeijer, “Hydrodynamics of air entrainment by moving contact lines,” *Phys. Fluids* **25** (2013).  
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/pof2/25/7/10.1063/1.4814466> *Cité page 137*



## Résumé

Durant cette thèse, nous avons d'abord développé un dispositif expérimental permettant de mesurer la dynamique de l'angle de contact avec une précision record de  $0,01^\circ$  sur 7 décades de vitesses de la ligne triple, gamme jamais atteinte auparavant. Pour la première fois, la résolution numérique des équations de lubrification a permis de déduire l'angle de contact à l'échelle microscopique de ces mesures macroscopiques, découplant donc le problème hydrodynamique multi-échelles de la physique de la ligne de contact à petite échelle. Avec ces outils, nous avons montré qu'une pseudo-brosse -une couche nanométrique de polymères- peut complètement piloter la dynamique, en produisant des hystérésis les plus faibles jamais mesurées ( $<0,07^\circ$  !) et des sur-dissipations massives provenant de la nature visco-élastique de la couche. Cette étude ouvre la voie à la nano-rhéologie, permettant de sonder la dynamique extrêmement rapide ( $\sim 100$  ns) de polymères confinés à l'échelle nanométrique. Grâce à un travail collaboratif fructueux, nous avons ensuite développé un modèle permettant de décrire quantitativement et de façon unifiée la dissipation hydrodynamique, l'hystérésis et l'activation thermique. Enfin, beaucoup d'efforts ont été fournis pour la fabrication de surfaces aux défauts nanométriques contrôlés en taille, forme et concentration. La dynamique s'est révélée insensible à cette échelle de désordre, la présence des défauts n'affectant que l'hystérésis. Ces résultats ont été interprétés semi-quantitativement avec des lois d'échelle, et la caractérisation complète des défauts devrait permettre à terme de développer des modèles plus quantitatifs.

## Mots Clés

Mouillage, hystérésis, activation thermique, hydrodynamique, désordre, brosse de polymères.

## Abstract

During this thesis, we first developed an experimental set-up to measure contact angle dynamics with a record precision of  $0.01^\circ$  over 7 decades of velocity of the triple line, a range never before attained. For the first time, numerically solving the lubrication equations has allowed us to deduce the contact angle at the microscopic scale from these macroscopic measurements, and thus enabled the multi-scale hydrodynamic problem to be disentangled from the physics of the contact line at small scales. With these tools we have shown that the dynamics can be completely piloted by a pseudo-brush -a nanometric layer of polymers-, producing the lowest ever reported hysteresis ( $<0.07^\circ$ !) and giving rise to a huge source of dissipation originating from the viscoelasticity of the coating. This study points the way towards nano-rheology, to probe extremely fast dynamics ( $\sim 100$  ns) of polymers confined at the nano-scale. Thanks to a fruitful collaborative work, we then developed a model that provides a single quantitative framework to account for hydrodynamic dissipation, hysteresis and thermal activation. Finally, a great deal of effort has been made to produce nano-defects whose size, shape and density are controlled. The dynamics appears to be insensitive to this scale of disorder, and the presence of defects is observed to only modify the hysteresis. These results have been interpreted semi-quantitatively with scaling laws, and we expect that the complete characterization of the defects should eventually allow the development of more quantitative models.

## Keywords

Wetting, hysteresis, thermal activation, hydrodynamics, disorder, polymer brush