



HAL
open science

Dynamiques de gouttelettes mouillantes

Christophe Poulard

► **To cite this version:**

Christophe Poulard. Dynamiques de gouttelettes mouillantes. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00011257

HAL Id: tel-00011257

<https://theses.hal.science/tel-00011257>

Submitted on 22 Dec 2005

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.

UNIVERSITÉ PARIS VI - PIERRE & MARIE CURIE

THÈSE de DOCTORAT

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité : Physique des liquides

présentée par

Christophe POULARD

Dynamiques de gouttelettes mouillantes

soutenue le 15 Septembre 2005 devant le jury composé de :

Mme	Michèle Adler	Rapporteur
Mme	Martine Ben Amar	Président
Mme	Anne-Marie Cazabat	Directeur
M.	Pascal Damman	Rapporteur
M.	Laurent Limat	Examineur
M.	Dominique Salin	Examineur

*” Il y aura toujours une goutte d'eau
pour durer plus longtemps que le soleil.”*

René Char (1907-1988)

Grand Merci...

Après ces quelques années passées au sein du laboratoire de Physique de la Matière Condensée, viens le moment que je redoutais tant, les remerciements...

Je voudrais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidés à arriver jusqu'à la fin de cette thèse. Si leurs noms n'apparaissent pas tous ici, sachez que toutes mes pensées sont cependant tournées vers eux.

Je remercie tout d'abord Pierre-Gilles de Gennes pour m'avoir permis de faire parti du laboratoire de Physique de la Matière Condensée du Collège de France.

Je tiens à remercier particulièrement Michèle Adler et Pascal Damman d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Leur regard externe a beaucoup compté. Merci également à Laurent Limat et Dominique Salin d'avoir participer à mon jury de thèse. J'espère que l'on partagera encore de bons moments ensemble.

Je voudrais remercier également au travers de ces quelques lignes, Martine Ben Amar d'avoir accepté d'être la présidente de mon jury de thèse. J'ai eu la chance de la connaître tout d'abord en tant que professeur en DEA, puis en tant que collaboratrice sur les différents sujets de cette thèse. Merci surtout pour sa gentillesse et sa bonne humeur communicative.

Je ne sais pas comment remercier à sa juste valeur Anne-Marie Cazabat. Elle a été pour moi bien plus qu'une directrice de thèse. Sa gentillesse et son dévouement pour les étudiants est sans pareil. Son incroyable maîtrise de la physique m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions qu'un étudiant puisse avoir. Je lui serais éternellement redevable de m'avoir donné goût à la fois à la recherche et à l'enseignement. Je n'ai qu'un seul regret, celui de n'avoir eu que trois années à passées au côté d'une personne exceptionnelle à tout point de vue.

Merci à Geoffroy Guéna d'avoir partagé cet "immense" bureau avec moi (j'espère que tu ne perdras pas trop de temps avec le déménagement). Nos nombreuses discussions ont été très encourageante, je te passe donc le flambeau avec un peu d'amertume mais beaucoup de confiance. Merci aussi à Olivier Bénichou, Mario Cachile, Ahmed Hamraoui qui m'ont accompagné et souvent aidé.

Cette thèse n'aurait pas été la même si elle avait eu lieu ailleurs qu'au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ce laboratoire de conserver, année après année, l'esprit familiale qui y règne depuis sa création. Les pots de Noël, les pots des bébés, et autres pic-nics me manquent déjà... Savoir que ce laboratoire disparaît cette année m'attriste.

Je tiens à remercier particulièrement Claudine Williams (je sais que tu veilles encore sur nous de là-haut) et Elie Raphaël qui ont dirigé ce laboratoire pendant mon bref passage avec des mains de maître.

Merci à Marie-Alice Guedeau-Boudeville (alias Booboo) et Raymond Ober (l'heureux retraité) pour leur bonne humeur et leur générosité sans limite. Merci à Anne-laure Biance, Elise Lorenceau, Achod Aradian, Florent Saulnier, Damien Baigl, Pascale Aussillous, Alexandre Kabla, Josselin Vasquez et Tatiana Schmatko pour m'avoir montré la voie à suivre. Merci à Mathilde Callies (euh ! pardon Reyssat) et Etienne Reyssat pour leur gentillesse et leur simplicité. Je serais toujours là pour assurer le S.A.V. Informatique !!! Merci également à Thomas Vilmin, Sébastien Besson, Julien Scheibert, Hélène Bondil, Marie Lamblet (courage, bientôt la fin !!!), Liliane Léger, Hubert Hervet, Alexis Prévost, Georges Debrégeas, David Quéré pour les innombrables moments passés ensemble à "refaire le monde" lors de nos mythiques repas de midi. Merci à Gilles Jandeanu, Françoise David et Josette Come-Garry et Josérita Labirin sans qui le travail de recherche serait beaucoup plus difficile. Un grand merci à Marie-France Jestin pour tout le travail qu'elle accomplit jour après jour pour le laboratoire, sa disponibilité n'a d'équivalent que sa gentillesse et son efficacité.

Je voudrais remercier très chaleureusement ma famille et plus particulièrement mes parents, qui m'ont toujours soutenu. Être le seul à avoir été jusqu'à la thèse n'a pas été sans sacrifice et je les remercie d'avoir su le comprendre. J'ai la chance de faire parti d'une grande famille unie et toujours enthousiaste. Les réunions de famille sont pour moi de purs moments de bonheur. Je voudrais tous les remercier simplement pour ce qu'ils sont, pour la fête surprise organisé et tout les autres moments que je partage avec eux depuis presque 28 ans (déjà !!!).

Merci également à Solenn, Nicolas, Véronique et Francis et tous les autres membres de ma "belle-famille" qui m'ont si bien accueilli depuis le premier jour.

Je ne serais sûrement pas le même aujourd'hui sans celle qui réussit à me supporter jour après jour. Je dédie donc cette thèse à Emilie.

"Que vos journées soient longues et vos nuits plaisantes..."

Table des matières

I	Évaporation de gouttelettes mouillantes	13
	Introduction	15
1	Physique des aérosols	17
1.1	Quelques résultats expérimentaux.	18
1.1.1	Évaporation de gouttes suspendues	18
1.1.2	Évaporation de gouttes en lévitation.	20
1.2	Éléments de théorie.	21
1.2.1	Analogies	21
1.2.2	La loi $R^2 \propto (t_0 - t)$	23
1.3	En insérant une surface	24
2	Évaporation et mouillage	27
2.1	Définition du mouillage	27
2.1.1	Paramètres d'équilibre	28
2.1.2	Profil statique d'une goutte macroscopique	32
2.1.3	Hydrodynamique du mouillage	36
2.2	Évaporation d'une goutte mouillante	38
2.2.1	Expérience originale de Deegan	39
2.2.2	Équation de conservation de la masse	40
2.2.3	Le taux d'évaporation	41
2.2.4	Intégration de l'équation de conservation	44
2.2.5	Analyse physique, mathématique et numérique : Lois de puissance	44
2.2.6	Un premier bilan à ce stade	50
3	Définition du problème expérimental	53
3.1	Introduction	53

3.2	Les liquides	54
3.2.1	Des liquides modèles : Les alcanes	54
3.2.2	L'eau et les alcools	55
3.2.3	Perte de masse \equiv Paramètre d'évaporation	56
3.3	Les substrats	57
3.3.1	Le mica	57
3.3.2	Un substrat modèle : Le wafer de Silicium	57
3.3.3	Les traitements utilisés pour les wafers	58
3.3.4	Comparaison des deux types de traitements	63
3.4	Les conditions expérimentales	63
3.4.1	Le matériel	63
3.4.2	Traitement des données	64
3.5	Conclusion	65
4	Résultats expérimentaux	67
4.1	Introduction	67
4.2	Résultats expérimentaux pour les alcanes	68
4.2.1	Évolution du rayon.	68
4.2.2	L'angle de contact	74
4.2.3	Relation entre les exposants	77
4.2.4	Les profils observés	78
4.2.5	Le taux d'évaporation aux temps longs	79
4.2.6	Retour au comportement global : Adimensionnement	81
4.3	Résultats pour l'eau	84
4.3.1	Évolution du rayon	84
4.3.2	Adimensionnement sur le rayon	86
4.3.3	L'angle de contact : 1 ^{ère} partie	87
4.3.4	Relation entre les exposants et profils observés	89
4.3.5	L'angle de contact : 2 ^{ème} partie	90
4.3.6	Quelques comportements spécifiques de l'eau	91
4.4	Quelques expériences complémentaires	95
4.4.1	Le tert-butanol	95
4.4.2	Les alcools	96
4.5	Conclusion	98

5 Discussion	101
5.1 Introduction	101
5.2 Analyse théorique.	102
5.2.1 Introduction	102
5.2.2 Mise en équation	103
5.2.3 Régularisation (A. Boudaoud et M. Ben Amar)	105
5.2.4 Conditions initiales : comparaison avec les expériences	107
5.2.5 Résultats numériques et commentaires	108
5.3 Rôle des gradients et conclusion	110
5.3.1 Observations expérimentales	110
5.3.2 Distribution thermique dans une goutte en évaporation	111
5.3.3 Conséquences sur la dynamique	113
Conclusion	115
II Étalement de cristaux liquides nématiques	117
Introduction	119
6 Présentation succincte des cristaux liquides	121
6.1 Qu'est-ce qu'un cristal liquide?	121
6.2 Qu'est-ce qu'une phase nématique?	122
6.2.1 Ordre orientationnel	122
6.2.2 Directeur et paramètre d'ordre	122
6.2.3 Biréfringence optique	123
6.3 Cristaux liquides utilisés : 5CB	123
6.3.1 Caractéristiques générales	123
6.3.2 Comportement aux interfaces : Ancrages	125
7 Spontaneous Spreading of Nematic Liquid Crystals	127
7.1 Abstract	127
7.2 Introduction	128
7.3 Materials and Methods	129
7.4 Experimental results	130
7.5 Analysis of the Data	134
7.5.1 Global Behavior : Summary of the Results.	134

7.5.2	Global Behavior : Tentative Explanations.	137
7.5.3	Instabilities.	139
7.6	Conclusion	142
8	Résultats récents	145
8.1	Introduction	145
8.2	Relation angle-vitesse	146
8.3	Profil du bord de goutte	147
8.4	Évolution du film précurseur	148
	Conclusion sur les cristaux liquides	149
	Annexes	153
A	Équation de la calotte sphérique.	153
B	Teintes de Newton	155
C	Palier de Maxwell	157
C.1	Choix d'un diagramme de phases	157
C.2	Équation de Van der Waals	158
C.3	Energie libre de Helmholtz et Palier de Maxwell	159
D	Évaporation de films ultra-minces.	161

Introduction générale

Cette thèse porte sur l'étude de gouttelettes liquides en situation de mouillage total lorsqu'un autre phénomène se couple à l'étalement spontané. La première partie est consacrée au couplage avec l'évaporation du liquide considéré et la deuxième partie est consacrée au couplage avec l'élasticité nématique dans le cas de gouttes de cristaux liquides.

On sait qu'une goutte de liquide non volatil en situation de mouillage total (et loin d'une transition de mouillage) doit s'étaler indéfiniment sur le substrat pour finir sous la forme d'un film mince d'épaisseur mono- ou sub-moléculaire. Les diverses dynamiques (du rayon de la goutte et de son angle de contact) caractérisant cette goutte sont également connues pour des liquides simples.

Le fait de considérer des liquides volatils modifie largement le comportement du système et les dynamiques observées sont encore en cours d'analyse.

En situation de mouillage partiel, les gouttes restent habituellement bloquées à un certain rayon et s'évaporent sur place. Dans notre cas, la ligne de contact est libre et le rayon de la goutte va diminuer au cours du temps pour finalement s'annuler. C'est la dynamique de ce rayon qui nous intéressera dans un premier temps.

Cette dynamique est bien connue dans le cas des aérosols, et elle est particulièrement simple, du fait de la symétrie du problème et de l'absence de substrat.

Dans notre cas, le problème est plus complexe du fait de la présence d'un substrat. D'une part, on doit traiter explicitement la dynamique d'une ligne de contact mobile. D'autre part, le taux d'évaporation n'est pas homogène à la surface d'une goutte posée, et diverge en première approximation en bord de goutte.

En fin de thèse, je me suis également intéressé à un sujet récurrent au sein du groupe, il s'agit de l'étude de cristaux liquides en phase nématique.

Cette étude fait suite à des observations fortuites de F. Vandenbrouck lors de sa thèse. Certaines gouttes macroscopiques montraient en phase nématique des instabilités de la ligne de contact, sans que les conditions d'apparition de ces instabilités soient bien claires.

Les cristaux liquides ont été largement étudiés dans le groupe à l'échelle moléculaire et nous avons décidé de reprendre l'étude de l'étalement de gouttes nématiques à l'échelle macroscopique.

Ce sujet récent n'est encore qu'à ses débuts, il reste donc de nombreuses études à réaliser. Néanmoins, la reproductibilité des résultats obtenus nous encourage à poursuivre l'analyse.

Première partie

Évaporation de gouttelettes
mouillantes

Introduction

Nous nous sommes intéressés au problème de l'évaporation à la suite de discussions avec D. Bonn que nous remercions à ce titre. Il s'agissait de comprendre un ancien résultat, datant de 1997, obtenu par un expérimentateur (R.D. Deegan) du groupe de Chicago. Ce résultat porte sur la dynamique, apparemment anormale, d'évaporation d'une goutte d'eau posée sur un substrat mouillant, dynamique résistant à toute tentative d'interprétation.

Puisque l'expérience était isolée, on pouvait s'interroger sur sa véracité. Ce résultat était-il général pour des gouttes posées, ou était-il plus ou moins spécifique du couple eau/mica considéré ?

Après concertation avec les divers groupes, nous avons abordé une étude expérimentale, en commençant par des systèmes modèles considérés comme simples.

Notre intérêt majeur dans ce problème est le mouillage, et donc le rôle que joue le substrat dans le processus d'évaporation. Cependant, il est important d'être conscient des très nombreux résultats déjà bien connus en thermique ou en physique des aérosols.

Pour discuter "Évaporation de gouttelettes mouillantes", commençons tout d'abord par définir les différents termes en précisant les conditions expérimentales de la présente étude.

- Le premier de ces termes est "Évaporation".

Dans notre étude, l'évaporation est un processus diffusif, les molécules du liquide s'échappant dans une phase gazeuse préexistante au sein de laquelle leur dynamique est contrôlée par la diffusion.

Les premiers à décrire l'évaporation contrôlée par diffusion sont A. Fick et J.C. Maxwell au XIX^e siècle. Ce dernier analyse, dans son traité sur la diffusion [64], un liquide diffusant dans sa propre atmosphère ("*theory of the wet bulb thermometer*").

Depuis, de nombreuses études ont été menées tant du point de vue expérimental et théorique que, plus récemment, numérique. Une liste non exhaustive de ces travaux peut être trouvée dans l'ouvrage de N.A. Fuchs [40] paru en 1959 et celui de A. Frohn et N. Roth [38] paru en 2000.

De nombreuses études menées au siècle dernier portent sur l'évaporation de gouttelettes liquides sphériques comme celles constituant les aérosols. Le modèle le plus simple pour décrire un aérosol est une goutte unique en évaporation dans une atmosphère inerte.

Pour réaliser cette situation au niveau expérimental, la plupart des travaux ont été faits sur des gouttes suspendues à des fibres.

Le problème majeur de ces expériences est la présence d'un solide (aussi petit soit-il) qui peut perturber l'interface de la goutte. Cependant, depuis les années 60, de nouvelles techniques sont apparues permettant de faire léviter des gouttes pour éviter cette difficulté.

Une bonne compréhension du processus d'évaporation et une définition correcte des paramètres sont primordiales pour un grand nombre d'industriels ayant besoin de maîtriser l'évaporation des liquides qu'ils utilisent.

Quelques exemples, parmi d'autres, peuvent être cités :

- ★ Contrôler le nettoyage de machines industrielles en évitant les dépôts sur certaines surfaces, ou les favoriser sur d'autres.
- ★ Pouvoir maîtriser l'évaporation d'un carburant au sein d'un moteur à explosion.
- ★ Maîtriser le largage de pesticide sur des champs de cultures.

Le premier chapitre de ce travail porte donc sur la "Physique des aérosols" et présente les résultats et les théories associées. Il est important de souligner que cette physique est bien antérieure à l'étude de l'évaporation de gouttes posées, mais contient déjà une bonne partie des outils théoriques.

- La deuxième partie du titre est "gouttelettes mouillantes".

On présente dans le deuxième chapitre les différents paramètres physiques décrivant le mouillage d'un liquide sur une surface solide, en commençant par les paramètres d'équilibre tels que la tension de surface ou la pression de disjonction.

Puis, on écrit quelques équations régissant l'hydrodynamique du mouillage en rapport avec notre sujet pour arriver à la relation exprimant le bilan de masse lors de l'évaporation d'une gouttelette.

Une fois les bases posées, on présentera l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour les différents liquides utilisés et on les analysera en référence aux diverses théories disponibles.

On verra que l'accord est excellent pour les alcanes mais il apparaîtra que l'eau présente effectivement un comportement anormal indépendamment du substrat utilisé. Cette observation, qui au départ avait motivé notre étude expérimentale, est, au terme de ce travail largement complétée et beaucoup mieux comprise. Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes.

Chapitre 1

Physique des aérosols

Sommaire

1.1	Quelques résultats expérimentaux.	18
1.1.1	Évaporation de gouttes suspendues	18
1.1.2	Évaporation de gouttes en lévitation.	20
1.2	Éléments de théorie.	21
1.2.1	Analogies	21
1.2.2	La loi $R^2 \propto (t_0 - t)$	23
1.3	En insérant une surface	24

Ce chapitre rappelle quelques résultats expérimentaux obtenus ces deux derniers siècles et présente succinctement certains points de la physique des aérosols en relation avec notre étude.

Du point de vue expérimental, on peut citer les expériences de B. Sresnevsky [14] en 1883 ou de Morse [67] en 1910 qui consistent à observer sous atmosphère normale l'évaporation de gouttes liquides approximativement sphériques en mesurant la perte de masse à l'aide d'une balance, ou les expériences de Topley et Whytlaw-Gray [89] en 1927, qui suspendent des gouttes d'iode sur des fibres de quartz. En 1933, Houghton [48] reproduit les expériences de Topley mais avec de l'eau sur des fibres de verre. On peut également mentionner les expériences plus récentes de N. Roth *et al.* [70] sur des gouttes d'alcanes et autres liquides en lévitation.

Tous ces travaux montrent que dans certaines conditions, l'évolution de la surface d'une goutte en cours d'évaporation varie linéairement avec le temps, autrement dit que le rayon de la goutte varie comme la racine de l'intervalle de temps $t_0 - t$, ($r^2 \propto t_0 - t$), t_0 étant l'instant où la goutte disparaît.

Cela a surpris la plupart des expérimentateurs qui s'attendaient à ce que le taux d'évaporation d'une goutte soit proportionnel à sa surface. Dans cette circonstance, son rayon devrait diminuer

linéairement avec le temps, comme c'est le cas dans le vide.

L'analyse théorique de l'évaporation en présence d'une phase gazeuse a été abordée par Maxwell, en 1877 dans un traité sur la diffusion, par le biais d'une analogie électrostatique.

Un peu plus tard, en 1917, Langmuir s'intéresse au problème et montre que le taux d'évaporation est proportionnel au rayon de la goutte et non à sa surface. Bien d'autres encore tout au long du XX^e siècle vont s'intéresser à l'évaporation de gouttes principalement à cause de la progression des moteurs à explosion à base de pétrole, dont le premier a été inventé au XIX^e siècle par E. Lenoir.

1.1 Quelques résultats expérimentaux.

1.1.1 Évaporation de gouttes suspendues

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus par des expériences de gouttes suspendues à différentes fibres dont le rayon (noté a) est petit devant celui de la goutte (noté r) (cf. Fig.1.1)

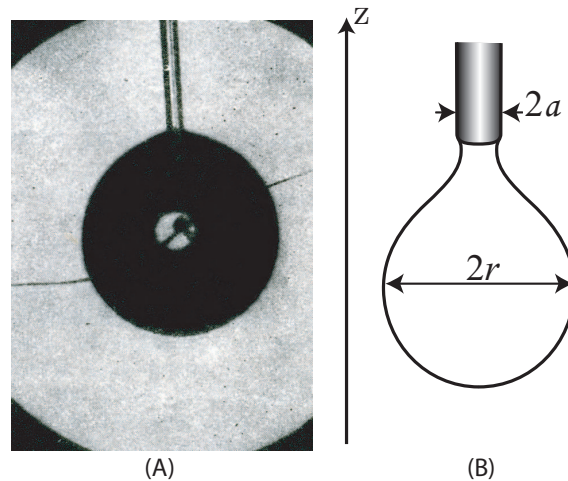


FIG. 1.1: (A) : Photographie d'une goutte d'eau ($r = 0.47 \text{ mm}$) suspendue à un capillaire en verre traité [82] vue à l'aide d'un microscope horizontal. (B) Schéma d'une goutte juste avant qu'elle ne se détache et tombe.

Dans ce type d'expérience, il existe un rayon maximal que peut atteindre la goutte avant de tomber de la fibre par gravité. Ce rayon est déterminé en écrivant l'équilibre entre les forces de surface et le poids de la fraction α de liquide ($\alpha < 1$) qui tombe.

Cette condition s'exprime par la loi de Tate [88] :

$$2\pi a\gamma = \alpha \frac{4}{3}\pi\rho r_m^3 g \quad (1.1)$$

avec γ la tension de surface du liquide, ρ la masse volumique du liquide, r_m le rayon maximal que peut atteindre la goutte. Les valeurs de α sont tabulées ([1]).

Soit :

$$r_m^3 = \frac{3}{2\alpha} \frac{\gamma}{\rho g} a \quad (1.2)$$

A titre d'exemple, des expériences d'eau sur des fibres de verre paraffinées donnent $r_m \sim 0.25 \text{ mm}$ pour $a \sim 1 \mu\text{m}$ et $r_m \sim 1 \text{ mm}$ pour $a \sim 100 \mu\text{m}$.

Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus en mesurant le diamètre des gouttes au cours du temps à l'aide de photographies prises à partir d'un microscope en position horizontale.

◆ **Expériences de B. Topley et R. Whytlaw-Gray [89].**

Les premières expériences de gouttes suspendues sont celles réalisées par Topley et Whytlaw-Gray en 1927 et portent sur des gouttes d'iode de rayon millimétrique suspendues à des fibres de quartz insérées dans un cylindre centimétrique recouvert d'une fine couche d'hydroxyde de potassium (KOH) pour absorber les vapeurs d'iode.

Ces expériences ont été réalisées à des températures de 14, 20, 25, 30°C et ont toutes montré une variation linéaire de la surface au cours du temps pendant l'essentiel de la vie de la goutte. L'expérience montre donc que $S \propto (t_0 - t)$ soit $r \propto (t_0 - t)^{1/2}$, t_0 étant le temps où le rayon de la goutte s'annule.

◆ **Expériences de H.G. Houghton [48].**

Les expériences de Houghton portent sur des gouttes d'eau de rayon inférieur ou de l'ordre du millimètre suspendues à des fibres de verre recouvertes d'une fine couche de paraffine pour éviter un mouillage de la partie externe de la fibre.

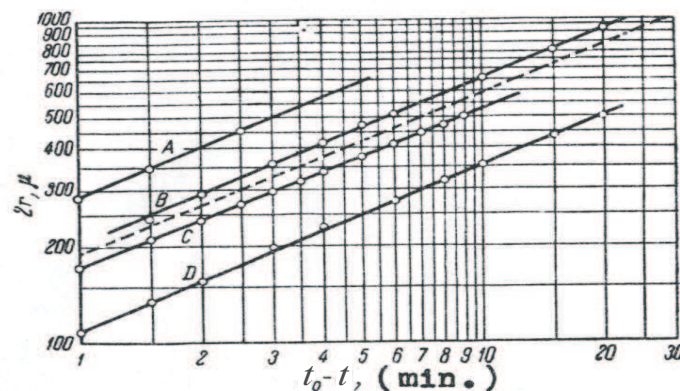


FIG. 1.2: Evolution du diamètre $2r$ (en μm) d'une goutte d'eau suspendue en fonction de l'intervalle de temps $t_0 - t$ (en min). Les deux axes sont en représentation logarithmique. Les différentes courbes ont été obtenues à différentes températures et humidités relatives. (A : 21.7°C, 0% ; B : 20.3°C, 42% ; B : 19.6°C, 53% ; B : 20.8°C, 88.6%). Le trait pointillé a une pente de 0.5. Tiré de [48].

Houghton fut le premier à exprimer ses résultats en fonction de l'intervalle de temps avant la disparition complète de la goutte ($t_0 - t$).

En représentant l'évolution du diamètre sur un graphique "log-log" (cf. Fig.1.2), en fonction de cet intervalle, il est très facile de mesurer une pente et donc de connaître avec précision la valeur de l'exposant que l'on notera y , d'où la loi $r \propto (t_0 - t)^y$. On constate sur la figure (1.2) que la pente y est très proche de 0.5, ce qui est en accord avec les expériences de Topley et Whytlaw-Gray.

De plus, les expériences montrent que cet exposant est indépendant du taux d'humidité présent dans l'atmosphère.

1.1.2 Évaporation de gouttes en lévitation.

Les expériences présentées dans ce paragraphe sont plus récentes. Elles ont été réalisées avec des gouttes mises en lévitation par différentes méthodes (optique, acoustique, électromagnétique, électrodynamique...)

Celle utilisée pour les résultats présentés dans ce paragraphe est une méthode optique (cf Fig. 1.3) et permet d'observer la goutte pendant la quasi-totalité de sa durée de vie.

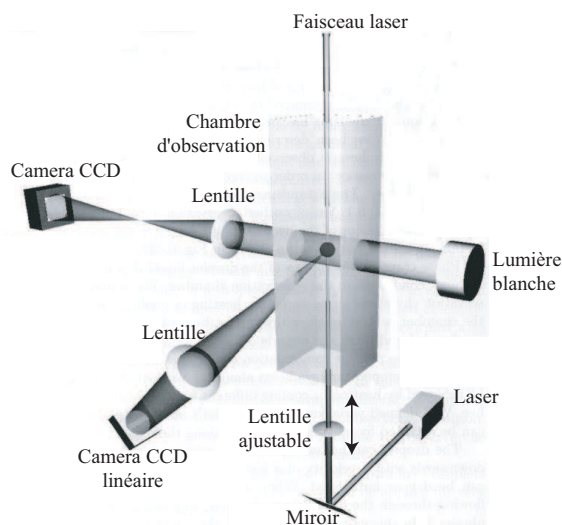


FIG. 1.3: Schéma du montage expérimental pour l'étude de l'évaporation d'une goutte en lévitation. Le faisceau laser focalisé par la lentille constitue un piège optique pour la goutte qui s'installe naturellement au point focal de celui-ci. Cette goutte est ensuite amenée dans le champ d'observation des caméras CCD en déplaçant verticalement la lentille. Tiré de [38].

Les expériences menées par A. Frohn et N. Roth en 1993 portent sur des gouttes de n-hexadécane en lévitation dans l'air à température ambiante (cf. Fig.1.4). Elles montrent à nouveau que l'évolution du carré du rayon est linéaire en fonction du temps.

De plus, les auteurs proposent un adimensionnement présenté sur le graphique de droite de la figure (1.4), en divisant le rayon par sa valeur maximale r_0 et en divisant le temps par r_0^2 .

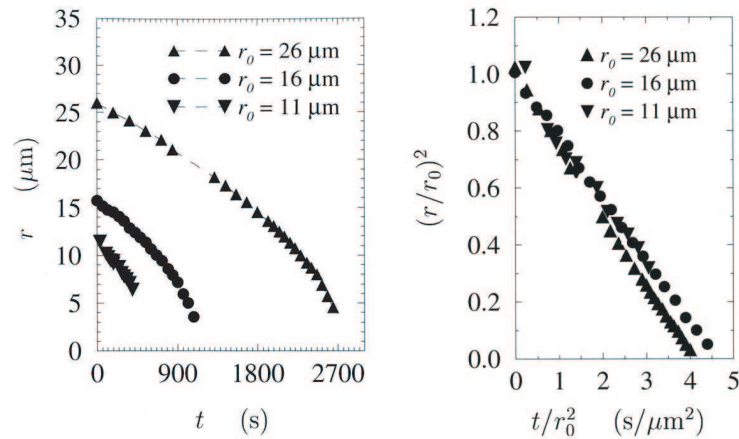


FIG. 1.4: Représentation du rayon r et du rayon adimensionné en fonction du temps pour les expériences de A. Frohn et N. Roth portant sur du n-hexadecane. Tiré de [38].

Cet adimensionnement fonctionne relativement bien puisque les courbes se regroupent sur une même droite. Nous le rencontrerons à nouveau à plusieurs reprises dans la suite.

1.2 Éléments de théorie.

1.2.1 Analogies

C'est en 1877 que Maxwell publie sa revue sur la diffusion [64]. La diffusion d'un liquide dans un gaz est analysée en utilisant une analogie électrostatique.

Dans le cas simple de l'évaporation stationnaire, contrôlée par la diffusion, de gouttes sphériques à l'intérieur d'une atmosphère uniforme et infinie, on peut proposer l'analogie illustrée sur la figure (1.5).

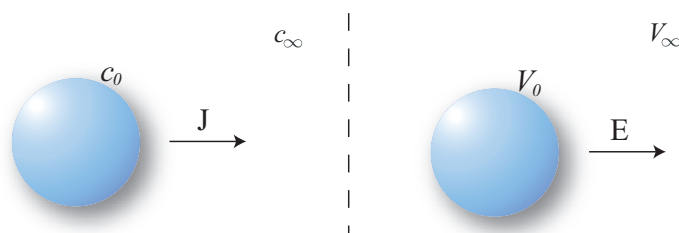


FIG. 1.5: Schéma de l'analogie électrostatique de Maxwell. A gauche : Le cas de l'évaporation. A droite : Le cas électrostatique.

Le taux d'évaporation par unité de surface et la concentration de vapeur c du liquide dans la phase gazeuse sont les analogues respectifs du champ électrique \vec{E} et du potentiel V créés par une sphère conductrice portée à un potentiel constant.

Les conditions aux limites des deux problèmes sont résumées dans le tableau ci-dessous, elles sont indépendantes du temps :

	Évaporation	Électrostatique
À grande distance	$c = c_\infty$	$V = V_\infty$
À la surface	$c = c_0$	$V = V_0$

où c_∞ est la concentration de vapeur à une distance infinie, c_0 , la concentration de vapeur à la surface de la goutte (définie par la pression de vapeur saturante à la température considérée), V_0 le potentiel (constant) de la sphère et V_∞ le potentiel à l'infini.

Dans une telle situation, de même que $\Delta V = 0$ en électrostatique, il vient $\Delta c = 0$ dans le problème d'évaporation. Grâce à cette analogie, on peut utiliser les nombreuses lois de l'électrostatique dans le cas de l'évaporation.

En 1918, I. Langmuir dans son article intitulé "*Evaporation of small spheres*" [57], présente une analyse équivalente à celle de Maxwell basée cette fois sur une analogie avec la diffusion de la chaleur, qui a l'avantage de faire apparaître le coefficient de diffusion D .

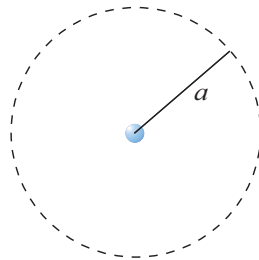


FIG. 1.6: Schéma d'une sphère virtuelle de rayon a centrée sur une goutte de rayon R .

Le problème étant stationnaire, le flux de masse à travers une sphère de rayon $a > R$ centrée sur la goutte en évaporation (cf. Fig. (1.6)) est constant, c'est l'équivalent de la loi de Gauss :

$$I_0 = -\frac{dm}{dt} = cste \quad (\forall a > R) \quad (1.3)$$

$$I_0 = -4\pi a^2 D \frac{dc}{da} \quad (1.4)$$

avec D le coefficient de diffusion (en $m^2.s^{-1}$) de la vapeur du liquide dans l'atmosphère et c la masse volumique locale de la vapeur (en $kg.m^{-3}$).

L'équation (1.4) peut encore s'écrire :

$$\frac{dc}{da} = -\frac{I_0}{4\pi D} \frac{1}{a^2} \quad (1.5)$$

Si on intègre cette équation par rapport à a :

$$\int \frac{dc}{da} da = -\frac{I_0}{4\pi D} \int \frac{1}{a^2} da \quad (1.6)$$

Avec les conditions aux limites du tableau précédent, la constante d'intégration est la concentration à l'infini. Il vient donc :

$$c - c_\infty = \frac{I_0}{4\pi D} \frac{1}{a} \quad (1.7)$$

On peut noter au passage que l'on retrouve bien l'analogie de Maxwell puisque que la concentration c est en $1/a$ tout comme le potentiel V est en $1/r$, r étant la distance au centre.

On obtient donc une expression pour le taux d'évaporation total I_0 en écrivant l'équation (1.7) à la surface de la goutte ($a = R$ et $c = c_0$) :

$$I_0 = -\frac{dm}{dt} = 4\pi R D (c_0 - c_\infty) \quad (1.8)$$

En faisant intervenir le volume V de la goutte, il apparaît donc que :

$$\frac{dV}{dt} \propto R \quad (1.9)$$

Cette équation est très importante et sera grandement utile par la suite. Elle montre que la variation temporelle du volume est proportionnelle non pas à la surface de l'objet comme ce serait le cas dans le vide, mais à son rayon R .

1.2.2 La loi $R^2 \propto (t_0 - t)$

Considérons une goutte de rayon R s'évaporant en présence d'une atmosphère. C'est l'exemple typique de l'évaporation de gouttes d'un aérosol (voir figure 1.7) constitué d'un liquide pur.

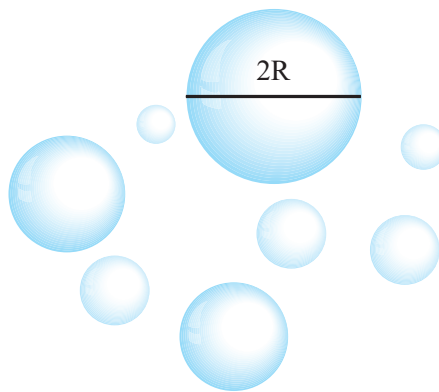


FIG. 1.7: Aérosol polydisperse. R étant le rayon de la goutte considérée.

À proprement parler, l'évaporation d'une goutte n'est pas rigoureusement un processus stationnaire puisque le rayon et donc le taux d'évaporation sont en constante diminution. Mais, lorsque la masse volumique de la vapeur c_0 à la surface de la goutte est très inférieure à la masse volumique ρ du liquide, l'évaporation peut être considérée comme quasi-stationnaire. On peut donc définir, à un instant donné, le taux d'évaporation total par la perte de masse au cours du temps :

$$I_0(t) = -\frac{dm}{dt} \quad (1.10)$$

Donc, avec $m = 4/3\pi R^3\rho$ la masse de la goutte, on peut réécrire l'équation (1.8) sous la forme :

$$I_0(t) = -\frac{4}{3}\pi\rho\frac{dR^3}{dt} \quad (1.11)$$

En combinant (1.8) et (1.11), on a :

$$-\frac{dR^2}{dt} = \frac{2D}{\rho}(c_0 - c_\infty) \quad (1.12)$$

Et donc, après intégration, on obtient :

$$R^2 = R_0^2 - \frac{2D}{\rho}(c_0 - c_\infty)t \quad (1.13)$$

Si on note t_0 , le temps où la goutte disparaît, c'est-à-dire où le rayon R est nul, on a aussi :

$$R^2 = \frac{2D}{\rho}(c_0 - c_\infty)(t_0 - t) \quad (1.14)$$

avec D en $m^2.s^{-1}$; c_0 , c_∞ et ρ en $kg.m^{-3}$; t_0 et t en seconde.

soit :

$$R \propto \sqrt{t_0 - t} \quad (1.15)$$

1.3 En insérant une surface

Quelques études expérimentales sur l'évaporation de gouttes ont, en fait, été réalisées en présence d'une surface. En effet, un moyen simple déjà bien connu à la fin du *XIX*^e siècle de faire une petite goutte quasi-sphérique était de la poser sur une surface fortement non mouillante.

On peut comparer les résultats décrits précédemment avec ceux des expériences de Morse [67], réalisées en 1910, et qui constituent justement la base de l'étude que Langmuir a menée. Ces expériences ont été effectuées sur des gouttes micrométriques posées sur le plateau d'une balance (cf Fig.1.8) pour mesurer à la fois la perte de masse et le rayon en fonction du temps.

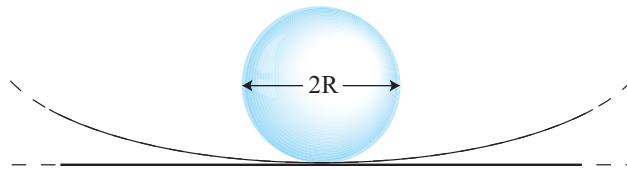


FIG. 1.8: Schéma idéal des expériences de Morse qui dépose une goutte sur un verre de montre.

Le but était de démontrer expérimentalement que le taux d'évaporation de gouttelettes dans une atmosphère dépendait linéairement de leur rayon (cf Eq. 1.6) contrairement à la dépendance en surface ($dm/dt \propto -R^2$) obtenue lors de l'évaporation de ces mêmes gouttes dans le vide.

Effectivement, l'expérience conduit, même en présence de la surface, à une évolution du carré du rayon linéaire avec le temps ce qui est en accord avec l'équation (1.13).

Il y a donc plusieurs conclusions possibles, l'une d'elles est que les expériences ont été réalisées dans des conditions de mouillage nul (c'est-à-dire que l'angle entre le liquide et le solide est proche de 180°) et donc que la surface n'interagit pas avec le liquide. Une autre, plus conforme aux réalités expérimentales, est que même en présence de surface, la théorie reste approximativement correcte. Ainsi, on s'attend à ce que le problème d'une goutte sphérique isolée ait de fortes analogies avec le problème d'une goutte posée dont la forme sera plus ou moins proche d'une calotte sphérique.

C'est ce dernier point qui nous intéresse plus particulièrement, nous allons donc maintenant définir ce que sont nos gouttelettes du point de vue de leurs propriétés de mouillage et d'évaporation.

Chapitre 2

Évaporation et mouillage

Sommaire

2.1	Définition du mouillage	27
2.1.1	Paramètres d'équilibre	28
2.1.2	Profil statique d'une goutte macroscopique	32
2.1.3	Hydrodynamique du mouillage	36
2.2	Évaporation d'une goutte mouillante	38
2.2.1	Expérience originale de Deegan	39
2.2.2	Équation de conservation de la masse	40
2.2.3	Le taux d'évaporation	41
2.2.4	Intégration de l'équation de conservation	44
2.2.5	Analyse physique, mathématique et numérique : Lois de puissance	44
2.2.6	Un premier bilan à ce stade	50

2.1 Définition du mouillage

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord introduire à l'équilibre les divers paramètres physiques intervenant dans l'analyse du mouillage tels que la tension interfaciale ou la pression de disjonction.

Ensuite, nous calculerons le profil statique d'une goutte en mouillage partiel à partir des différences de courbure au centre et au bord de l'interface liquide-gaz d'une goutte de celle-ci.

Enfin, quelques lois régissant l'hydrodynamique du mouillage et plus particulièrement, les lois d'évolution du rayon et de l'angle de contact d'une goutte en situation de mouillage total seront rappelées.

2.1.1 Paramètres d'équilibre

Tension interfaciale et superficielle

Le système le plus simple permettant de définir la tension interfaciale est constitué de deux phases fluides α et β non miscibles en équilibre thermodynamique.

On peut définir l'interface entre ces deux corps comme étant la région de l'espace où les propriétés physiques varient continûment d'une phase à l'autre. La description de Gibbs d'un tel système consiste en deux phases macroscopiques, séparées par "une surface géométrique de volume nul", appelée interface.

A température et volume constant, un accroissement réversible de l'aire de l'interface d'une quantité infinitésimale dA nécessite un travail δW_{ext} proportionnel à dA tel que :

$$\delta W_{ext} = \gamma_{\alpha\beta} dA \quad (2.1)$$

où $\gamma_{\alpha\beta}$ représente la tension interfaciale ($\gamma > 0$). L'unité usuelle de cette tension est le milliNewton par mètre (10^{-3}N.m^{-1}) et vaut entre $15.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$ et $30.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$ pour la plupart des liquides mais $73.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$ pour l'eau à 20°C .

Du point de vue expérimental, il est possible de mesurer cette tension interfaciale, même si elle est très sensible aux conditions expérimentales et varie significativement en présence de "pollution".

La tension entre un liquide et sa vapeur sera notée γ_{LV} . Loin du point critique, elle est très proche de la tension entre ce même liquide et le vide (notée γ_{L0}), ou encore l'air (notée γ_{LG}). On parle alors de tension superficielle.

Loi de Laplace [25]

Gardons le même système diphasique, et caractérisons son interface par les paramètres physiques locaux au point d'observation (voir Fig. (2.1)).

Pour un système à volume et température donnés, le potentiel thermodynamique est l'énergie libre d'Helmholtz F [84, 1], dont la différentielle s'écrit, à température donnée :

$$dF = -p_\alpha dV_\alpha - p_\beta dV_\beta + \gamma_{\alpha\beta} dA \quad (2.2)$$

avec $p_{\alpha,\beta}$ et $V_{\alpha,\beta}$, la pression et le volume respectivement des phases α et β .

Le volume total étant donné :

$$dV_\alpha = -dV_\beta \quad (2.3)$$

Pour minimiser l'énergie libre, on écrit $dF = 0$, ce qui nous amène à :

$$dF = (p_\beta - p_\alpha) dV_\alpha + \gamma dA = 0 \quad (2.4)$$

On a donc :

$$(p_\alpha - p_\beta) = \gamma \frac{dA}{dV_\alpha} \quad (2.5)$$

Pour calculer dA et dV_α , intéressons-nous à un petit élément dS de l'interface (cf. Fig (2.1)). On peut caractériser cet élément de surface par la courbure locale et plus précisément par les deux rayons de courbure situés dans des plans perpendiculaires entre eux.

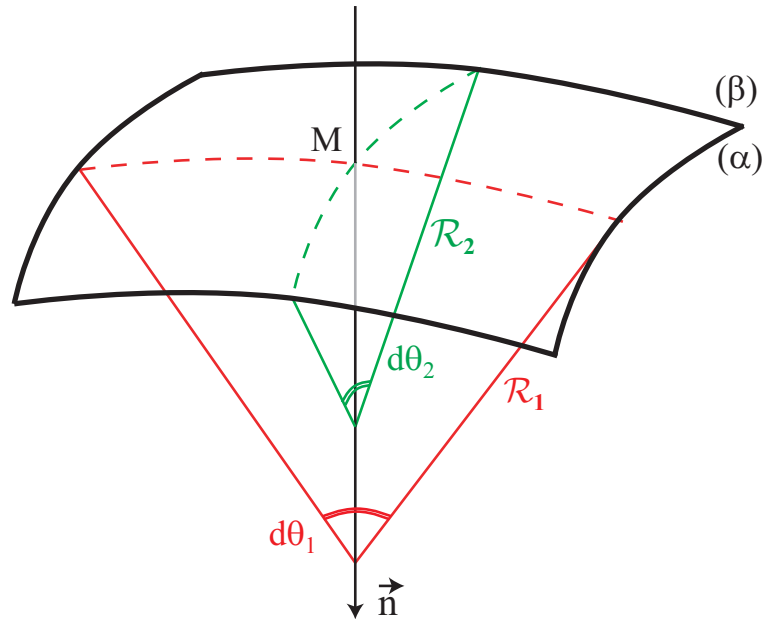


FIG. 2.1: Élément d'interface entre les deux phases α et β . Ici, les deux rayons de courbures \mathcal{R}_1 et \mathcal{R}_2 sont positifs.

Il vient, à partir des notations de la figure ci-dessus :

$$dS = (\mathcal{R}_1 d\theta_1)(\mathcal{R}_2 d\theta_2) \quad (2.6)$$

Si on effectue maintenant une augmentation de chaque rayon de courbure d'une quantité infinitésimale $d\mathcal{R}$, l'aire de l'interface s'accroît de :

$$dA = (\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2)d\mathcal{R}d\theta_1d\theta_2 \quad (2.7)$$

et le volume balayé par cet élément au cours de la transformation est :

$$dV_\alpha = \mathcal{R}_1\mathcal{R}_2d\mathcal{R}d\theta_1d\theta_2 \quad (2.8)$$

Par conséquent, en reprenant l'équation (2.5), on a :

$$(p_\alpha - p_\beta) = \gamma \frac{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2}{\mathcal{R}_1\mathcal{R}_2} \quad (2.9)$$

ou encore,

$$(p_\alpha - p_\beta) = \gamma \left(\frac{1}{\mathcal{R}_1} + \frac{1}{\mathcal{R}_2} \right) \Leftrightarrow \Delta p = \gamma \mathcal{C} \quad (2.10)$$

où \mathcal{C} est la courbure de l'interface.

Il s'agit de la Loi de Laplace qui dans le cas d'une interface sphérique (c'est-à-dire $\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_2 = \mathcal{R}$) s'écrit :

$$(p_\alpha - p_\beta) = \frac{2\gamma}{\mathcal{R}} \quad (2.11)$$

Relation de Young-Dupré

Considérons maintenant un système triphasique $\{\text{Solide}, \text{Liquide}, \text{Gaz}\}$ correspondant au cas d'une goutte posée sur un substrat solide (voir Fig. (2.2)) en situation de mouillage partiel.

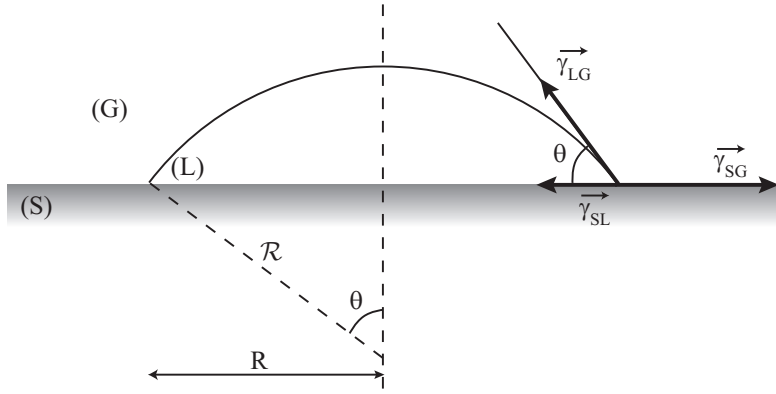


FIG. 2.2: Description d'un système à trois phases en supposant que la forme de la goutte est une calotte sphérique.

Au niveau de la ligne triple, l'équilibre des forces suivant l'axe horizontal nous donne immédiatement la relation :

$$-\gamma_{LG} \cos(\theta) - \gamma_{SL} + \gamma_{SG} = 0 \quad (2.12)$$

d'où l'on déduit la relation dite de Young-Dupré [95] :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.13)$$

Paramètre d'étalement [21]

Le paramètre d'étalement permet de caractériser les situations de mouillage et est défini comme la différence d'énergie entre un substrat sec (γ_{SG}) et un substrat mouillé par un film épais ($\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$) :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.14)$$

On peut caractériser le mouillage à l'aide de ce paramètre défini à partir des tensions interfaciales des trois phases en présence.

- **Si $S \geq 0$: Mouillage total.**

Si S est positif ou nul¹, le liquide s'étale complètement sur le substrat. L'angle de contact est nul et l'état final en présence de réservoir est un film intercalé entre le solide et la phase gazeuse.

- **Si $S < 0$: Mouillage partiel.**

La goutte ne s'étale pas et reste en forme de calotte sphérique avec un angle défini par les équations (2.13) et (2.14) :

$$\cos(\theta) = 1 - \frac{S}{\gamma_{LG}} \quad (2.15)$$

Pression de disjonction [29, 22]

Considérons un film liquide d'épaisseur e sur un solide en présence d'une atmosphère gazeuse. Si cette épaisseur est macroscopique, le film a une énergie de surface indépendante de son épaisseur et définie par $\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$. Si le film a une épaisseur microscopique, les deux interfaces interagissent. La pression de disjonction notée Π est la force par unité de surface qu'il faut exercer pour maintenir le film en équilibre à une épaisseur donnée e non macroscopique.

- Dans le cas d'un film en équilibre avec sa vapeur supposée parfaite et à la pression partielle $p_V < p_{sat}$ (p_{sat} étant la pression de vapeur saturante à la température considérée), la pression de disjonction est égale à [62, 29] :

$$\Pi(e) = -\frac{kT}{v_m} \ln \frac{p_V}{p_{sat}} \quad (2.16)$$

où v_m est le volume d'une molécule.

- Dans le cas d'une interaction de Van der Waals, la pression de disjonction prend la forme simple suivante [29, 23] :

$$\Pi(e) = \frac{H_{SLV}}{6\pi e^3} \quad (2.17)$$

avec H_{SLV} , la constante de Hamaker du système.

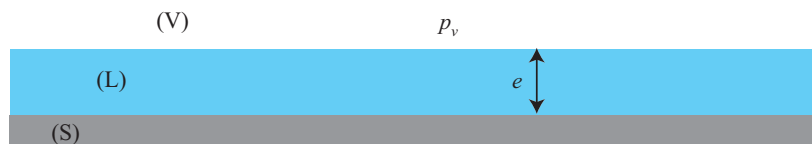


FIG. 2.3: Film mince (L) d'épaisseur e en équilibre entre un substrat (S) solide et sa vapeur (V) à la pression p_v .

¹Il s'agit ici du paramètre d'étalement initial, le liquide n'étant pas en équilibre avec la phase gazeuse. A l'équilibre, S est nul en mouillage total.

Longueur capillaire

A l'échelle macroscopique, la forme que prend une goutte sur un substrat solide en mouillage partiel dépend du paramètre d'étalement mais également de la taille de la goutte. On définit une longueur au-delà de laquelle l'influence de la gravité n'est plus négligeable, cette longueur est la longueur capillaire notée κ^{-1} et est définie pour une interface liquide/gaz par les paramètres physiques du liquide utilisé :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2.18)$$

où γ ($= \gamma_{LV}$) est la tension superficielle du liquide, ρ sa masse volumique.

Cette longueur vaut entre 1.5 et 2 mm pour les liquides usuels (~ 1.8 mm pour les alcanes) mais vaut 2.7 mm pour l'eau à cause de sa tension superficielle élevée.

On considère qu'en-deçà de cette distance, seuls les effets capillaires déterminent la forme de la goutte et le profil est celui d'une calotte sphérique. Au delà de cette distance, la goutte s'aplatit et, dans le cas où son rayon très supérieur à κ^{-1} , prend une forme de "crêpe" d'épaisseur connue ([22]) se raccordant au substrat avec un profil de calotte sphérique sur une distance de l'ordre de κ^{-1} .

2.1.2 Profil statique d'une goutte macroscopique

Mise en équation

Pour déterminer le profil statique $h(r)$ d'une goutte macroscopique non mouillante posée sur un substrat, on doit décrire l'interface en introduisant les courbures locales (cf. Fig. (2.1) et (2.2)) et les différents paramètres physiques rappelés sur la figure (2.4) :

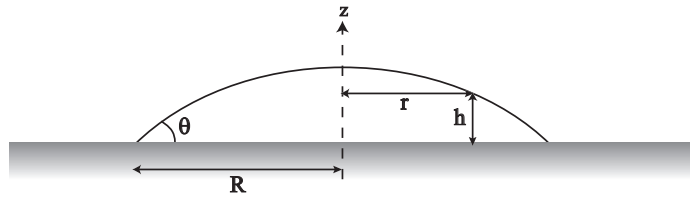


FIG. 2.4: Définition des paramètres entrant en jeu pour la détermination du profil.

Le système étant à l'équilibre, on peut écrire la différence des pressions entre un point quelconque juste sous l'interface à une distance r de l'axe correspondant à une épaisseur $h(r)$ et un point de la ligne de contact (où $r = R$ et $h = 0$) :

$$\Delta p_{r,h(r)} = \Delta p_{R,0} - \rho g h(r) \quad (2.19)$$

A l'aide de la loi de Laplace (éq. (2.10)), on peut écrire :

$$\gamma\mathcal{C}(r) = \gamma\mathcal{C}(R) - \rho gh(r) \quad (2.20)$$

D'où, avec l'expression de la courbure $\mathcal{C}(r)$ sous sa forme générale en symétrie radiale [1] :

$$-\frac{\gamma}{\sqrt{1 + \left(\frac{dh(r)}{dr}\right)^2}} \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{dh(r)}{dr}\right)^2} \frac{d^2}{dr^2} h(r) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} h(r) \right) = \gamma\mathcal{C}(R) - \rho gh(r) \quad (2.21)$$

où le terme de gauche représente l'expression générale de la courbure de l'interface à la distance r de l'axe et $\mathcal{C}(R)$ est la valeur de cette courbure en bord de goutte.

La première simplification que nous pouvons effectuer porte sur la pente de l'interface. En considérant uniquement le cas de gouttes ayant des angles de contact faibles (de l'ordre de 0.01 rad), c'est-à-dire dans l'approximation de lubrification, le carré de la pente locale $(dh/dr)^2$ est négligeable devant 1.

Il vient donc en insérant la longueur capillaire définie auparavant :

$$-\left(\frac{d^2}{dr^2} h(r) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} h(r) \right) = \mathcal{C}(R) - \frac{h(r)}{\kappa^{-2}} \quad (2.22)$$

Cette équation admet une solution analytique de la forme :

$$h(r) = \mathcal{C}(R)\kappa^{-2} \left(1 - \frac{I_0(r/\kappa^{-1})}{I_0(R/\kappa^{-1})} \right) \quad (2.23)$$

avec $I_\nu(a)$ la fonction de Bessel d'ordre ν au point a .

La courbure $\mathcal{C}(R)$

Dans le cas d'une calotte sphérique, la courbure $\mathcal{C}(R)$ est donnée par (cf. Eq.(2.10)) :

$$\mathcal{C} = \frac{2\theta}{R} \quad (2.24)$$

avec θ l'angle de contact et R le rayon de la goutte comme défini sur la figure (2.4).

Dans le cas général, la pente locale en bord de goutte est égale à l'angle de contact défini par la relation de Young-Dupré (2.13), soit :

$$\left(-\frac{dh(r)}{dr} \right)_{r=R} = \theta \quad (2.25)$$

Or, en dérivant l'équation (2.23), on obtient :

$$\frac{dh(r)}{dr} = \mathcal{C}(R)\kappa^{-1} \left(\frac{I_1(r/\kappa^{-1})}{I_0(R/\kappa^{-1})} \right) \quad (2.26)$$

Ces deux dernières équations nous permettent d'obtenir une valeur de la courbure $\mathcal{C}(R)$ pour un rayon et un angle de contact donnés ² (voir Fig. (2.5)), définie par l'équation suivante :

$$\mathcal{C}(R) = \frac{\theta}{\kappa^{-1}} \left(\frac{I_0(R/\kappa^{-1})}{I_1(R/\kappa^{-1})} \right) \quad (2.27)$$

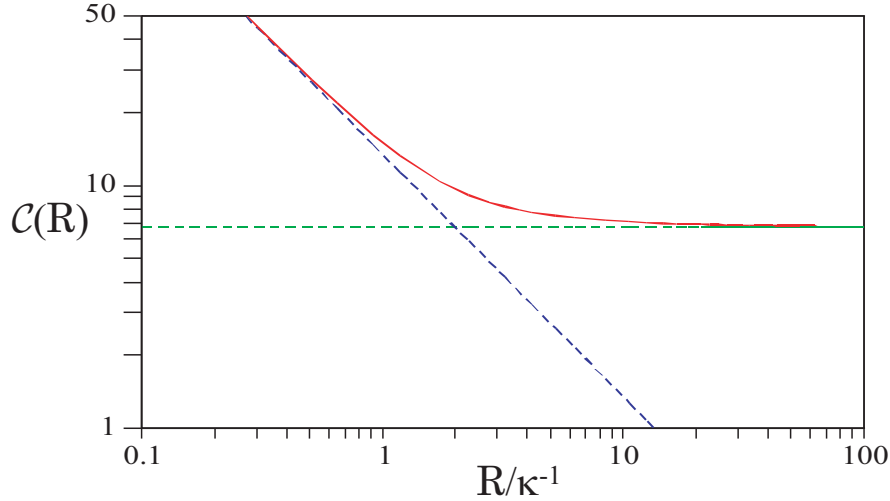


FIG. 2.5: Représentation de la courbure (en trait plein) en fonction du rayon adimensionné R/κ^{-1} d'une goutte d'octane. L'angle θ est donné et vaut 0.012 rad.

Le trait pointillé horizontal est l'asymptote pour $R \rightarrow +\infty$ de la courbure définie par l'épaisseur d'une crêpe $h(\infty) = \mathcal{C}(R)\kappa^{-2} = e$ (voir eq. (2.30)). Le trait pointillé oblique est l'asymptote pour $R \rightarrow 0^+$, de la courbure définie par la calotte sphérique (voir eq. (2.24))

Ce qui aboutit à une expression de l'épaisseur locale en fonction de la distance r à l'axe vertical :

$$h(r) = \theta \kappa^{-1} \left(\frac{I_0(R/\kappa^{-1}) - I_0(r/\kappa^{-1})}{I_1(R/\kappa^{-1})} \right) \quad (2.28)$$

Les profils $h(r)$

On peut donc calculer, en utilisant l'équation (2.28), le profil d'une goutte de rayon R si l'on connaît son angle de contact θ et la longueur capillaire du liquide (voir Fig. (2.6)).

On peut vérifier que pour des rayons très inférieurs à la longueur capillaire, la solution se superpose parfaitement avec un profil de calotte sphérique de même rayon et de même angle de contact dont l'équation est (voir démonstration en annexe A) :

$$h(r) = \sqrt{\frac{R^2}{\sin^2 \theta} - r^2} - \frac{R}{\tan \theta} \quad (2.29)$$

²le rayon R et l'angle de contact θ sont les deux observables dans les expériences que nous décrirons au chapitre suivant.

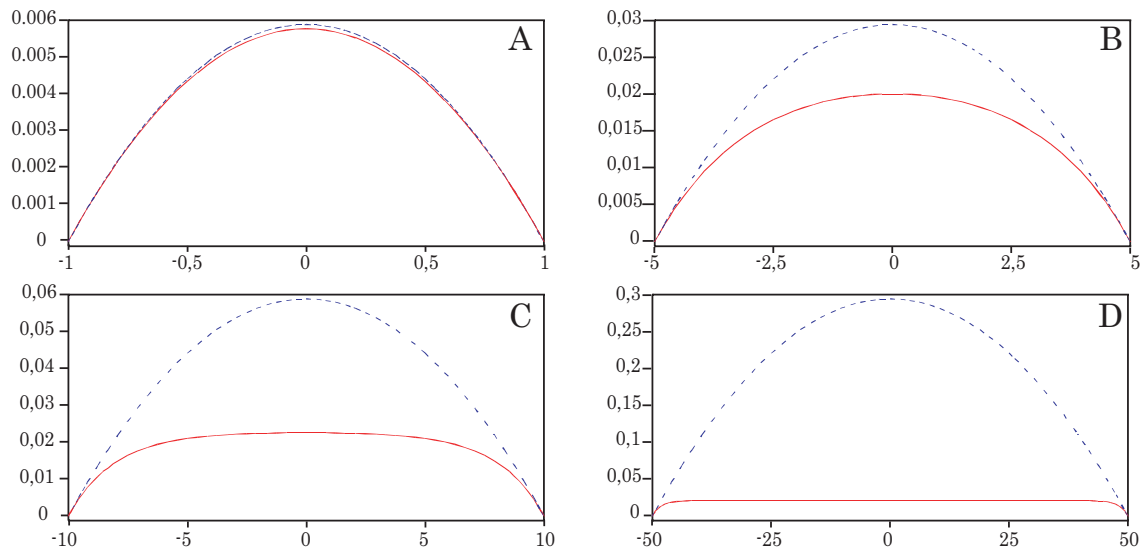


FIG. 2.6: Profil d'une goutte d'octane de petit angle donné ($\kappa^{-1} = 1.78$ mm, $\theta = 0.012$ rad) en fonction de son rayon. En trait plein, la représentation de l'équation (2.23) et en pointillé, le profil d'une calotte sphérique de même rayon et même angle de contact. Les échelles sont en mm. **A** : $R = 1$ mm, $C = 24.94$ m $^{-1}$; **B** : $R = 5$ mm, $C = 8.49$ m $^{-1}$; **C** : $R = 1$ cm, $C = 7.45$ m $^{-1}$; **D** : $R = 5$ cm, $C = 6.87$ m $^{-1}$.

On constate également que cette solution est en accord avec le modèle de “crêpe” gravitaire (ou de flaque) pour des rayons très grands devant la longueur capillaire. Ce modèle prédit une épaisseur constante de la goutte (sauf près de la ligne triple) donnée par l'équation :

$$e = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx \kappa^{-1}\theta \quad (2.30)$$

Commentaires

Le but de ces calculs est évidemment de définir des critères permettant de comparer les propriétés de nos gouttes à celles de calottes sphériques ayant le même rayon et le même angle de contact.

Avec ces profils, on peut s'intéresser, par exemple, à l'écart entre la quantité $2\theta/R$ calculée au bord de la goutte et la courbure en son centre en représentant leur rapport en fonction du rayon de la goutte. Ce rapport caractérise l'écart de courbure au centre entre le profil déduit de la solution et celui obtenu par l'équation de la calotte sphérique.

On peut également s'intéresser à la variation de hauteur au centre ou au volume de la goutte en faisant également le rapport avec, respectivement, la hauteur au centre et le volume de la calotte sphérique possédant le même rayon et le même angle de contact.

Tous ces résultats sont représentés dans la figure (2.7) en fonction de (κ^{-1}/R) et nous permettent notamment d'apprécier les erreurs commises lorsque l'on choisit de conserver dans un modèle, un profil de calotte sphérique quel que soit le rayon de la goutte que l'on observe.

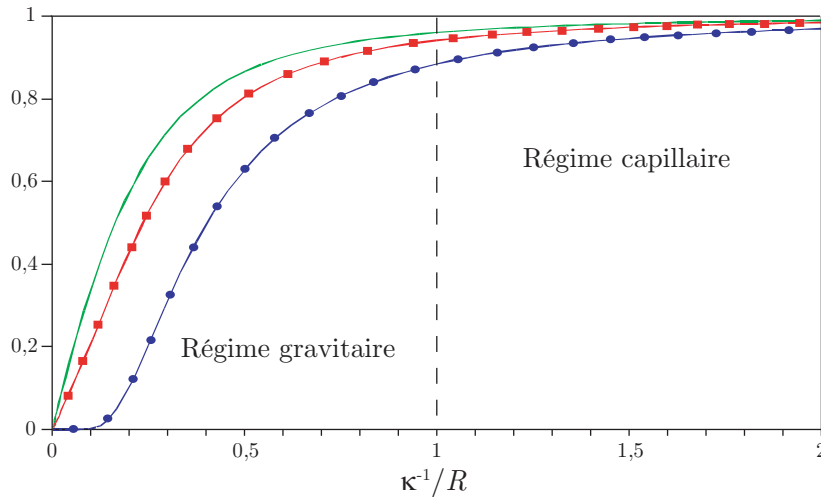


FIG. 2.7: Variation du rapport des volumes (trait plein), des hauteurs (trait+carré) et des courbures au centre (trait+rond) entre le modèle de l'équation (2.23) et le modèle de calotte sphérique.

On peut remarquer notamment que pour une goutte ayant un rayon égal à la longueur capillaire, la variation de volume entre le modèle et la calotte sphérique est inférieure à 5% alors que la courbure au centre varie de plus de 10%.

Il faut cependant garder à l'esprit que ces résultats sont obtenus sur un modèle statique et ne fourniront que des tendances lorsque les gouttes considérées seront en cours d'étalement ou de rétraction.

2.1.3 Hydrodynamique du mouillage

Considérons une goutte non volatile posée sur un substrat en situation de mouillage total.

L'état final est un film d'épaisseur moléculaire ou sub-moléculaire (du moins loin de la transition de mouillage).

La goutte va donc s'étaler, son rayon R va croître et son angle de contact θ va décroître.

Angle de contact dynamique[23]

Au cours de l'étalement d'une goutte mouillante, l'angle de contact observé n'est pas nul. Cet angle est appelé angle de contact dynamique.

En amont de la goutte, il existe toujours en situation de mouillage total, un film précurseur [45, 23] d'épaisseur microscopique. L'angle de contact dynamique est défini comme l'angle apparent à l'échelle macroscopique, en pratique quelques micromètres.

Puisque la valeur de l'angle de contact n'est pas celle d'équilibre, il existe une force non nulle qui agit sur la ligne de contact et qui provoque le déplacement de l'interface à une vitesse U .

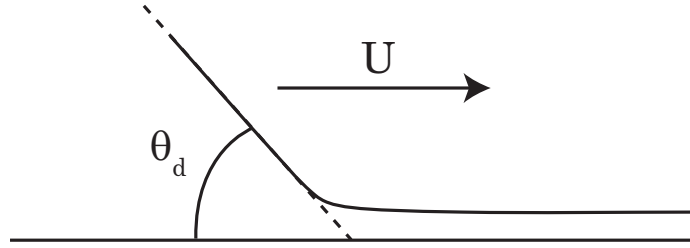


FIG. 2.8: Représentation du bord d'une goutte en situation de mouillage total. L'angle d'équilibre est nul; l'angle observable expérimentalement est l'angle de contact dynamique. U étant la vitesse de la ligne de contact.

En écrivant le bilan de force s'exerçant sur la ligne de contact, on a :

$$F = \gamma S_0 - \gamma_{SL} - \gamma \cos(\theta_d) = S_0 + \gamma(1 - \cos(\theta_d)) \quad (2.31)$$

avec S_0 , le paramètre d'étalement initial et γ la tension superficielle du liquide.

En régime stationnaire, on considère que dans cette force, le travail positif de la partie S_0 compense la dissipation visqueuse dans le film précurseur. Par conséquent, la force à considérer à l'échelle macroscopique est :

$$F_r = F - S_0 = \gamma(1 - \cos(\theta_d)) \quad (2.32)$$

Le travail positif de cette force compense la dissipation visqueuse dans le ménisque. Dans le cas des petits angles, ceci conduit à la relation de Tanner [87] :

$$\theta_d^3 \cong KCa \quad (2.33)$$

où $K \approx 9 \ln(x_M/x_m)$ et $Ca = \eta U/\gamma$. η est la viscosité du liquide, γ sa tension de surface, U la vitesse de la ligne de contact, et x_M, x_m deux longueurs de coupure introduites pour éviter la divergence de la dissipation visqueuse dans le coin modélisant le bord de goutte.

Dynamique d'étalement : $R(t)$

a) Régime capillaire :

Soit V , le volume de la goutte. Supposons que cette goutte conserve une forme de calotte sphérique lors de son étalement, on a dans la limite des petits angles³ :

$$V = \frac{\pi}{4} R^3 \theta \quad (2.34)$$

En combinant cette expression avec la loi de Tanner (éq. 2.33) et en remplaçant U par dR/dt , on obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma}{\eta K} \left(\frac{4V}{\pi R^3} \right)^3 \quad (2.35)$$

³on notera par la suite θ l'angle de contact dynamique

D'où, finalement :

$$R(t) = \left[10 \frac{\gamma}{\eta K} \left(\frac{4V}{\pi} \right)^3 t \right]^{1/10} \quad (2.36)$$

Cette solution n'est qu'approchée car nous supposons que la goutte conserve une forme de calotte sphérique (profil statique) au cours de l'étalement.

La solution exacte, qui prend en compte le profil dynamique, est plus complexe mais aboutit à une variation temporelle similaire [21, 54].

b) Régime gravitaire :

On montre que dans le cas gravitaire (goutte plate, $R \gg \kappa^{-1}$), le rayon varie comme :

$$R(t) = \left[\frac{16 \rho g}{3 \eta} \left(\frac{V}{\pi} \right)^3 t \right]^{1/8} \quad (2.37)$$

avec ρ la masse volumique du liquide [61, 17].

2.2 Évaporation d'une goutte mouillante

Considérons maintenant le cas d'un liquide volatil. Le scénario d'évaporation d'une goutte sur un substrat dépend du signe du paramètre d'étalement. Les observations expérimentales sont résumées sur la figure (2.9).

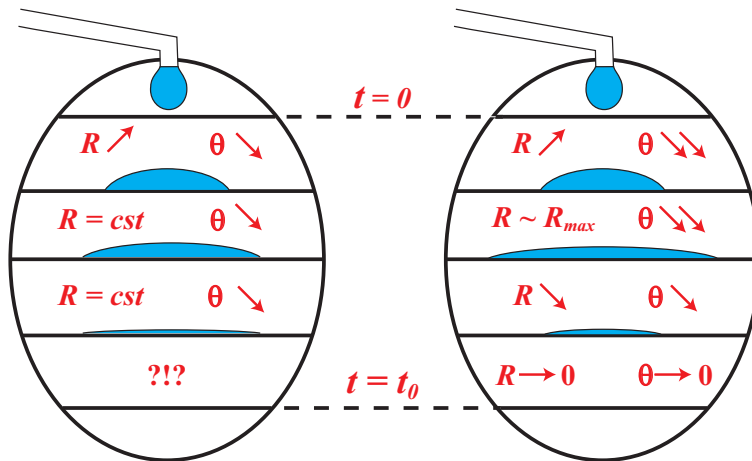


FIG. 2.9: Évaporation d'une goutte en mouillage partiel (à gauche) et en mouillage total (à droite).

- Si $S < 0$ (mouillage partiel), la goutte va d'abord s'étaler pour arriver à un rayon maximal avec un angle de contact décroissant. Puis, la ligne de contact reste habituellement piégée sur le rayon maximal alors que l'angle de contact continue de décroître. Enfin, la goutte disparaît avec ou non décrochement de la ligne de contact.

- Dans une situation de mouillage total, la goutte va d'abord s'étaler avec un rayon $R(t)$ croissant et un angle de contact décroissant. Puis, elle va fluctuer autour d'une position "d'équilibre" correspondant à un compromis entre l'étalement et l'évaporation où le rayon reste en moyenne constant mais l'angle de contact diminue rapidement. Enfin, l'évaporation prend le dessus sur l'étalement et la goutte recule, c'est-à-dire que le rayon décroît jusqu'à s'annuler à un temps noté t_0 . Quant à l'angle de contact, on discutera de son évolution pendant cette phase plus en détail au cours du chapitre suivant.

Dans la suite, on considérera exclusivement la situation de mouillage total. On s'intéressera plus particulièrement à la phase de rétraction dans cette situation et notamment à l'évolution des deux paramètres observables que sont le rayon de la goutte $R(t)$ et son angle de contact $\theta(t)$.

2.2.1 Expérience originale de Deegan

L'expérience originale qui est à la base de cette étude porte sur une goutte d'eau pure en évaporation sur du mica [27]. Cette expérience a été effectuée par Deegan, du groupe de Chicago, afin de caractériser la propreté de son substrat, notamment du point de vue du nombre de sites de piégeage présents. L'étude de Deegan portait en fait sur l'évaporation de dispersions colloïdales.

Cette expérience correspond à une situation de mouillage total où la ligne de contact n'est pas piégée lors de l'évaporation.

On retrouve sur la figure (2.10), l'évolution du rayon de cette goutte d'eau en fonction du temps dans une représentation semi-log.

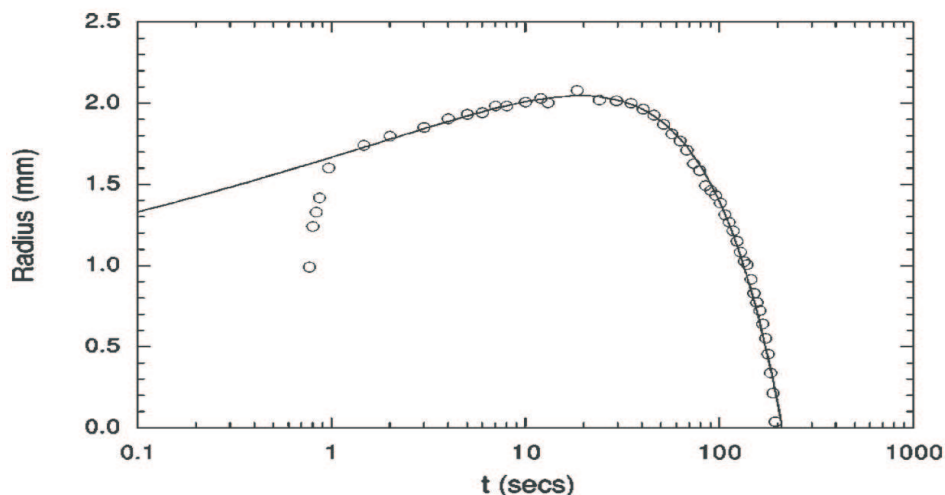


FIG. 2.10: Représentation semi-log de l'évolution temporelle du rayon pour une goutte d'eau sur du mica. Le trait plein correspond à $R(t) = R_0 t^{1/10} (1 - t/t_0)$. Tiré de [27]

2.2.2 Équation de conservation de la masse

Passons maintenant à la mise en équations du problème. On écrit le bilan de masse entre la perte de matière de la goutte et la quantité évaporée.

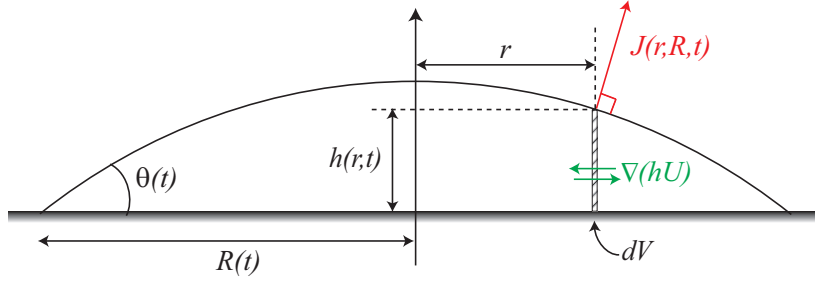


FIG. 2.11: Divers paramètres caractérisant une goutte en évaporation.

Considérons un petit élément de volume dV de même hauteur que la goutte dont la surface libre est à la distance r de l'axe de la goutte et à la distance $h(r)$ du substrat. La masse volumique ρ du liquide est supposée constante.

Supposons tout d'abord que la goutte ne s'évapore pas. L'équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(r, t) + \nabla(h(r, t)U(r)) = 0 \quad (2.38)$$

où $U(r)$ est la vitesse locale moyennée sur l'épaisseur et $h(r, t)U(r)$ représente les flux hydrodynamiques.

Si la goutte s'évapore, on a à prendre en compte un terme de perte supplémentaire correspondant au taux d'évaporation par unité de surface J . Ce taux d'évaporation correspond à un bilan sur les flux de matière à travers l'interface liquide-air et dépend de r , de R et de t .

On a donc l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(r, t) + \nabla(h(r, t)U(r)) = -J(r, R, t) \quad (2.39)$$

Les flux hydrodynamiques résultent de l'influence de la pression de Laplace, de la pesanteur, de la pression de disjonction et des gradients de température provoquant des gradients de tension de surface. On peut écrire en général :

$$hU = \frac{h^3}{3\eta} [\nabla(\gamma\Delta h - \rho gh + \Pi(h))] + \frac{h}{2\eta} \nabla\gamma \quad (2.40)$$

En mouillage total (où les angles de contact sont très faibles), on peut a priori considérer que la température est homogène puisque les épaisseurs sont suffisamment faibles pour que la goutte soit thermalisée par le substrat. On peut donc supposer que les gradients de tension de surface sont négligeables devant les autres termes.

Dans le cas d'une interaction de Van der Waals (voir éq. (2.17)), ceci devient :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\gamma}{3\eta} \nabla \left(h^3 \left[\nabla \left(\Delta h - \frac{h^2}{\kappa^{-2}} + \frac{H}{6\pi\gamma h^3} \right) \right] \right) = -J(r, R, t) \quad (2.41)$$

2.2.3 Le taux d'évaporation

Forme générale de J

Le groupe de Chicago, où Deegan a effectué son étude, a écrit explicitement le taux d'évaporation en utilisant l'analogie électrostatique établie par Maxwell (voir §1.2.1).

Une goutte en forme de calotte sphérique posée sur un substrat imperméable a pour analogie électrostatique une lentille biconvexe (intersection de deux sphères de même diamètre) conductrice portée à un potentiel constant.

On peut alors trouver une expression analytique pour le taux d'évaporation (avec $J = -D\nabla c$) sous forme d'intégrale de fonctions de Legendre en coordonnées toroïdales ⁴. Elle est donnée dans les références [27, 59].

Cependant, Deegan a montré que si les angles de contact étaient suffisamment petits, le cas d'une lentille pouvait être ramené à celui d'un disque chargé à potentiel constant pour lequel la formule est beaucoup plus simple [20, 52] :

$$J_1(r, R(t)) = \frac{j_0}{R(t) \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)} \right)^2}} \quad (2.42)$$

soit, un taux d'évaporation de la forme :

$$J(r, R(t)) = \frac{j_0}{R(t)} f \left(\frac{r}{R(t)} \right) \quad (2.43)$$

On peut constater tout de suite que lorsque l'on se rapproche du bord de la goutte ($r \rightarrow R$), cette expression diverge.

Cela traduit le fait qu'il existe une évaporation très forte en bord de goutte, ce qui induit des flux hydrodynamiques dirigés du centre vers les bords. Ce sont eux qui sont responsables des diverses structures laissées par des gouttes en évaporation.

Ainsi, une goutte de café, en s'évaporant, laisse derrière elle des traces de structure variée. Deegan a étudié de telles structures en prenant comme modèle des dispersions colloïdales (eau + micro-billes) s'évaporant sur du mica, avec différentes tailles de billes et différentes concentrations.

⁴système de coordonnées (α, β, ϕ) dérivant des coordonnées cylindriques (r, θ, z) reliées par $r = \frac{R \sinh \alpha}{\cosh \alpha - \cos \beta}$, $\theta = \phi$
et $z = \frac{R \sin \beta}{\cosh \alpha - \cos \beta}$

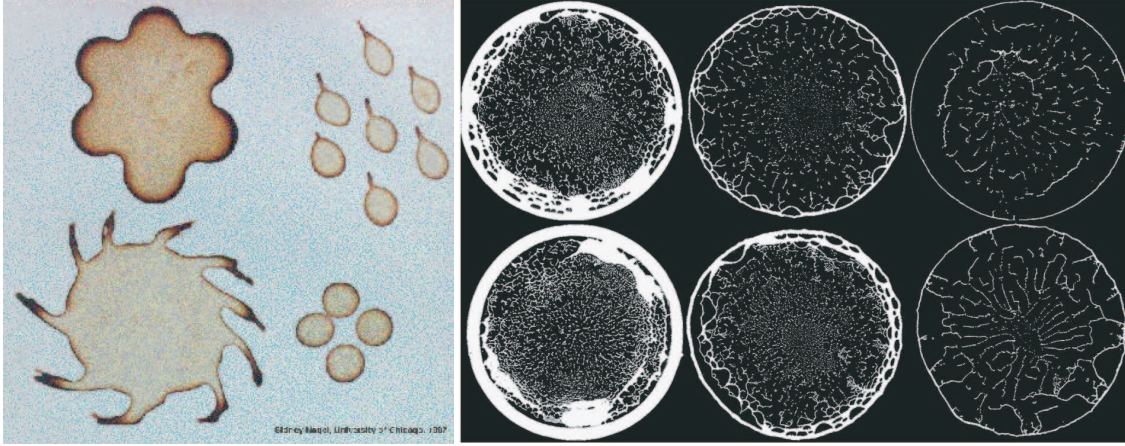


FIG. 2.12: Ronds de café (à gauche) et tâches laissées par des dispersions colloïdales de différentes concentrations et diamètres de billes. *Source Deegan et al., Nagel et al.* [28, 68]

Régularisation

La divergence du taux d'évaporation en bord de goutte n'est pas physique.

Cela n'est pas un problème dans les cas étudiés par Deegan, car la ligne de contact est piégée mais c'est un vrai problème mathématique pour notre étude.

L'expression de J doit donc être régularisée avant d'aborder la résolution de l'équation d'évolution, de la même façon qu'il faut s'affranchir du paradoxe de la ligne de contact mobile. Nous avons donc pour certaines études utilisé une expression régularisée semi-empirique de la forme :

$$J_2(r, R(t)) = J_1(r, R(t)) \cdot \Phi_1(r, R(t)) \quad (2.44)$$

La fonction $\Phi_1(r, R(t))$ doit respecter quelques critères pour que $J_2(r, R(t))$ possède les mêmes caractéristiques mathématiques que l'équation (2.42), c'est-à-dire :

- qu'elle doit être positive car $J_2(r, R(t))$ décrit un taux d'évaporation.
- que $J_2(r, R(t))$ doit rester croissante afin de conserver le fait qu'une molécule en bord de goutte a plus de chance en moyenne d'aller dans l'atmosphère qu'une molécule se trouvant sur l'axe de la goutte.
- que $J_2(r, R(t))$ doit rester une fonction de la forme $j_0/R * f(r/R)$ (nous verrons plus loin pourquoi).

Une fonction simple ne possédant qu'un seul paramètre ajustable et vérifiant toutes ces conditions est, par exemple :

$$\Phi_1(r, R(t)) = \frac{1 - e^{-m \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}}}{1 - e^{-m}} \quad (2.45)$$

Ce qui définit la fonction $f(r/R)$ comme :

$$f\left(\frac{r}{R(t)}\right) = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}} \frac{1 - e^{-m\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}}}{1 - e^{-m}} \quad (2.46)$$

Un développement limité autour de $r \rightarrow R$ de la fonction $\Phi_1(r, R(t))$ conduit à :

$$DL(\Phi_1(r, R(t))) = \alpha_1(m)u + \alpha_2(m)u^2 + \alpha_3(m)u^3 + O(u^4) \quad (2.47)$$

où $u = \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}$ et les coefficients α sont des constantes. Ce DL a pour limites en $m \rightarrow 0$ et $m \rightarrow \infty$, u et 1 respectivement.

On a donc pour $m \rightarrow 0$, un taux d'évaporation constant au-dessus de la goutte qui vaut j_0/R et pour $m \rightarrow \infty$, un taux d'évaporation défini par l'équation (2.42).

On a représenté dans la figure (2.13) le taux d'évaporation régularisé au-dessus de la goutte pour diverses valeurs de m .

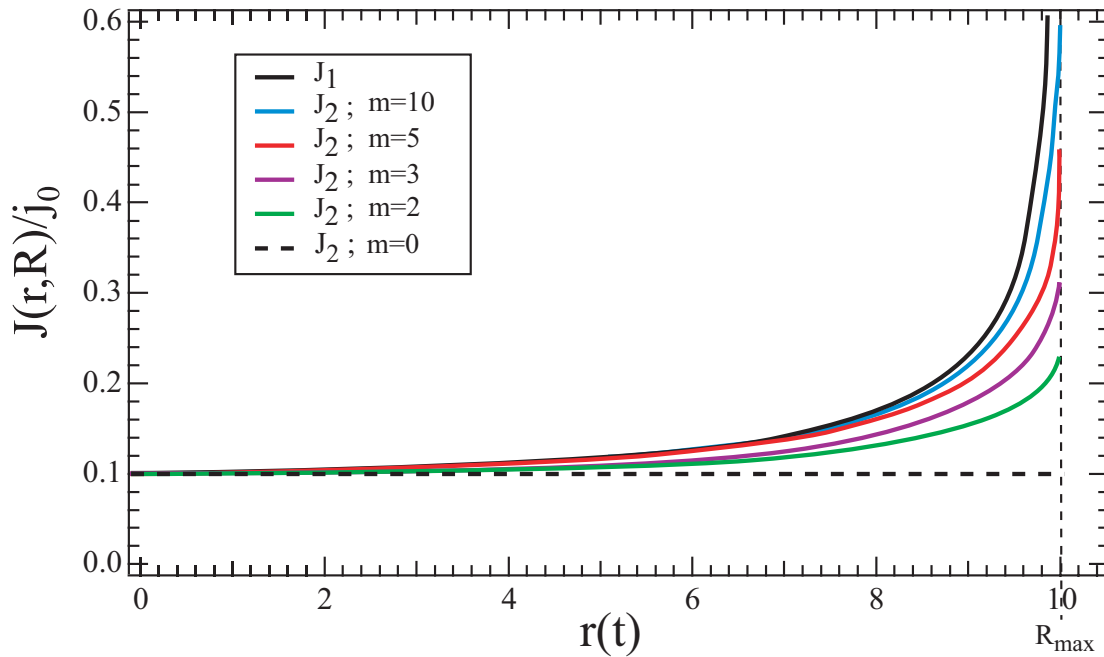


FIG. 2.13: Forme du taux d'évaporation pour J_1 et pour différentes valeurs de m pour J_2 .

2.2.4 Intégration de l'équation de conservation

Si l'on s'intéresse à l'intégrale de l'équation de conservation avec J_1 ou J_2 , on peut retrouver une propriété importante pour notre étude correspondant à l'équation (1.9).

L'équation de conservation s'écrit, avec le taux d'évaporation défini par l'équation (2.43) :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla(hU) = -\frac{j_0}{R(t)} f\left(\frac{r}{R(t)}\right) \quad (2.48)$$

L'intégrale du terme de gauche n'est autre que la variation de volume au cours du temps dV/dt , ce qui nous donne pour une goutte de très petits angles :

$$\frac{dV}{dt} = -\int_0^{R(t)} \frac{j_0}{R(t)} f\left(\frac{r}{R(t)}\right) 2\pi r dr \quad (2.49)$$

En faisant le changement de variables $r/R(t) = x$, on a :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_0 R(t) \int_0^1 f(x) x dx \quad (2.50)$$

- Si $f(x)$ est définie par le taux non régularisé (éq. (2.42)), alors l'intégrale de l'équation (2.50) vaut strictement 1 et donc :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_0 R(t) \quad (2.51)$$

- Si $f(x)$ est définie par le taux régularisé (éq. (2.44)), alors l'intégrale de l'équation (2.50) (notée $C(m)$) est uniquement fonction de m et est comprise entre 0.5 et 1 pour m variant respectivement de 0 à l'infini et donc :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi C(m) j_0 R(t) \quad (2.52)$$

Dans les deux cas, on retrouve le fait que la variation de volume est proportionnelle au rayon de la goutte et non à sa surface. Ceci résulte de la structure particulière (éq. (2.43)) du taux d'évaporation ($J \propto j_0/R * f(r/R)$).

2.2.5 Analyse physique, mathématique et numérique : Lois de puissance

Nous pouvons à ce stade faire quelques remarques, et des ébauches de calcul.

Définition des lois de puissance

Puisque dV/dt est proportionnel au rayon de la goutte, la dynamique doit présenter certaines analogies avec les lois démontrées dans le cas de l'évaporation d'un aérosol. Notamment, avec l'équation (1.14) qui nous dit que le carré du rayon est proportionnel à l'intervalle de temps avant la disparition.

Dans le cas présent, nous chercherons donc $R(t)$ sous la forme :

$$R(t) \propto (t_0 - t)^y \quad (2.53)$$

que nous nous attendons à trouver bien vérifiée expérimentalement avec y proche de 0.5.

De la même façon, on peut essayer de représenter la variation de l'angle de contact par :

$$\theta(t) = - \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)_{r=R(t)} \propto (t_0 - t)^x \quad (2.54)$$

Cette loi n'a aucun équivalent dans les théories précédentes et ne représente qu'une tentative empirique.

Analyse physique

Reprenons brièvement les équations du paragraphe (2.2.4) et plus précisément les équations (2.51) et (2.52) où on retient essentiellement que :

$$\frac{dV}{dt} \propto R(t) \quad (2.55)$$

Si on considère que la goutte, pendant la phase d'étalement conserve un profil de calotte sphérique de petit angle, on peut écrire son volume [43] comme :

$$V = \frac{\pi}{4} R(t)^3 \theta(t) \quad (2.56)$$

Il en résulte que :

- si la goutte est une calotte sphérique
- si R est de la forme

$$R \propto (t_0 - t)^y \quad (2.57)$$

alors, θ suit aussi une loi de puissance.

Dans ces conditions, en insérant les lois de puissance dans les équations (2.55) et (2.56), on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{dV}{dt} \propto (t_0 - t)^y \\ V \propto (t_0 - t)^{3y+x} \end{cases}$$

En intégrant la première équation et en l'identifiant à la seconde, on a une relation entre les exposants x et y respectivement de l'angle de contact et du rayon :

$$y + 1 = 3y + x \quad (2.58)$$

d'où :

$$2y + x = 1 \quad (2.59)$$

On voit immédiatement, et ce sera important dans la suite, que si cette relation est vérifiée, des valeurs de $y < 0.5$ correspondent à $x > 0$ (angle décroissant) et réciproquement.

Analyse mathématique d'une équation simplifiée (avec O. Bénichou)[15]

Considérons le cas de l'équation de conservation générale :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(r, t) + \nabla(h(r, t)U(r)) = -J(r, R, t) \quad (2.60)$$

Si on néglige les flux hydrodynamiques au sein de la goutte, ce qui a priori est une approximation acceptable pour des gouttes très minces, on a alors :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(r, t) = -\frac{j_0}{R(t)} f\left(\frac{r}{R(t)}\right) \quad \forall t \in [0, t_0], \forall r \in [0, R(t)], \quad (2.61)$$

où le rayon $R(t)$ et le temps t_0 sont définis par :

$$h(R(t)) = 0 \quad (2.62)$$

$$R(t_0) = 0 \quad (2.63)$$

L'intégration formelle de l'équation (2.61) aboutit à :

$$h(r, t) = h_0(r) - j_0 \int_0^t \frac{1}{R(t')} f\left(\frac{r}{R(t')}\right) dt', \quad (2.64)$$

Plus spécifiquement en bord de goutte où $r = R(t)$, on obtient :

$$\frac{h_0(R(t))}{J_0} = \int_0^t \frac{1}{R(t')} f\left(\frac{R(t)}{R(t')}\right) dt', \quad \forall t \in [0, t_0] \quad (2.65)$$

qui est une équation vérifiée par $R(t)$.

On peut également obtenir la pente $\frac{\partial h}{\partial r}(R(t), t)$ en dérivant l'équation (2.64) par rapport à r et avec $r = R(t)$, on arrive à :

$$\frac{\partial h}{\partial r}(R(t), t) = h'_0(R(t)) - J_0 \int_0^t \frac{1}{R^2(t')} f'\left(\frac{R(t)}{R(t')}\right) dt'. \quad (2.66)$$

Pour les équations (2.65) et (2.66), nous rechercherons des solutions asymptotiques (limite ($t \rightarrow t_0$)) sous forme de la loi de puissance définie précédemment.

L'analyse asymptotique de l'équation (2.65) permet de montrer que y est solution implicite de l'équation :

$$\frac{y}{1-y} - \int_0^1 (f(v) - 1) v^{-1/y} dv = 0 \quad (2.67)$$

Si on effectue le même type d'analyse pour l'équation (2.66), on obtient une équation de la forme :

$$\frac{\partial h}{\partial r}(R(t), t) \sim -\frac{J_0}{yC^2} \left(\int_0^1 f'(v) v^{1-1/y} dv \right) (t_0 - t)^{1-2y} \quad (2.68)$$

et dont la dépendance en $(t_0 - t)$ est en $1 - 2y$. Par conséquent, il vient tout de suite en comparant les équations (2.54) et (2.68) :

$$x = 1 - 2y \quad (2.69)$$

On retrouve donc, sans avoir à faire l'hypothèse explicite d'un profil de calotte sphérique, la même relation que pour l'analyse physique précédente⁵.

La résolution des équations (2.67) et (2.68) avec (2.69) nous permet d'accéder aux valeurs de y et de x :

- Si le taux d'évaporation est défini par :

$$J_1(r, R(t)) = \frac{j_0}{R(t) \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}} \quad (2.70)$$

On trouve immédiatement que $y = 0.5$. Ce qui implique que $x = 0$ (angle de contact constant) mais surtout on aboutit à une forme de goutte définie par une demi-ellipse avec un angle de contact de $\pi/2$. Cette situation ne correspond pas à notre étude puisqu'en situation de mouillage total, on observe des profils de calotte sphérique avec des angles de contact très faibles (\sim qq mrad).

- Dans le cas particulier où le taux d'évaporation est défini par l'équation (2.44) :

$$J_2(r, R(t)) = \frac{j_0}{R(t) \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}} \frac{1 - e^{-m \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R(t)}\right)^2}}}{1 - e^{-m}} \quad (2.71)$$

Les valeurs de y et donc de x dépendent de la valeur de m et sont reportées dans le tableau (2.1). On constate qu'une valeur finie de m aboutit systématiquement à un exposant $y < 0.5$ et donc à un exposant $x > 0$ d'après la relation (2.69). On conclut de ce dernier exposant que l'angle de contact décroît de façon monotone avec le temps.

m	y	x
2	0.415	0.170
3	0.438	0.124
5	0.464	0.072
∞	0.500	0.000

TAB. 2.1: Valeurs des exposants y et x en fonction de m calculées mathématiquement avec un taux d'évaporation défini par J_2 .

⁵L'explication mathématique de ce résultat est que dans la limite asymptotique $t \rightarrow t_0$, le profil de la goutte ne comporte plus que des termes constant et quadratique qui peuvent être vérifiés par un profil de calotte sphérique.

Analyse numérique de l'équation simplifiée [16]

L'analyse numérique est une résolution explicite de l'équation simplifiée (2.61) de laquelle on peut extraire le rayon, l'angle de contact et les profils en fonction du temps. La difficulté majeure à surmonter est qu'il s'agit d'un problème dynamique possédant une frontière libre.

Cette difficulté étant prise en compte soigneusement, on calcule, pour chaque pas de temps Δt , le profil solution de l'équation de départ et on regroupe dans un tableau les valeurs du temps, du rayon et de l'angle de contact.

Puisque l'on s'intéresse plus particulièrement aux comportements asymptotiques, on a besoin d'une précision suffisante lorsque $R \rightarrow 0$. Ce qui nous oblige à utiliser une méthode à pas variable ⁶ consistant à augmenter le pas de simulation t à l'itération i non plus de " Δt " ($t = t + \Delta t$) mais de " $\Delta t \times n$ " ($t_i = t_{i-1} + \Delta t \times n^{i-1}$) avec $n \lesssim 1$.

On définit n en fonction du pas de temps initial Δt_i choisi et du pas de temps final Δt_f désiré comme :

$$n = 10^{\left(\frac{\log(\Delta t_f) - \log(\Delta t_i)}{i_{max}} \right)} \quad (2.72)$$

où i_{max} est le nombre de pas de temps total de la simulation.

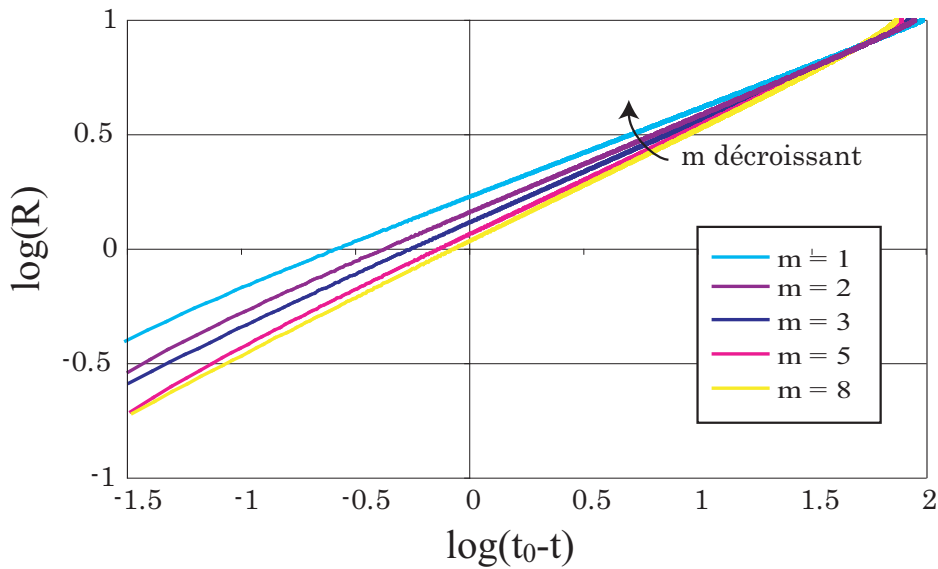


FIG. 2.14: Résultats obtenus pour le rayon en représentation log-log et en fonction de l'intervalle $(t_0 - t)$ pour différentes valeurs de m . Les valeurs de y sont prises autour de $\log(t_0 - t) = 0$ pour éviter la divergence due à l'imprécision numérique en $r = R$ en fin de vie de la goutte.

⁶méthode ne changeant pas les valeurs des résultats mais aboutissant à une meilleure précision temporelle en fin de vie et un gain sur le temps de calcul considérable.

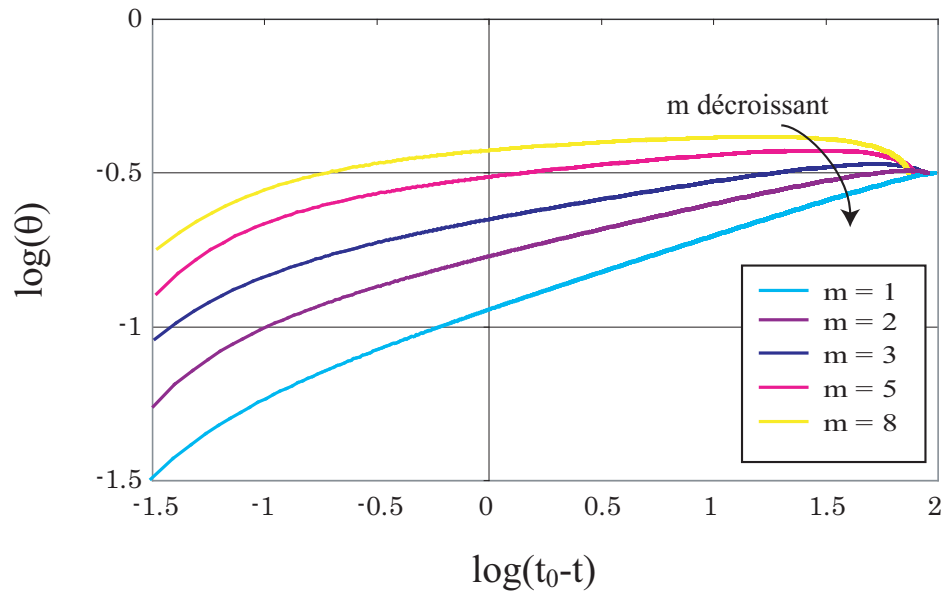


FIG. 2.15: Résultats obtenus pour l'angle de contact en représentation log-log et en fonction de l'intervalle $(t_0 - t)$ pour différentes valeurs de m . Les valeurs de x sont prises autour de $\log(t_0 - t) = 0$ pour éviter la divergence due à l'imprécision numérique en $r = R$ en fin de vie de la goutte.

On constate que la dépendance en temps du rayon de la goutte (2.53) est vérifiée sur un large domaine alors que la validité de l'équation (2.54) traduisant la variation temporelle de l'angle de contact est plus réduite.

Remarque : L'équation (2.61) ne contient pas de terme moteur, elle ne décrit donc pas du tout la phase d'étalement.

Des courbes numériques ci-dessus, on peut déduire les valeurs de x et de y rassemblées dans le tableau (2.2).

m	y	x
1	0.398 ± 0.002	0.247 ± 0.005
2	0.415 ± 0.002	0.170 ± 0.005
3	0.435 ± 0.002	0.124 ± 0.005
5	0.465 ± 0.002	0.072 ± 0.005
8	0.491 ± 0.002	0.000 ± 0.005

TAB. 2.2: Valeurs des exposants y et x en fonction de m calculées numériquement avec un taux d'évaporation défini par J_2 .

On peut constater que la loi $2y + x = 1$ est bien vérifiée et que les résultats sont compatibles avec ceux du tableau (2.1).

Une remarque

De façon plus générale, prenons une variation temporelle du volume sous la forme :

$$\frac{dV}{dt} \propto R(t)^z \quad (2.73)$$

En conservant l'hypothèse de la calotte sphérique et en supposant que $R(t)$ et $\theta(t)$ sont toujours décrit par des lois de puissance, on aboutit à une relation entre les exposants :

$$(3 - z)y + x = 1 \quad (2.74)$$

Donc, si la variation de volume est proportionnelle au rayon de la goutte ($z = 1$), on a $2y + x = 1$ alors que si elle est proportionnelle à la surface ($z = 2$), on a $y + x = 1$.

2.2.6 Un premier bilan à ce stade

On a montré dans ce chapitre que tant du point de vue théorique que numérique, un modèle simple négligeant les flux hydrodynamiques au sein de la goutte conduit à un exposant y inférieur mais de l'ordre de 0.5.

Réanalysons à présent l'expérience de Deegan [26, 27] reportée sur la figure (2.10), en cherchant cette fois une loi de puissance en $(t_0 - t)^y$ pour le rayon.

La figure (2.16) montre que l'on trouve un exposant y de l'ordre de 0.6 évidemment incompatible avec les analyses simplifiées précédentes.

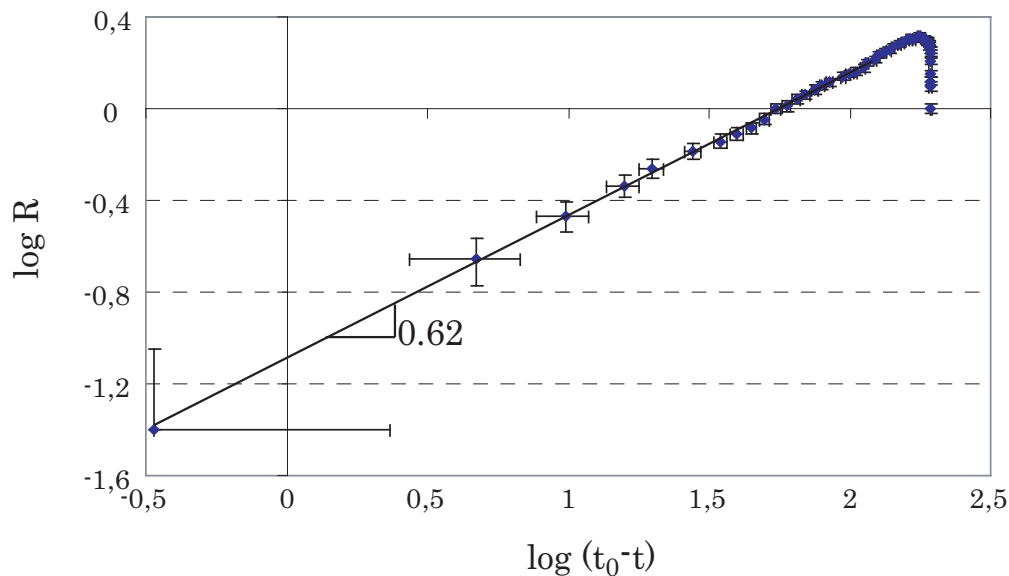


FIG. 2.16: Evolution du rayon en fonction de l'intervalle de temps $(t_0 - t)$ en log-log pour l'expérience de Deegan [26].

Plusieurs groupes de théoriciens ou de numériciens (principalement autour de M. Brenner [9]) avaient essayé de reproduire cet exposant "anormal" en utilisant la forme complète de l'équation de conservation de la masse, mais sans succès.

Finalement, M. Brenner, afin de contrôler les résultats obtenus par Deegan, avait suggéré à D. Bonn [81] de refaire les mêmes expériences et de confirmer le fait que l'exposant γ de l'eau sur du mica est bien supérieur à 0.5. C'est à partir de cette collaboration et sur une invitation de D. Bonn à participer au problème que notre groupe s'est intéressé à cette question.

Outre les analyses semi-empiriques développées dans ce chapitre, nous avons mené une série d'expériences en prenant soin de commencer l'étude par un système modèle plus simple afin de déterminer si l'exposant 0.6 était la règle, ou une spécificité du système eau/mica considéré.

Chapitre 3

Définition du problème expérimental

Sommaire

3.1	Introduction	53
3.2	Les liquides	54
3.2.1	Des liquides modèles : Les alcanes	54
3.2.2	L'eau et les alcools	55
3.2.3	Perte de masse \equiv Paramètre d'évaporation	56
3.3	Les substrats	57
3.3.1	Le mica	57
3.3.2	Un substrat modèle : Le wafer de Silicium	57
3.3.3	Les traitements utilisés pour les wafers	58
3.3.4	Comparaison des deux types de traitements	63
3.4	Les conditions expérimentales	63
3.4.1	Le matériel	63
3.4.2	Traitement des données	64
3.5	Conclusion	65

3.1 Introduction

Pour aborder le problème, nous avons décidé de commencer par un système simple. Les liquides que nous avons choisis sont les alcanes volatils (de l'hexane au nonane). Les substrats utilisés sont des substrats bien connus du groupe et bien caractérisés du point de vue de l'état de surface. Ce sont des pastilles (ou wafers) de Silicium recouverts d'une couche mince ($\sim 2\text{nm}$) d'oxyde natif.

Les alcanes ne possédant aucune interaction spécifique avec les wafers de Silicium, ils sont de bons candidats pour tester la théorie (notamment l'exposant y) et aider à la compréhension du

problème. On présente dans ce chapitre les différents propriétés des liquides et substrats utilisés ainsi que les traitements chimiques permettant de nettoyer les wafers de Silicium.

3.2 Les liquides

3.2.1 Des liquides modèles : Les alcanes

Le carbone est à la base de nombreuses molécules rencontrées dans la nature sous diverses formes telles que les hydrocarbures. Mais il est également à la base de nombreux composés biochimiques tels que les protéines, les glucides, les lipides, l'ADN, et bien d'autres encore sans lesquels nous ne serions pas là.

Les alcanes font partie des molécules les plus simples à base de carbone et sont constitués uniquement d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons simples, et d'atomes d'hydrogène. Leur formule brute s'écrit C_nH_{2n+2} avec n le nombre de carbones. Les alcanes que nous étudions possèdent entre 6 (hexane) et 9 (nonane) carbones disposés linéairement, ce qui donne une formule semi-développée : $CH_3(-CH_2)_{n-2}-CH_3$ (pour $n \geq 2$).

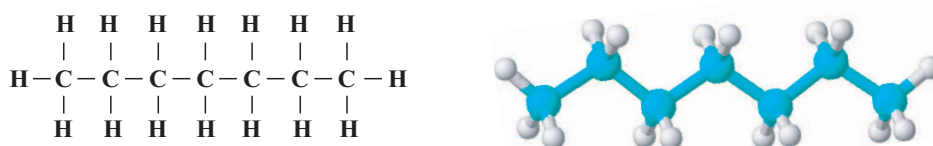


FIG. 3.1: Formule développée et représentation tridimensionnelle de l'heptane (C_7H_{16})

		Hexane	Heptane	Octane	Nonane
Tension de surface ($10^{-3}N.m^{-1}$)	γ_{LV}	18.4	20.5	21.8	24.2
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	ρ	659	684	703	718
Longueur capillaire ($10^{-3}m$)	κ^{-1}	1.69	1.75	1.78	1.85
Viscosité dynamique ($10^{-3}Pa.s$)	η	0.326	0.409	0.542	0.711
Volume moléculaire (Å^3)	v_m	217	243	270	296
Diffusivité thermique ($10^{-6}m^2.s^{-1}$)	D_{th}	0.101	0.104	0.107	0.110
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	k	0.137	0.140	0.145	0.149

TAB. 3.1: Paramètres physiques pour les différents alcanes liquides à une température de $20^\circ C$.

Ces alcanes ont été choisis comme système modèle avant tout pour leur comportement inerte

vis-à-vis des surfaces que nous utilisons mais également pour leur volatilité à température ambiante.

3.2.2 L'eau et les alcools

L'eau... Molécule si simple et si complexe à la fois. Si simple de par sa nature chimique, un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène (H_2O) reliés par deux liaisons simples. Si complexe de par ses propriétés spécifiques telles que la liaison hydrogène, son comportement polaire...

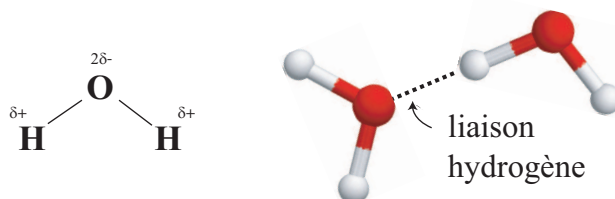


FIG. 3.2: Formule développée et représentation tridimensionnelle de deux molécules d'eau interagissant par une liaison hydrogène. En moyenne, dans l'eau pure à l'état liquide, chaque molécule est liée avec 3.4 molécules voisines par des liaisons hydrogène.

L'eau étant à la base de l'étude de Deegan, on l'a d'abord utilisée pour reproduire son expérience (eau sur mica) en essayant de faire varier les paramètres expérimentaux, et on a constaté que l'exposant était effectivement anormal.

Les alcools sont un compromis entre les alcanes et l'eau puisqu'il sont constitués d'un squelette carboné plus un groupement (-OH) qui leur confère des propriétés polaires. On a choisi de tester les alcools légers ($C_nH_{2n+1}-OH$) tels que le méthanol (CH_3-OH) ou l'éthanol (CH_3-CH_2-OH) qui s'évaporent à température ambiante pour évaluer l'influence de la polarisation des molécules du liquide. Notons que les alcools utilisés ne sont pas des liquides associés.

		Eau	Méthanol	Ethanol
<i>Tension de surface</i> ($10^{-3}N.m^{-1}$)	γ_{LV}	72.8	22.61	22.8
<i>Masse volumique</i> ($kg.m^{-3}$)	ρ	998	810	791
<i>Longueur capillaire</i> ($10^{-3}m$)	κ^{-1}	2.73	1.69	1.71
<i>Viscosité dynamique</i> ($10^{-3}Pa.s$)	η	1.002	0.597	1.200
<i>Volume moléculaire</i> (Å^3)	v_m	29.9	65.6	96.6
<i>Diffusivité thermique</i> ($10^{-6}m^2.s^{-1}$)	D_{th}	0.154	—	—
<i>Conductivité thermique</i> ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	k	0.6	0.201	0.167

TAB. 3.2: Propriétés physiques de l'eau, du méthanol et de l'éthanol pour une température de 20°C.

3.2.3 Perte de masse \equiv Paramètre d'évaporation

Les pertes de masse des alcanes et de l'eau ont été mesurées expérimentalement dans un disque de Petri (voir Fig. (3.3)) de rayon R et de hauteur h . On peut donc passer facilement des pertes de masse aux pertes de hauteurs dh/dt par la relation :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \right) \quad (3.1)$$

avec ρ la masse volumique du liquide et S la surface du disque de Petri.

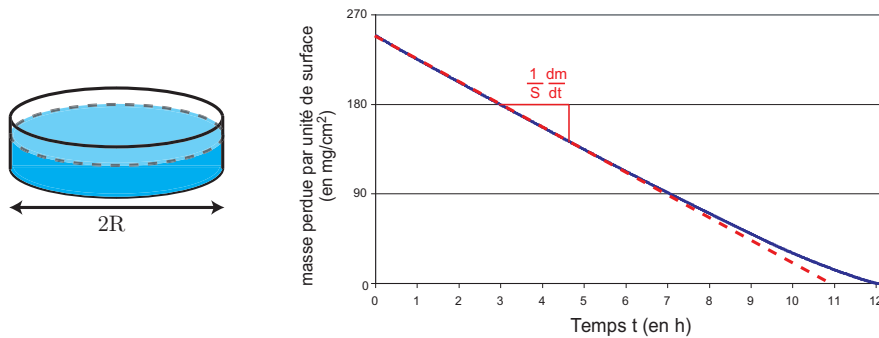


FIG. 3.3: (à gauche) : Dispositif expérimental pour déterminer la perte de masse d'un liquide. (à droite) : Evolution de la masse en fonction du temps (trait plein). La déviation "en fin de vie" est due au changement de géométrie.

Ce que l'on mesure expérimentalement (voir tableau (3.3)) est une variation de la masse par unité de surface qui dépend donc de la taille du récipient utilisé.

	<i>Perte de masse surfacique</i>	<i>Paramètre d'évaporation j_0</i>
	$(10^{-6} \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Hexane	278	34
Heptane	139	16
Octane	28	3.2
Nonane	9	1
Eau	32	2.6
Méthanol	205	21
Ethanol	106	11

TAB. 3.3: Perte de masse et paramètre d'évaporation pour les différents liquides utilisés. Le rayon du disque de Petri est de 1.65 cm.

En supposant que les pertes de volume dans le cas d'une goutte de petit angle et dans le cas d'un disque sont identiques, on peut identifier les équations (2.51) et $((3.1) \times S)$.

Avec $R = R_{disque}$, on a :

$$2\pi j_0 R_{disque} = S \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \right) \quad (3.2)$$

ce qui définit le paramètre d'évaporation :

$$j_0 = \frac{R_{disque}}{2\rho} \left(\frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \right) \quad (3.3)$$

On peut déjà constater que le paramètre d'évaporation de l'eau est compris entre celui de l'octane et celui du nonane. Par conséquent, à volume égal, on s'attend à obtenir une disparition des gouttelettes dans cette ordre : l'octane puis l'eau et finalement le nonane.

3.3 Les substrats

3.3.1 Le mica

Le mica est une roche qui cristallise en feuillet donc qui se clive très facilement ce qui permet d'obtenir des surfaces atomiquement lisses.

On a d'abord travaillé sur du mica pour reproduire les expériences menées par Deegan car il présente l'avantage d'être naturellement mouillant à l'eau ¹.

Cependant, il a vite été remplacé par des wafers de Silicium car la surface du mica a l'inconvénient d'être ionisée. De plus, le contraste est très faible avec l'optique que nous utilisons.

3.3.2 Un substrat modèle : Le wafer de Silicium

Les wafers (pastilles) de Silicium sont très utilisés en milieu industriel notamment pour la fabrication des composants en microélectronique. Au sortir de la boîte, ces wafers sont recouverts d'une fine couche d'oxyde natif SiO_2 d'environ 2nm possédant quelques groupements silanols (Si-OH) en surface. Ce type de wafer sera appelé par la suite wafer "gris" en référence à sa couleur.

Nos cristaux de Silicium sont dopés au bore et découpés suivant le plan cristallin (100). Cette coupe présente l'avantage de former des marches atomiquement planes sur des distances de l'ordre de 200Å à 500Å mais également de posséder une très faible rugosité (environ 5Å). Les wafers proviennent d'une société américaine "Siltronix".

Ce type de wafer, possédant une énergie de surface relativement élevée, est mouillant aux alcanes. Cependant, des traitements chimiques sont nécessaires pour améliorer sa mouillabilité à l'eau.

Un deuxième type de wafer a été utilisé. Ce sont des wafers sur lesquels nous avons fait pousser la couche d'oxyde natif jusqu'à environ 100 nm. Ces wafers sont caractérisés par une couleur bleutée

¹Cette affirmation est peut être un peu optimiste (T. Blake, communication privée, indique avoir fréquemment observé des angles de contact finis, de l'ordre de 10^{-2} rad et ce en l'absence de contamination).

qui se comprend bien en référence aux teintes de Newton ([13], voir annexe B). Cette épaisseur permet d'accroître le contraste et par suite d'augmenter le domaine des épaisseurs détectables. En effet, à l'aide de ces wafers, on peut visualiser des films d'épaisseur de l'ordre de 50Å alors qu'on était limité à plus de 100Å pour les wafers gris.

En situation de mouillage total, l'épaisseur de silice n'intervient pas dans les dynamiques étudiées.

3.3.3 Les traitements utilisés pour les wafers

Les traitements que l'on présente ici permettent d'obtenir une surface "propre" et inerte vis à vis de l'atmosphère. Les protocoles expérimentaux de ces traitements ressemblent beaucoup à des recettes de cuisine, par conséquent chacun effectue ses propres adaptations pour obtenir ce qui lui convient le mieux. Nous présentons donc ici les secrets nous permettant d'obtenir une reproductibilité suffisante des résultats.

Pour tous les nettoyages décrits ci-dessous, il convient de prendre quelques précautions d'usage :

- Le port de gants et de blouse est obligatoire pour des raisons de sûreté mais également de propreté.
- Pour les traitements chimiques ("piranisation" et mélange sulfo-chromique), le port de lunettes et la manipulation sous hotte sont obligatoires. Ces deux réactions sont effectuées avec des produits corrosifs et dangereux.

Simple nettoyage : Détergent.

Le premier des traitements et le plus simple que nous avons utilisé n'est pas réellement un traitement en soi. En effet, il consiste à dégraisser la surface et la nettoyer de toutes poussières éventuelles à l'aide d'un détergent puis d'une alternance eau-alcool.

Le protocole expérimental est le suivant :

Dégraissage : Cette étape est la principale du "traitement", elle consiste à déposer quelques gouttes de détergent pur (ex : produit vaisselle de Booboo®) sur la surface et à la nettoyer pour enlever les impuretés.

Rinçage : Le rinçage peut s'effectuer de différentes manières mais la plus reproductible reste une alternance entre de l'eau très chaude et de l'éthanol (à peu près 2 à 3 fois). En commençant par l'eau, on dissout le détergent avec les impuretés. Puis, l'éthanol "chasse" l'eau et ainsi de suite. Cette étape se termine par l'eau.

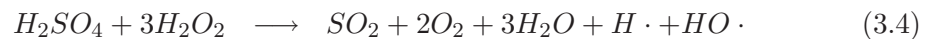
Finition : Pour éviter tout problème de trace, on dispose de deux procédures différentes, soit on évacue l'eau avec du méthanol et on fait glisser du papier optique ("lens cleaning tissue 105"

de Whatman) sur le wafer pour absorber le méthanol, soit on utilise de l'isopropanol et on sèche sous un jet d'azote.

L'avantage de ce type de nettoyage est qu'il ne détériore pas la couche de silice et ne change pas fondamentalement ses propriétés.

Traitements chimiques : La "piranhisation" et le sulfo-chromique

- La "piranhisation" est une réaction chimique radicalaire très exothermique (120-130°C). Elle consiste à mélanger 1/3 d'eau oxygénée à 50% avec 2/3 d'acide sulfurique concentré à 98% mis en excès. Les radicaux peuvent réagir avec les ponts siloxanes pour aboutir à des liaisons silanols suivant la réaction :



Les radicaux détruisent également les molécules organiques et complètent le dégraissage. Cependant, un dégraissage préalable permet de minimiser cet effet pour augmenter l'attaque de la surface.

Cette technique de nettoyage est difficile à contrôler mais est très reproductible une fois qu'elle est maîtrisée. Les liaisons Silanols correspondant à une énergie de surface plus grande que les ponts Siloxane, la mouillabilité à l'eau du wafer est "correcte" pendant environ 1 heure puis elle se dégrade.

- Le mélange sulfo-chromique est un mélange d'oxyde de Chrome IV (CrO_3) dans l'acide sulfurique à 95% . Ce type de traitement a été utilisé mais abandonné au profit de la piranhisation plus reproductible. En effet, le mélange sulfochromique attaque en profondeur la surface et augmente fortement sa rugosité. Le temps de mouillabilité macroscopique est approximativement le même qu'avec la piranhisation. De plus, le chrome est un élément dangereux et toxique. Il est donc préférable d'éviter ce traitement.

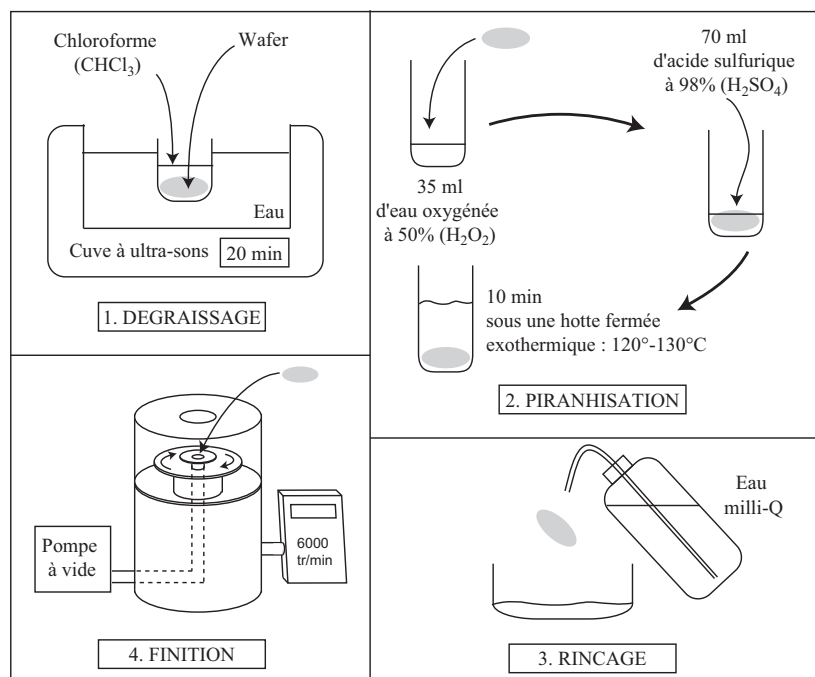


FIG. 3.4: Protocole expérimental pour la piranisation.

Le protocole expérimental de ces deux traitements chimiques est le suivant :

Dégraissage (20 min) :

Avant d'effectuer la trempe dans la solution, il faut dégraisser le wafer avec du chloroforme (CHCl_3) dans un bain ultra-sons.

Trempe (~15-20 min) :

Pour la piranisation, il faut prendre quelques précautions car le mélange, une fois effectué, bout énormément (l'acide est très corrosif et l'eau oxygénée est très desséchante). On place le wafer dans le bécher contenant l'eau oxygénée puis on recouvre avec l'acide sulfurique.

Pour le mélange sulfochromique, il faut préalablement le chauffer à $70\text{--}80^\circ\text{C}$ puis on trempe le wafer tout en continuant de chauffer.

Rinçage :

On peut alors retirer le wafer et le rincer abondamment avec de l'eau milli-Q. On peut constater qu'il est devenu parfaitement hydrophile.

Finition :

On le passe ensuite au spin-coater à 6000tr/min afin d'évacuer l'eau restante.

Traitements au plasma : UV-Ozone et Plasma Argon

- Le traitement UV-Ozone est très prisé des industries microélectroniques car il permet de dégraisser et d'activer la surface sans la dénaturer chimiquement. De plus, il a fait l'objet d'une étude poussée pendant plus de vingt ans pour le caractériser précisément mais aussi améliorer son rendement [66].

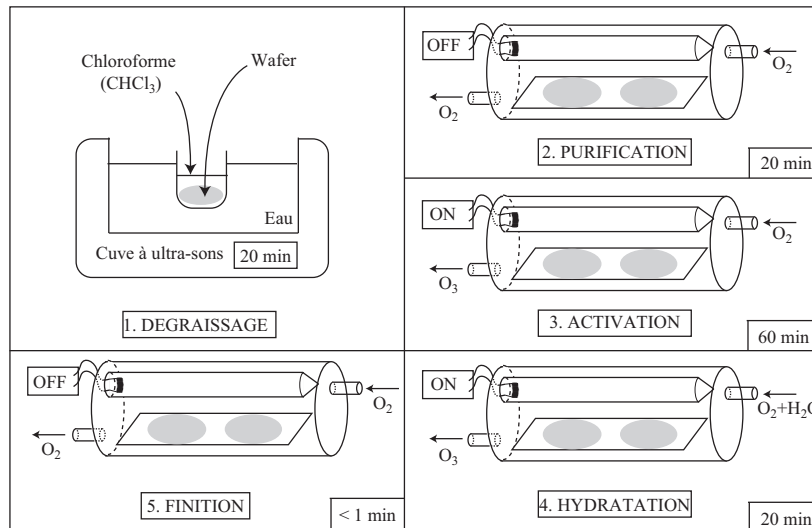


FIG. 3.5: Protocole expérimental pour le plasma UV-Ozone.

Le protocole expérimental du traitement UV-Ozone est le suivant :

Dégraissage (20 min) : idem traitements chimiques.

Purification (20 min) :

Il est préférable de purifier l'atmosphère de l'enceinte du four pour éviter tout dépôt de quoi que ce soit sur la surface lors de l'activation.

Activation (60 min) :

Il suffit d'allumer la lampe UV pour activer le plasma d'oxygène. L'ozone fabriqué lors de la réaction avec le substrat est évacué dans de l'iodure de potassium (KI) pour être décomposé.

Hydratation (20 min) :

Cette phase peut être remplacée par une étape de greffage. On fait passer le flux d'oxygène entrant par un récipient contenant de l'eau liquide avant de l'introduire dans le four. Les molécules d'eau couvrent les silanols, ce qui les protège lors de l'ouverture de la cellule.

Finition (<1 min) :

Pour finir, on éteint d'abord la lampe, puis on coupe le flux d'oxygène après quelques instants pour évacuer d'éventuels résidus d'ozone.

- Le plasma Argon est un traitement très efficace dont nous avons pu disposer à Mons. Le nettoyage avec un gaz appartenant à la classe des gaz rares permet de ne pas activer la surface, donc de la conserver inerte. De, plus l'usage d'une machine commerciale permet de faire du "presse bouton" ce qui possède à la fois des avantages et des inconvénients. L'avantage est qu'il est à la fois très simple d'utilisation et très performant en nettoyage. L'inconvénient est qu'il n'est pas du tout modulable.

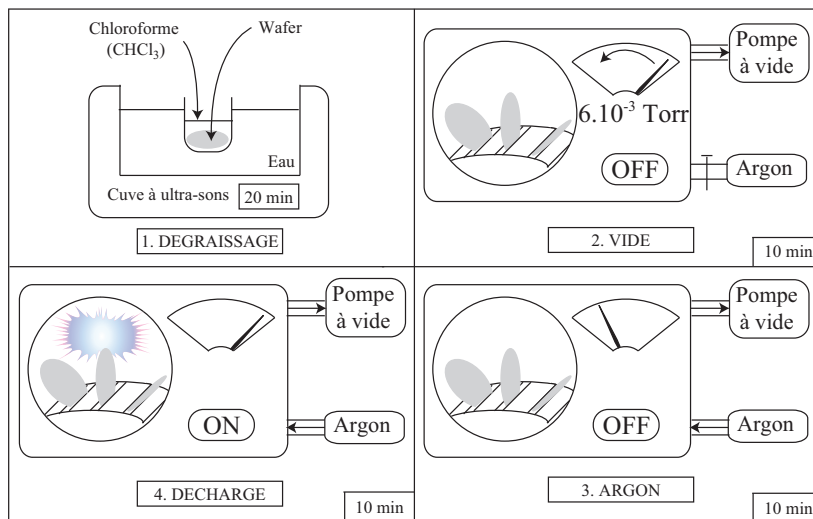


FIG. 3.6: Protocole expérimental pour le plasma Argon.

Le protocole expérimental du traitement Plasma Argon est le suivant :

Dégraissage (20 min) : idem traitements chimiques.

Vide (10 min) :

Il faut faire le vide dans l'enceinte pour obtenir par la suite une atmosphère composée uniquement d'argon.

Argon (10 min) :

Lorsque le vide a atteint 6.10^{-3} Torr, on peut ouvrir légèrement le flux d'argon.

Décharge (10 min) :

Lorsqu'on provoque l'étincelle, le plasma ne se déclenche pas immédiatement. Il faut couper le flux d'argon jusqu'à ce qu'il apparaisse (un plasma d'argon est blanchâtre) puis on ouvre à nouveau le flux d'argon jusqu'à obtenir une couleur blanche homogène.

Finition : Il suffit ensuite de couper la décharge et le vide. En laissant ouvert le flux d'argon, on réalimente l'enceinte en gaz ce qui permet de pouvoir l'ouvrir.

3.3.4 Comparaison des deux types de traitements

La principale différence entre les deux traitements se trouve au niveau des préparations.

En effet, les traitements chimiques sont réalisés en phase liquide (eau oxygénée+acide sulfurique ou mélange sulfochromique) alors que les traitements plasma sont en phase gazeuse (atmosphère d'argon ou d'oxygène).

De plus, dans le cas des traitements chimiques, lors de l'étape de rinçage, on met en contact les molécules d'eau sous forme liquide directement avec les silanols hyperactifs ce qui a pour effet de préserver la surface de toute contamination extérieure.

On constate également que la piranhisation améliore grandement l'hydrophilicité de la silice au contraire des autres traitements qui ne font que la dégraisser. En effet, le traitement au piranha casse des ponts siloxanes pour fabriquer des liaisons silanols alors que les autres traitements découvrent les liaisons silanols préexistantes sur la surface de la silice.

Un plasma d'oxygène plus intense permettrait évidemment d'obtenir des surfaces très hydrophiles mais nous serions incapables de protéger les surfaces de haute énergie ainsi obtenues de la contamination dans notre environnement expérimental².

3.4 Les conditions expérimentales

3.4.1 Le matériel

Lorsque le substrat est nettoyé, on peut poser la goutte à étudier et suivre l'évolution de son rayon sous un microscope métallurgique (NIKON MM40/2M). Ce type de microscope possède une distance de travail de l'ordre de quelques dizaines de millimètres pour des objectifs allant du $\times 1$ au $\times 10$ ($\times 1 \Rightarrow 79$ mm, $\times 3 \Rightarrow 75$ mm, $\times 5 \Rightarrow 64$ mm, $\times 10 \Rightarrow 49$ mm).

En revanche, l'évolution de l'angle de contact doit se faire avec des objectifs plus puissants ($\times 20$ ou $\times 40$) qui sont disponibles sur un microscope optique "traditionnel" (NIKON OPTIPHOT2-POL). Ce type de microscope permet d'adapter des objectifs ELWD (Extra Long Working Distance) allant du $\times 5$ au $\times 40$ qui ont une distance de travail de quelques millimètres. Dans chacun des cas, une calibration est nécessaire.

L'usage d'une boîte hermétique peut s'avérer nécessaire pour contrôler l'atmosphère. Avec cette boîte, on peut moduler la composition chimique de celle-ci (Air, Azote pur,...) et faire varier l'humidité relative. Ou plus simplement, on peut saturer une atmosphère en eau en insérant dans la boîte du papier Joseph imbibé d'eau ou au contraire la dessécher en insérant du "Silica gel"³.

²de telles méthodes nécessitent de travailler en salle blanche. Salle dont nous ne disposons pas au Collège de France.

³Le silica gel est bleu lorsqu'il est asséché alors qu'il devient rose lorsqu'il absorbe une grande quantité d'eau. On

Le moyen le plus simple pour déposer une goutte est la pipette pasteur. Cependant, pour pouvoir maîtriser le volume initialement déposé, il est préférable d'utiliser une seringue calibrée munie d'une aiguille suffisamment fine et courte pour éviter tout "volume mort".

Les images sont recueillies au moyen d'une caméra analogique disposée sur le microscope suivant l'axe optique, sur une bande vidéo sur laquelle est insérée le temps courant avec une précision à 0.02 seconde⁴. Cette vidéo est ensuite numérisée à l'aide d'un logiciel d'acquisition vidéo commercial (WinTV) pour pouvoir être traitée sur ordinateur.

3.4.2 Traitement des données

On mesure le rayon directement sur l'image à partir du diamètre de la goutte puisque le champ d'observation est suffisamment grand pour le permettre. L'angle de contact est, quant à lui, déduit des premières interfranges visibles en bord de goutte.

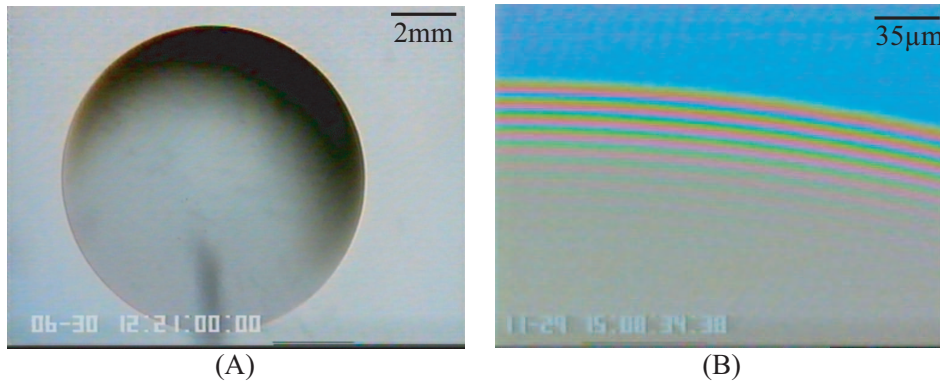


FIG. 3.7: (A) : Photographie d'une goutte d'heptane sous microscope MM40 avec un objectif x1 sur wafer gris ; (B) : Photographie d'une goutte d'octane sous microscope OPTIPHOT avec un objectif x20 et en lumière naturelle sur wafer bleu ;

Si on considère que le bord d'une goutte est quasi-rectiligne, on est ramené à l'étude des franges d'égale épaisseur d'un coin liquide mince.

On peut donc calculer un angle de contact en utilisant la relation :

$$\theta = \frac{\lambda}{2n\Delta i} \quad (3.6)$$

où λ est la longueur d'onde de la frange observée ($\lambda = 548\text{nm}$ pour le vert), n l'indice optique du milieu et Δi l'interfrange.

Lorsque l'on a la chance d'avoir à la fois la totalité de la goutte et les interfranges sur une grande partie de celle-ci, on peut reconstruire son profil en épaisseur.

peut facilement le dessécher en le faisant séjourner quelques heures dans une étuve à 60°C.

⁴une caméra analogique peut enregistrer jusqu'à 50 images/sec lorsque l'image est détramée. On obtient donc une image toutes les 0.02 seconde.

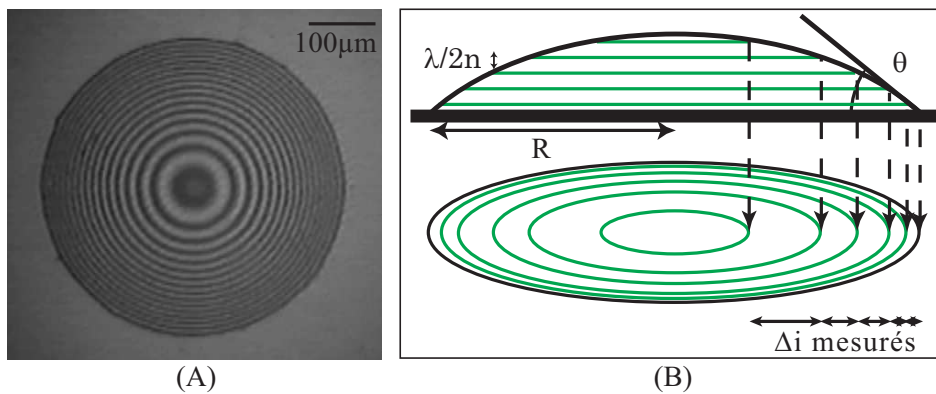


FIG. 3.8: (A) : Photographie d'une goutte d'eau sous microscope MM40 avec un objectif x10 et un filtre interférentiel vert ; (B) : Représentation schématique d'une goutte sur un wafer avec les paramètres utilisés ;

3.5 Conclusion

On a présenté dans ce chapitre, l'ensemble de données pour les différents liquides utilisés. Ces données seront très utiles pour argumenter lors de la discussion des résultats et la comparaison avec la théorie.

Quant aux substrats, la plupart des résultats que nous allons présenter ont été obtenus sur des wafers de silicium. Le mica a très peu été utilisé à cause de sa nature ionique en surface.

Les techniques de nettoyage sont propres au groupe et peuvent évidemment être modifiées en fonction des besoins. Cependant, il est important de noter que dans notre étude, la piranhisation est la méthode la plus reproductible à condition de respecter la "recette".

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

Sommaire

4.1	Introduction	67
4.2	Résultats expérimentaux pour les alcanes	68
4.2.1	Évolution du rayon	68
4.2.2	L'angle de contact	74
4.2.3	Relation entre les exposants	77
4.2.4	Les profils observés	78
4.2.5	Le taux d'évaporation aux temps longs	79
4.2.6	Retour au comportement global : Adimensionnement	81
4.3	Résultats pour l'eau	84
4.3.1	Évolution du rayon	84
4.3.2	Adimensionnement sur le rayon	86
4.3.3	L'angle de contact : 1 ^{ère} partie	87
4.3.4	Relation entre les exposants et profils observés	89
4.3.5	L'angle de contact : 2 ^{ème} partie	90
4.3.6	Quelques comportements spécifiques de l'eau	91
4.4	Quelques expériences complémentaires	95
4.4.1	Le tert-butanol	95
4.4.2	Les alcools	96
4.5	Conclusion	98

4.1 Introduction

Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux à la théorie, il est plus commode de séparer les résultats obtenus avec les alcanes de ceux obtenus avec l'eau ou les alcools.

On commencera par la présentation de l'évolution du rayon ce qui permettra d'obtenir l'exposant y . On passera ensuite à l'évolution de l'angle, qui est plus complexe.

Dans le domaine où l'exposant x peut être défini, on s'interrogera sur la validité de la relation $2y + x = 1$ et on discutera du comportement de cet angle de contact en fin de vie.

On terminera en proposant un adimensionnement basé spécifiquement sur les expériences qui constituera une introduction au chapitre suivant.

4.2 Résultats expérimentaux pour les alcanes

4.2.1 Évolution du rayon.

Description générale :

Le rayon d'une goutte de liquide pur en situation de mouillage total varie :

- Il commence d'abord par augmenter puisque la goutte s'étale spontanément.
- Lorsque le liquide est volatil, le rayon de la goutte va atteindre une valeur maximale R_{max} puis ensuite stagner plus ou moins longtemps autour de cette valeur, qui résulte d'une compétition entre l'étalement et l'évaporation.
- Enfin, lorsque l'évaporation prend le dessus sur l'étalement, la goutte se rétracte sur elle-même et le rayon diminue.
- Au temps $t = t_0$, la goutte disparaît.

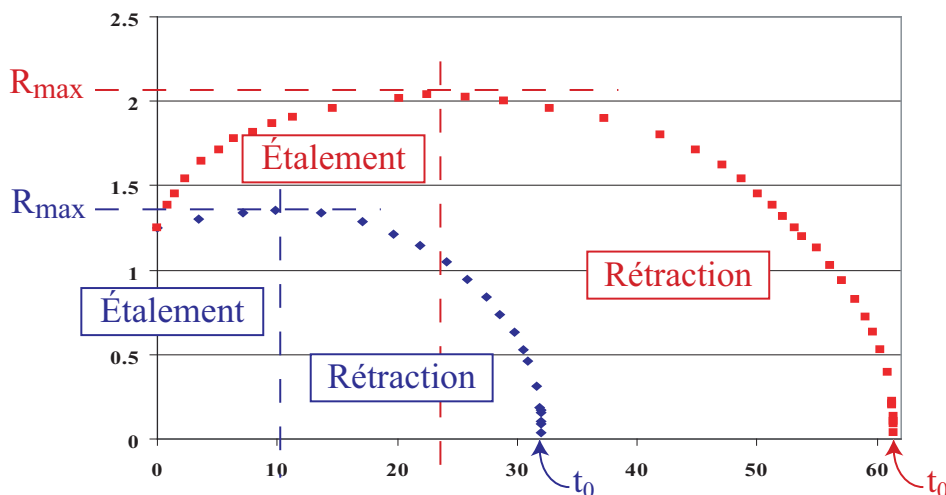


FIG. 4.1: Évolution du rayon (en mm) de deux gouttes d'octane de volume initial différent en fonction du temps (en sec). On peut identifier les deux phases d'étalement et de rétraction, les rayons maximaux R_{max} ainsi que les temps t_0 .

La phase qui nous intéresse étant la phase de rétraction, nous représenterons l'évolution du rayon sur un graphique log-log en fonction de l'intervalle de temps ($t_0 - t$) avant la disparition.

Cela permet de faire apparaître plus précisément les tendances lorsque $t \rightarrow t_0$. Notamment, c'est une bonne représentation si l'on s'attend à une loi de puissance.

La figure (4.2) présente les deux mêmes gouttes que précédemment en représentation log-log. On peut déjà commenter ce graphique :

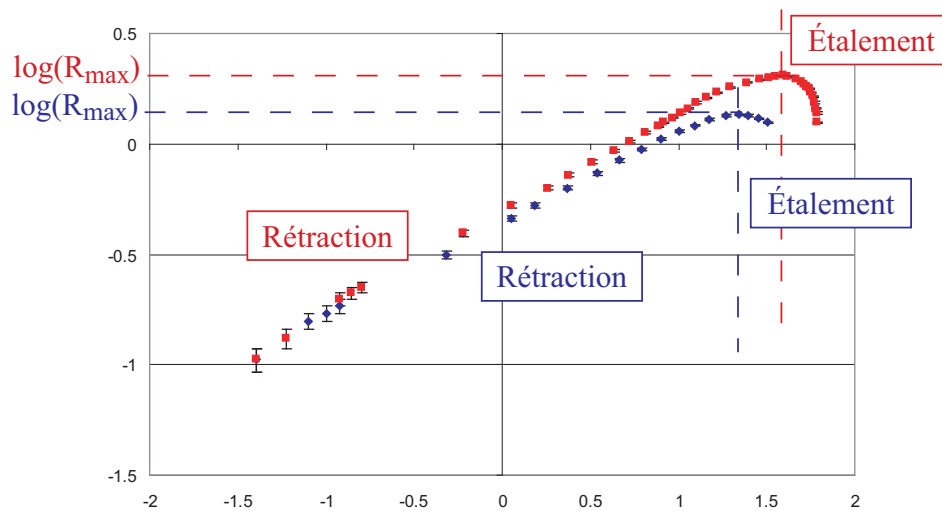


FIG. 4.2: Evolution du rayon (en mm) de deux gouttes d'octane de volume initial différent en fonction du temps (en sec). On peut identifier les deux phases d'étalement et de rétraction, les rayons maximaux R_{max} ainsi que les t_0 .

- La phase d'étalement apparaît sur la partie droite du graphique.
- Les deux gouttes, pourtant initialement de volume différent, se superposent approximativement à la rétraction. Ce qui laisse penser à une loi d'évolution dépendant peu du volume.
- Durant la phase de rétraction, la courbe est une droite sur plus de deux ordres de grandeurs. Ceci est en accord avec la loi de puissance (2.53), et nous permet de calculer la valeur de l'exposant y .

Par la suite, pour la lisibilité des résultats, on n'indiquera plus les barres d'erreurs qui sont suffisamment petites pour pouvoir être négligées même au voisinage de t_0 en représentation log-log.

Synthèse des résultats :

On représente, sur les graphiques (4.3) à (4.6), les évolutions temporelles du rayon pour différents volumes initiaux pour les alcanes allant de l'hexane au nonane. Les rayons sont en millimètres et les temps en seconde. On a reporté directement sur les courbes, la valeur de l'exposant y correspondant à la relation (2.53).

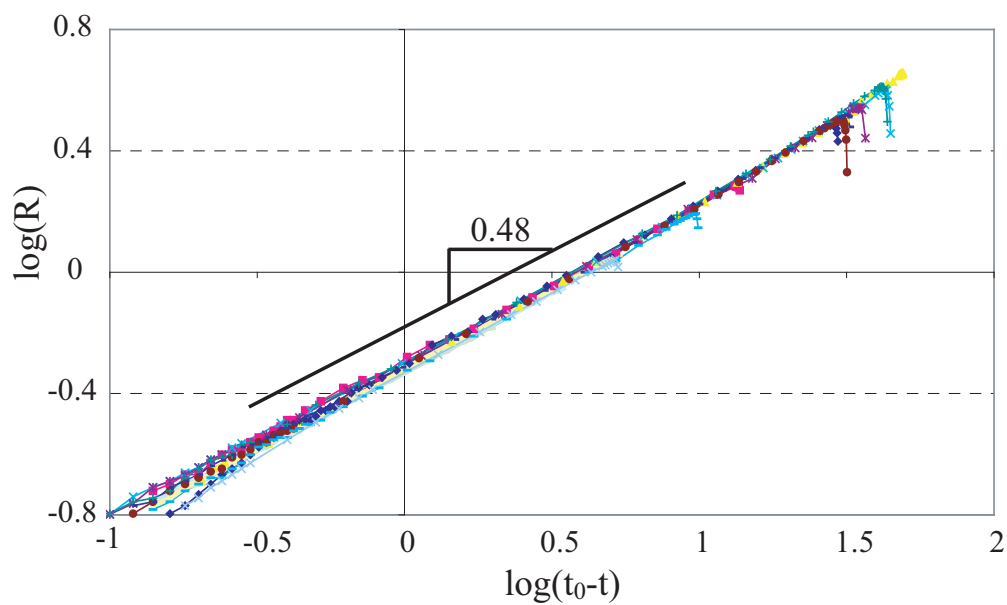


FIG. 4.3: Représentation du logarithme du rayon pour 11 gouttes d'hexane de volume initial différent en fonction de $\log(t_0 - t)$. On obtient un exposant y pendant la rétraction de 0.48. Le volume initial déposé varie entre 2 et 3.5 μl .

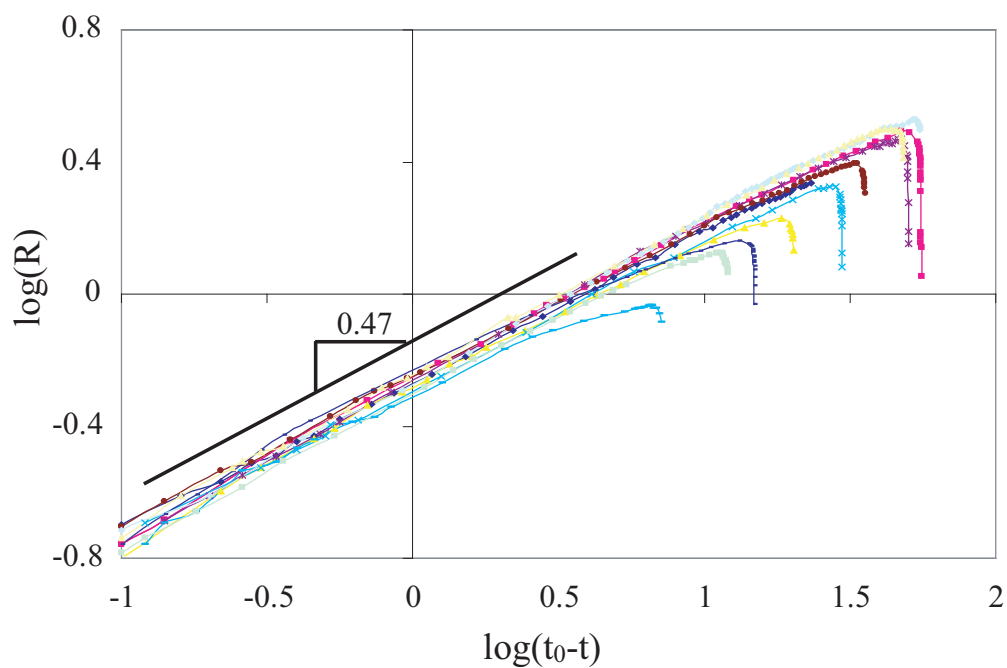


FIG. 4.4: Représentation du logarithme du rayon pour 10 gouttes d'heptane de volume initial différent en fonction de $\log(t_0 - t)$. On obtient un exposant y pendant la rétraction de 0.47. Le volume initial déposée varie entre 2 et 4 μl .

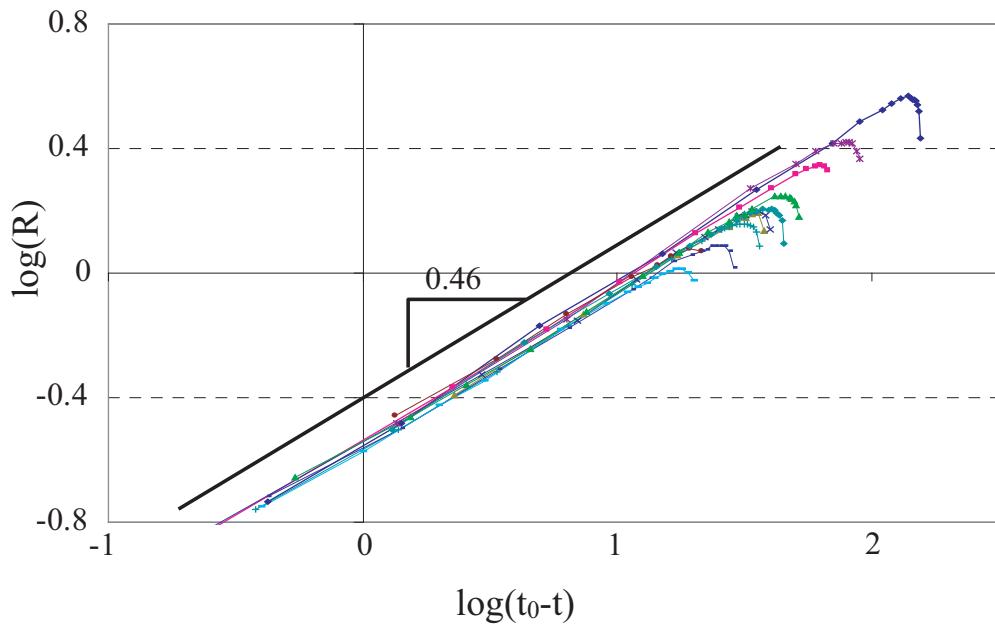


FIG. 4.5: Représentation du logarithme du rayon pour 10 gouttes d'octane de volume initial différent en fonction de $\log(t_0 - t)$. On obtient un exposant y pendant la rétraction de 0.46. Le volume initial déposé varie entre 2 et 5 μl .

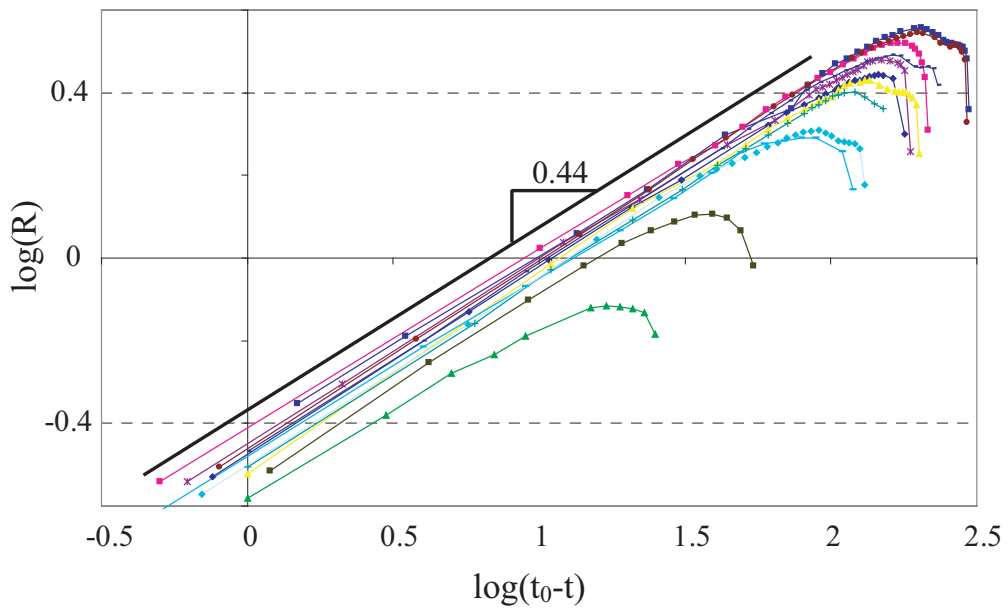


FIG. 4.6: Représentation du logarithme du rayon pour 12 gouttes de nonane de volume initial différent en fonction de $\log(t_0 - t)$. On obtient un exposant y pendant la rétraction de 0.44. Le volume initial déposé varie entre 2 et 5 μl .

Premiers commentaires :

La phase d'étalement

La phase d'étalement diffère suivant l'alcane déposé. Le nonane qui est très peu volatil a le temps de s'étaler suffisamment longtemps pour présenter une phase d'étalement significative en représentation log-log. L'hexane, quant à lui, voit sa phase d'étalement réduite à quelques secondes. On peut même constater que pour certaines gouttes, elle est quasi-inexistante.

De façon générale, on peut observer que plus l'alcane est volatil et plus sa phase d'étalement est courte et donc, plus elle est abrupte en représentation log-log.

La phase d'étalement, qui a déjà été l'objet de nombreuses études dans le passé, est caractérisée par la présence d'un préfilm instable en bord de goutte [21, 83].

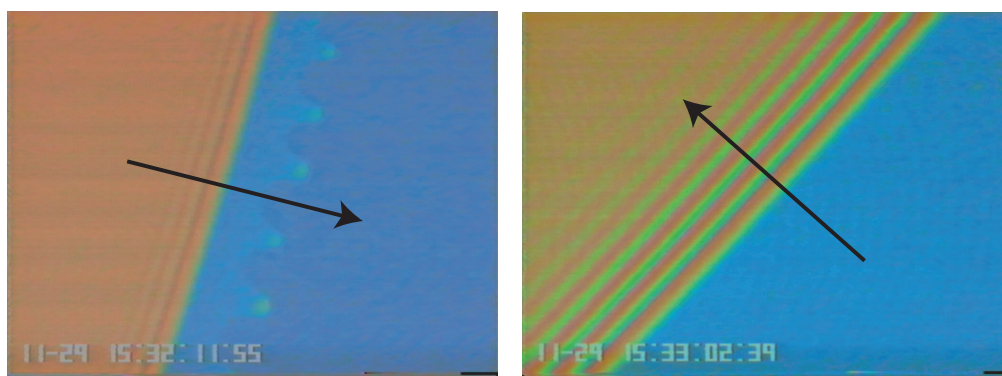


FIG. 4.7: Photographies d'une goutte de nonane pendant la phase d'étalement (à gauche) et la phase de rétraction (à droite) de la même expérience.

Cette instabilité est due à la présence de gradients thermiques générant un gradient de tension superficielle (effet Marangoni) orienté vers l'extérieur [7] pendant l'étalement. Sa longueur d'onde Λ dépend de l'épaisseur e du préfilm suivant la relation approchée [46] :

$$\Lambda \approx 20e(3Ca)^{-1/3} \quad (4.1)$$

où Ca est le nombre capillaire et vaut $(\eta U/\gamma)$, U étant la vitesse du préfilm (qui est de l'ordre de celle de la ligne de contact macroscopique).

La phase de fluctuation

Quant à la phase de fluctuation, elle est également plus ou moins accentuée en fonction de l'alcane étudié. Pour l'hexane, elle reste très brève même si on arrive à observer la phase d'étalement. En revanche, pour le nonane, elle dure un certain temps, ce qui rend peu précis le temps correspondant au rayon maximal.

On peut supposer que pendant cette phase, la goutte a le temps de se thermaliser avec le substrat et que les gradients deviennent négligeables à la reculée.

On peut constater également sur quelques courbes du nonane, un piégeage de la ligne de contact à l'avancée suivi d'une réaugmentation du rayon. Ce piégeage est principalement dû à la limite de mouillabilité du nonane sur certains types de nettoyage.

La phase de rétraction

La phase de rétraction pour tous les alcanes apparaît comme une droite dans la représentation log-log en fonction de $(t_0 - t)$. Ceci nous indique que la relation (2.53) ($R \propto (t_0 - t)^y$) est bien vérifiée. Les exposants y obtenus varient en fonction de l'alcane utilisé mais restent inchangés lorsqu'on fait varier le volume de la goutte.

On regroupe les valeurs moyennes obtenues pour l'exposant y en fonction de l'alcane utilisé dans le tableau suivant :

	Hexane	Heptane	Octane	Nonane
y	0.48	0.47	0.46	0.44

TAB. 4.1: Valeur des exposants y pour les différents alcanes utilisés.

Dans le cas de l'hexane, les différentes évolutions se regroupent sur une même courbe maîtresse dès le début de la rétraction. En allant vers les alcanes les plus lourds, les courbes correspondant à des volumes différents se décalent tout en conservant le même exposant.

On peut distinguer deux étapes pendant la phase de rétraction. La première correspond au comportement asymptotique des alcanes. Cette étape permet de déterminer la valeur de l'exposant y .

La seconde étape correspond au début de la rétraction. Cette étape diffère suivant l'alcane utilisé et est plus ou moins corrélée aux phases d'étalement et de fluctuation. Ainsi, pour l'hexane, où la phase d'étalement est très courte et la phase de fluctuation quasi-inexistante, l'exposant local pendant cette étape a une valeur supérieure à 0.5 (la courbe en log-log possède une légère courbure positive au début de la rétraction).

Dans l'heptane et l'octane, on peut apercevoir ce comportement de manière très furtive, alors que dans le nonane, cette étape devient non identifiable.

Ce comportement suggère la présence d'un gradient thermique localisé au bord de la goutte à la reculée. Ceci est compatible avec la présence fugitive d'une instabilité de la ligne de contact au début de la phase de rétraction (voir Fig. (4.8)).

Cette instabilité est néanmoins différente de celle que l'on peut observer à l'avancée pour deux

raisons. La première et la plus évidente est qu'elle apparaît à la reculée. Cela peut paraître anodin comme remarque mais tous les modèles décrits pour l'instabilité à l'étalement sont basés sur une vitesse d'avancée positive. La seconde raison est que cette instabilité apparaît non plus en bord de film mais en bord de goutte. On reviendra sur les gradients thermiques et l'instabilité de la ligne de contact lors de la discussion au chapitre suivant.

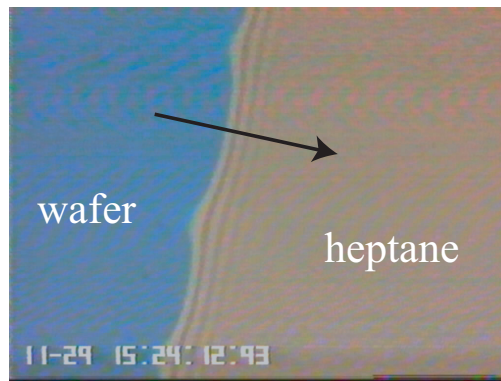


FIG. 4.8: Instabilité observée à la ligne de contact au début de la rétraction pour une goutte d'heptane s'évaporant sur un wafer bleu. La longueur d'onde est de $45 \mu\text{m}$.

4.2.2 L'angle de contact

L'angle de contact ne s'obtient pas aussi facilement que le rayon. Outre le fait que sa mesure est indirecte, il faut utiliser, comme on l'a mentionné auparavant, un microscope avec un objectif de fort grossissement.

Cela a pour conséquence directe d'avoir un champ d'observation réduit à quelques centaines de micromètres carrés, et l'impossibilité de mettre le système {wafer+goutte} dans une boîte étanche car la frontale du microscope est trop courte.

Si l'on veut suivre la dynamique de l'angle de contact, il faut donc déplacer le système {wafer+goutte} sous l'objectif pour amener la ligne de contact dans ce champ d'observation. Le fait de déplacer la goutte l'amène face à une atmosphère "nouvelle" qu'il faut de nouveau saturer.

La saturation de l'atmosphère par diffusion juste au dessus de la goutte est réalisée en un temps $\tau_{sat} \sim d^2/D$ où D est le coefficient de diffusion de la vapeur considérée dans l'air et d la distance parcourue par la ligne de contact lors du déplacement.

Cette saturation est en principe très rapide ($\tau_{sat} \approx 0.01$ sec pour $d < 250 \mu\text{m}$) par rapport à la durée de passage de la ligne de contact à travers le champ d'observation (entre quelques secondes et quelques dizaines de secondes). L'expérience montre cependant que le temps de relaxation observé

est plutôt de l'ordre de la seconde, ce qui suggère que des effets de convection sont présents. Il convient donc d'être prudent dans l'analyse de ces données d'autant plus que la mesure de l'angle est une mesure locale.

La mesure de l'angle de contact pendant la phase d'avancée est particulièrement délicate car le grossissement nécessaire est plus fort (les angles sont plus grands). En effet, le temps nécessaire pour déposer la goutte, la déplacer dans le champ d'observation et effectuer la mise au point sur la ligne de contact est comparable au temps qu'il faut pour que la goutte arrive au rayon maximal. Avec beaucoup d'effort (et d'entraînement), on peut arriver à obtenir tout de même quelque information sur cet angle.

Si on dépose la goutte hors du champ d'observation, on peut voir la ligne de contact traverser ce dernier et mesurer l'angle lorsqu'il est suffisamment faible.

En revanche, l'observation est aisée autour du rayon maximal car la ligne de contact est à peu près immobile, mis à part quelques oscillations autour de sa position moyenne. On peut se rendre compte que l'angle fluctue lui aussi jusqu'à ce que la ligne de contact recule. Le schéma (4.9) représente les comportements de la ligne de contact et de l'angle lors de cette phase de fluctuation.

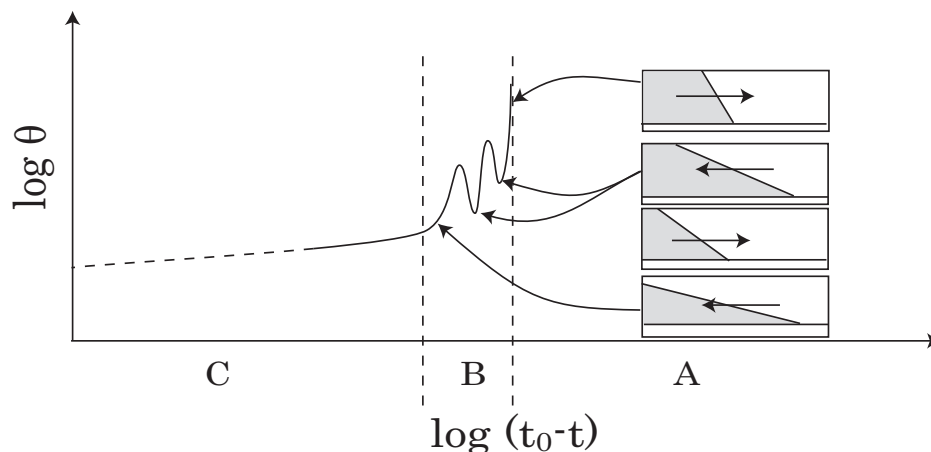


FIG. 4.9: Schéma représentatif de la variation de l'angle de contact en fonction de $(t_0 - t)$ en représentation log-log.

A : Phase d'étalement ; B : Phase de fluctuation ; C : Phase de rétraction ;

Remarque : L'angle de contact diminue durant toute la phase d'étalement.

On présente sur la figure (4.10), la variation de l'angle de contact de 3 gouttes d'heptane de volume différent.

La représentation log-log montre bien que la dépendance de l'angle de contact pendant toute la durée de vie de la goutte n'est pas une simple loi de puissance.

Cependant, si on considère uniquement la phase de rétraction, on peut à la rigueur définir 2 exposants. Un premier (que l'on notera x) pour la quasi-totalité de la rétraction de la goutte,

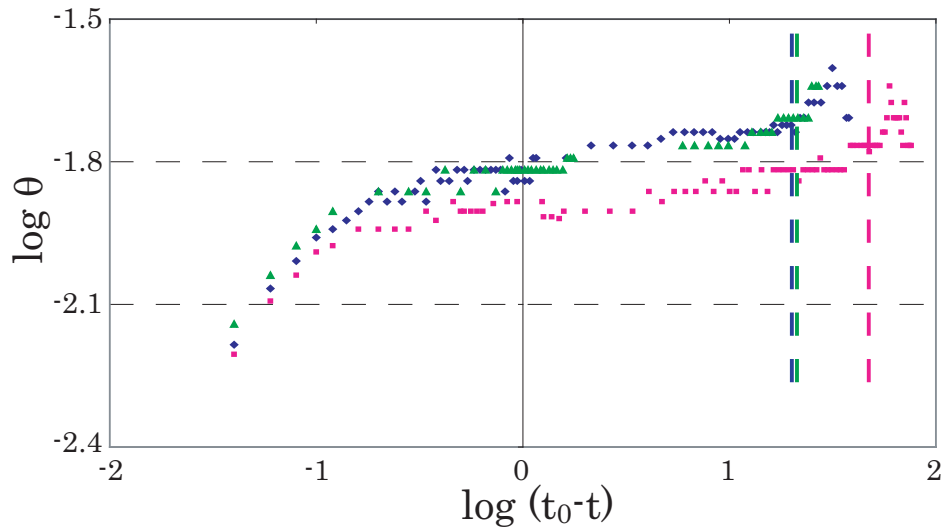


FIG. 4.10: Variation de l'angle de contact en fonction de $(t_0 - t)$ pour 3 gouttes d'heptane de volume différent (\blacklozenge : $3\mu\text{l}$; \blacktriangle : $5\mu\text{l}$; \blacksquare : $10\mu\text{l}$). Les pointillés marquent le début de la phase de rétraction pour chacune de ces gouttes. On observe sur deux d'entre elles une oscillation correspondant à la phase de fluctuation.

relativement stable et précis à 0.01 près. Puis, un second (que l'on notera x_{fin}) en fin de vie (typiquement dans les deux dernières secondes avant la disparition pour une goutte de nonane et dans le dernier dixième de seconde pour l'hexane) beaucoup plus dépendant de la valeur de t_0 .

Des mesures précises de l'angle de contact en fin de vie ont été réalisées au moyen d'un caméra rapide¹ à 250 images/secondes pour éviter une incertitude sur t_0 et valider à la fois le changement de pente et la valeur de l'exposant. On peut également noter qu'avec ce type de caméra, on peut relever la variation du rayon comme précédemment en fin de vie et vérifier que l'exposant est du même ordre (aux imprécisions près). La figure (4.11) présente la variation de ces deux paramètres pour une goutte d'hexane en fin de vie.

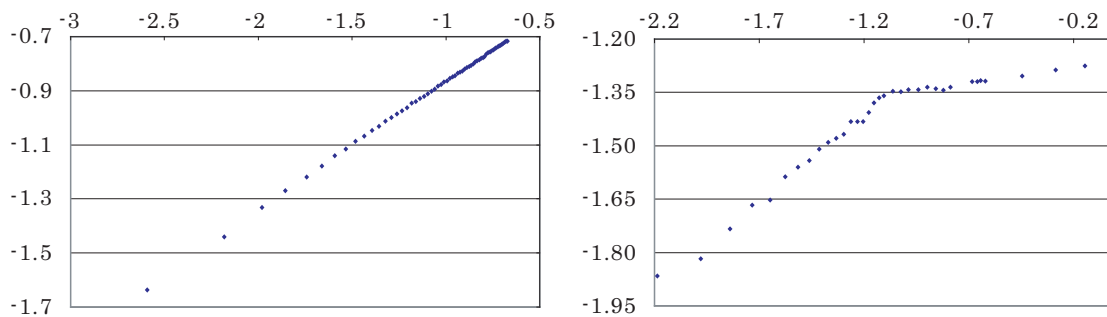


FIG. 4.11: Evolution du rayon (à gauche) et de l'angle de contact (à droite) en fin de vie pour une goutte d'hexane étudiée avec une caméra rapide. $y = 0.47$, $x = 0.08$ et $x_{fin} = 0.5$

¹La caméra rapide est une caméra pouvant aller jusqu'à 1000 images/secondes prêtée gracieusement par MSC.

On reporte dans le tableau suivant, les valeurs des exposants x et x_{fin} correspondant respectivement à la quasi-totalité de la rétraction et à la fin de vie de la goutte :

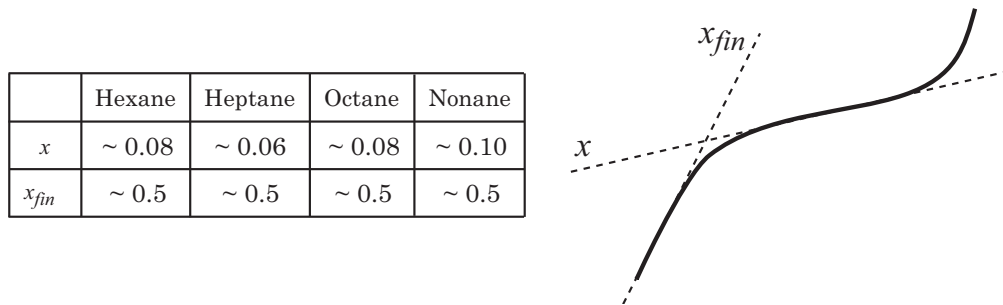


FIG. 4.12: A gauche : Valeur des exposants x et x_{fin} pour les différents alcanes utilisés. A droite : Schéma définissant les deux exposants x et x_{fin}

4.2.3 Relation entre les exposants

Reprenons les valeurs des différents exposants obtenus x , x_{fin} et y . On peut les rassembler dans un tableau unique (voir (4.2)) afin de faire apparaître des tendances.

	Hexane	Heptane	Octane	Nonane
x	~ 0.08	~ 0.06	~ 0.08	~ 0.10
x_{fin}	~ 0.5	~ 0.5	~ 0.5	~ 0.5
y	0.48	0.47	0.46	0.44
$2y + x$	tendance des résultats ≈ 1			
$y + x_{fin}$				

TAB. 4.2: Valeur des exposants x , x_{fin} et y pour les différents alcanes utilisés.

On peut constater tout de suite qu'en dehors de la fin de vie, la loi ($R \propto (t_0 - t)^y$) est bien vérifiée. Pour la fin de vie, si on considère que la dynamique de l'angle est encore décrite par une loi de puissance avec un exposant x_{fin} , on a :

$$y + x_{fin} \simeq 1 \quad (4.2)$$

Si on admet qu'une relation entre les exposants du rayon et de l'angle de contact existe, elle dépend explicitement de la forme du taux d'évaporation et de l'hypothèse de calotte sphérique. Il faut donc reconsidérer ces deux arguments en fin de vie afin de comprendre ce comportement "anormal".

4.2.4 Les profils observés

La première hypothèse que l'on peut tester directement, au vu des données, est celle de la calotte sphérique en s'intéressant aux profils construits à partir des franges d'égale épaisseur.

En utilisant le fait que les franges sont distantes de $\lambda/2n$ (voir Fig. (3.8)) suivant l'axe z , on peut facilement remonter aux profils expérimentaux. La longueur d'onde correspondant à la lumière incidente est principalement la raie verte du mercure à 548 nm et l'indice des alcanes est approximativement de 1.4.

On a donc une distance de $0.19 \mu\text{m}$ entre les franges expérimentales. La distance entre le substrat et la première frange étant à $\lambda/4n$, on a une distance de $0.095 \mu\text{m}$. Ce qui signifie que des épaisseurs inférieures à 90 nm ne sont pas mesurables.

On a représenté les demi-profils d'une goutte d'heptane et d'octane respectivement sur les figures (4.13) et (4.14) à différents instants avant leur disparition.

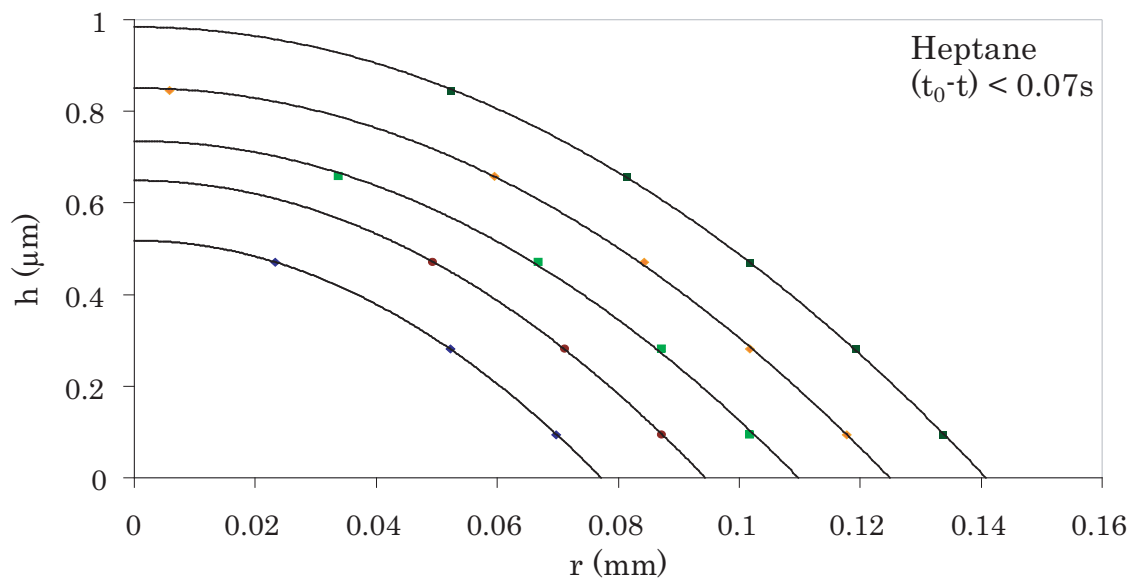


FIG. 4.13: Profils expérimentaux d'une goutte d'heptane pendant la phase de rétraction. Les différents profils sont compris entre $(t_0 - t) = 0.07$ s et $(t_0 - t) = 0.02$ s.

Les profils d'heptane ont été obtenus avec une caméra rapide à 1000 images/seconde, d'où la très bonne précision sur le t_0 et l'accès à des intervalles de temps très courts. Pour la lisibilité de la figure (4.13), on n'a représenté qu'une partie des profils accessibles.

On peut constater que les courbes expérimentales sont bien décrites par des modèles de calotte sphérique même en fin de vie de goutte. Cette remarque est vraie quel que soit l'alcanes utilisé, comme on peut le voir sur la figure (4.14).

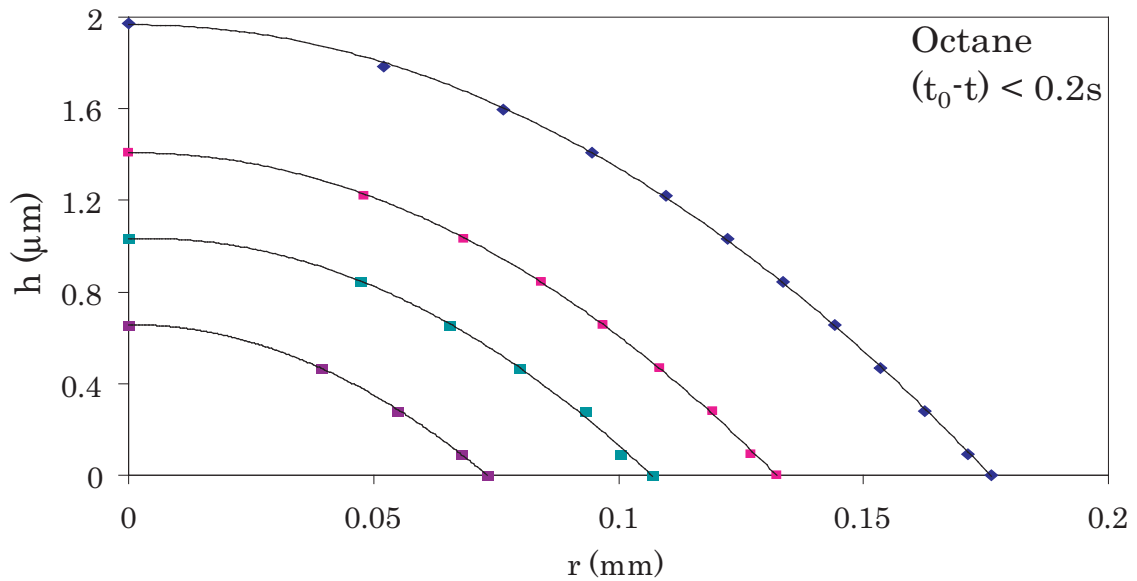


FIG. 4.14: Profil expérimentaux d'une goutte d'octane en fin de vie. Les différents profils sont compris entre $(t_0 - t) = 0.2$ s et $(t_0 - t) = 0.04$ s.

4.2.5 Le taux d'évaporation aux temps longs

La première hypothèse, portant sur le profil de calotte sphérique des gouttes en fin de vie, étant vérifiée, la seule qui reste porte sur la forme du taux d'évaporation.

On a dit précédemment, et l'équation $2y + x = 1$ repose sur ce fait, que le taux d'évaporation était de la forme :

$$J(r, R(t)) = \frac{j_0}{R(t)} f\left(\frac{r}{R(t)}\right) \quad (4.3)$$

Supposons maintenant que cette hypothèse est fautive et reprenons la remarque mentionnée à la fin du paragraphe (2.2.5). Si le taux d'évaporation est tel que :

$$\frac{dV}{dt} \propto R^z \quad (4.4)$$

alors, on a :

$$y(3 - z) + x = 1 \quad (4.5)$$

Puisque expérimentalement, on obtient $y + x = 1$, cela implique que $z = 2$, soit une variation temporelle du volume proportionnelle à la surface de la goutte.

On peut donner des arguments expliquant cette variation en analysant de plus près les expériences. Si l'on s'intéresse aux profils précédents des gouttes d'heptane et d'octane obtenus en fin de vie, on constate qu'elles sont très minces (de l'ordre du micron au centre). D'autre part, la vitesse dR/dt augmente d'autant plus que le rayon de la goutte tend vers 0 (elle diverge en principe à $t \rightarrow t_0$).

Que l'on essaie de tenir compte d'une convection induite dans la phase gazeuse, ou que l'on reconsidère la forme du taux d'évaporation en bord de goutte, où le domaine de film mince devient de plus en plus important, la tendance est toujours la même : le taux d'évaporation variera de moins en moins au dessus de la goutte.

On perdra donc la forme (2.43) pour évoluer vers un taux d'évaporation plus constant, et notamment ne comportant pas de terme $1/R$ en facteur soit un taux d'évaporation de la forme :

$$J_3(r, R(t)) = j_0 g \left(\frac{r}{R(t)} \right) \quad (4.6)$$

Du point de vue purement numérique ou analytique, définir cette fonction g , ne dépendant que de $r/R(t)$, revient à choisir un nouveau type de fonction $\Phi(r, R(t))$ de régularisation pour le taux d'évaporation respectant cette fois le fait que :

$$J_3(r, R(t)) = J_1(r, R(t)) \times \phi_2(r, R(t)) \equiv j_0 g \left(\frac{r}{R(t)} \right) \quad (4.7)$$

où on rappelle que $J_1(r, R(t))$ est le taux d'évaporation défini par Deegan (voir eq. (2.42)).

On peut définir de façon parfaitement empirique une fonction $\Phi_2(r, R(t))$ analogue à $\Phi_1(r, R(t))$:

$$\phi_2(r, R(t)) = \frac{1 - e^{-mR(t)} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R(t)^2}}}{1 - e^{-mR(t)}} \quad (4.8)$$

soit :

$$g \left(\frac{r}{R(t)} \right) = \frac{1}{R(t) \sqrt{1 - \frac{r^2}{R(t)^2}}} \frac{1 - e^{-mR(t)} \sqrt{1 - \frac{r^2}{R(t)^2}}}{1 - e^{-mR(t)}} \quad (4.9)$$

De la même manière qu'avec $\Phi_1(r, R(t))$, le développement autour de $r \rightarrow R \rightarrow 0$, aboutit à un taux d'évaporation $J_3(r, R(t))$ qui, au premier ordre, dépend uniquement de j_0 soit un taux constant au dessus de la goutte.

On peut se rendre compte, dans la figure (4.15), de l'effet de cette fonction de régularisation $\Phi_2(r, R(t))$ sur la forme du taux d'évaporation en comparaison à $\Phi_1(r, R(t))$ pour la même valeur du paramètre m (pour la figure, on a pris $m = 3$).

Avec la même analyse numérique que précédemment cette fonction de régularisation $\phi_2(r, R(t))$ aboutit asymptotiquement à des exposants x et y respectivement pour le rayon et l'angle de contact de 0.5, et ce quel que soit m . On a donc, avec un taux d'évaporation quasi-constant², la relation :

$$y + x = 1 \quad (4.10)$$

²Si on utilise (4.8) dans (4.7), J_3 devient constant pour $t \rightarrow t_0$. Il en résulte immédiatement $x = y$ si la goutte est une calotte sphérique.

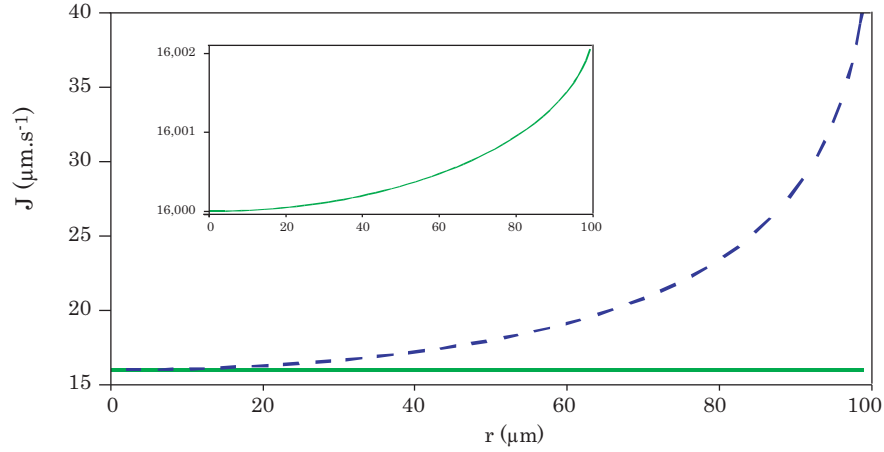


FIG. 4.15: Taux d'évaporation défini avec Φ_1 (en pointillé) et avec Φ_2 (en trait plein) au dessus d'une goutte de rayon $100\mu\text{m}$. En encart, le taux d'évaporation défini par Φ_2 apparaît seul pour vérifier qu'il est croissant et monotone.

4.2.6 Retour au comportement global : Adimensionnement

Pour faire apparaître des comportements généraux, on cherche à introduire des paramètres sans dimension, comme cela a été fait par Frohn et Roth dans le cas des aérosols.

Approche théorique

Le premier des paramètres qui semble pertinent du point de vue expérimental pour adimensionner les distances est encore le rayon maximal atteint par la goutte (noté par la suite R_0). Dans ces conditions, les hauteurs seront adimensionnées par $R_0\theta_0$ ($\approx R_0 \tan \theta_0$), avec θ_0 la pente de l'interface, par exemple l'angle de contact mesuré à R_0 .

On peut utiliser l'équation simplifiée, introduite pour l'analyse mathématique et numérique (voir éq.(2.61)) pour identifier l'adimensionnement sur le temps. On supposera que (2.43) est valable, ce qui exclut les comportements spécifiques en fin de vie de goutte.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{j_0}{R} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (4.11)$$

On obtient en insérant l'adimensionnement sur les longueurs :

$$R_0\theta_0 \frac{\partial \tilde{h}}{\partial t} = -\frac{j_0}{R_0\tilde{R}} f\left(\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}}\right) \quad (4.12)$$

d'où, l'équation adimensionnée :

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} = -\frac{1}{\tilde{R}} f\left(\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}}\right) \quad (4.13)$$

où nous avons défini les trois paramètres sans dimensions suivants :

$$\tilde{R} = \frac{R}{R_0} \quad \tilde{h} = \frac{h}{R_0\theta_0} \quad \tilde{t} = \frac{j_0 t}{R_0^2\theta_0} \quad (4.14)$$

La structure de l'équation bilan détermine donc l'expression du temps caractéristique $R_0^2\theta_0/j_0$.

Approche expérimentale

Pour simplifier la présentation, on adimensionnera les courbes expérimentales alcane par alcane. Cet adimensionnement se répercute sur les courbes expérimentales de chaque alcane en représentation log-log par :

- un décalage vertical de $-\log(R_0)$
- un décalage horizontal de $-\log(R_0^2\theta_0/j_0)$

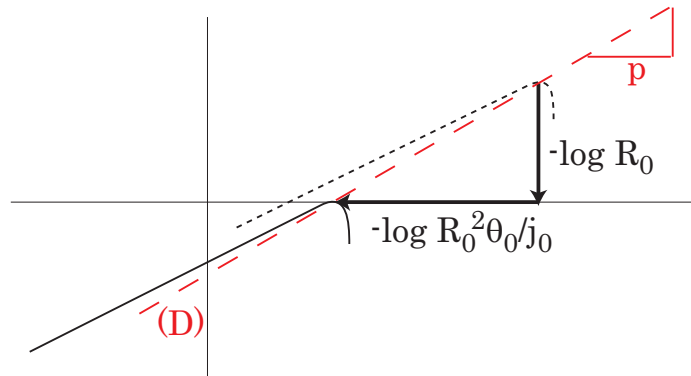


FIG. 4.16: Schéma du décalage des courbes expérimentales dû à l'adimensionnement.

On voit immédiatement que l'ensemble des rayons maximaux doit se trouver sur une droite (D). La pente (notée p) de cette droite est reliée au rayon R_0 et à l'angle de contact θ_0 par :

$$p = \frac{\log R_0}{\log(R_0^2\theta_0/j_0)} \quad (4.15)$$

On résume dans la figure (4.17), les droites (D) et les exposants p correspondant à chaque alcane.

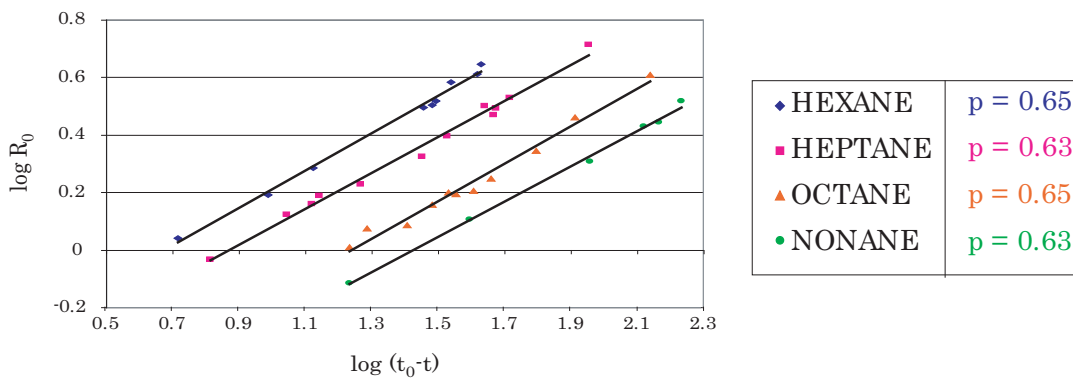


FIG. 4.17: A gauche : Position du rayon maximal R_0 en fonction de de $(t_0 - t)$ en représentation log-log pour les différents alcanes. A droite : Valeur expérimentale de p en fonction de l'alcane étudié.

Si l'on suppose qu'une relation existe entre le rayon maximal R_0 et l'angle θ_0 telle que $\theta_0 \propto j_0 R_0^n$, on a immédiatement :

$$p = \frac{1}{2+n} \quad (4.16)$$

La figure (4.17) montre que l'exposant p est indépendant de l'alcane utilisé et vaut en moyenne 0.64. On peut donc, au moins empiriquement, écrire :

$$\theta_0 \propto j_0 R_0^{-0.45} \quad (4.17)$$

Le graphique (4.18) présente les mêmes données que précédemment pour l'heptane et le nonane (voir Figs (4.4) et (4.6)) mais avec les paramètres sans dimensions.

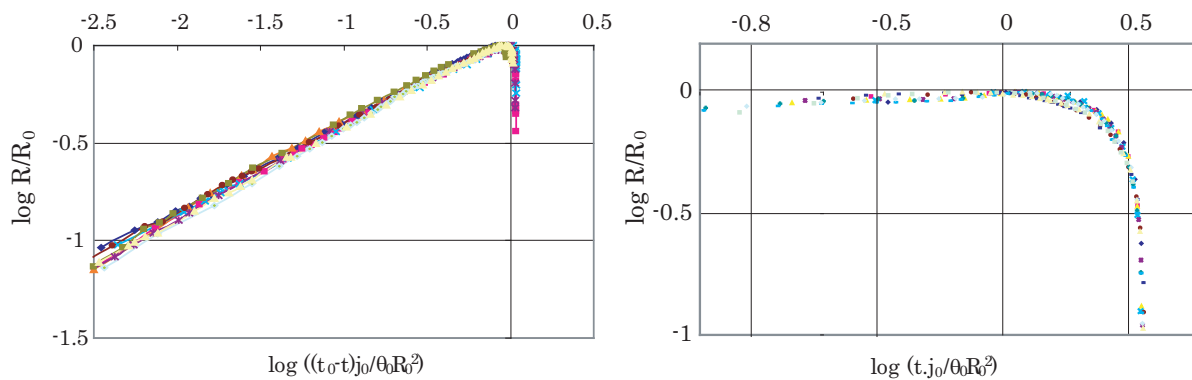


FIG. 4.18: A gauche : Représentation du logarithme du rayon adimensionné pour les expériences d'heptane en fonction du logarithme de l'intervalle de temps adimensionné. A droite : Représentation du logarithme du rayon adimensionné pour les expériences du nonane en fonction du logarithme du temps courant adimensionné.

On peut constater tout d'abord que toutes ces courbes se superposent bien autour de R_0 . Une seconde observation est que la dispersion des points obtenus sur les graphiques avec dimensions disparaît pour aboutir à une unique courbe maîtresse.

Cela est encore plus remarquable si l'on trace l'évolution de \tilde{R} en fonction du temps courant \tilde{t} . La représentation log-log de cette évolution montre que même pour le nonane, on obtient une superposition des données sur l'ensemble de la courbe (rétraction mais aussi étalement).

4.3 Résultats pour l'eau

4.3.1 Évolution du rayon

Rappelons tout d'abord les résultats de l'expérience originale de Deegan. Si on utilise la même représentation log-log que pour les alcanes et que l'on cherche à obtenir un exposant y pendant la phase de rétraction, on obtient un exposant y de 0.62.

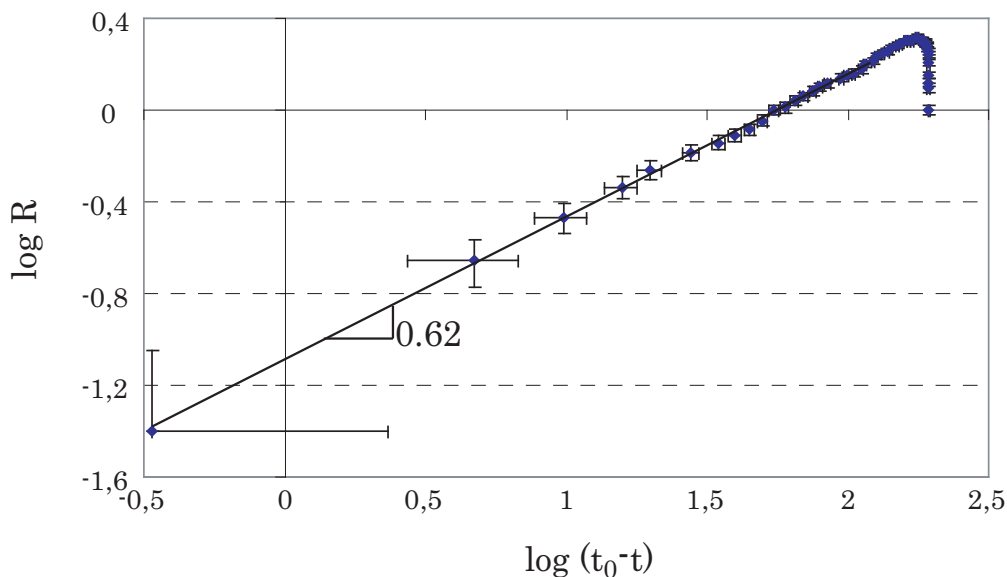


FIG. 4.19: Evolution temporelle du rayon pour l'expérience de Deegan. Le t_0 a été choisi pour ajuster les points expérimentaux sur une droite.

Notons que Deegan ne s'intéressait pas du tout au problème de l'évaporation d'une goutte d'eau pure sur un substrat mais qu'il a réalisé cette expérience pour caractériser la propreté de son mica. Notamment, il relevait le nombre de sites de piégeage de la ligne de contact pour pouvoir valider son modèle concernant les dispersions colloïdales. Il en résulte que le temps t_0 est très mal défini dans son expérience (voir la figure originale (2.10)).

Les figures (2.16) et (4.19) ont été obtenues en choisissant la valeur de t_0 pour obtenir le meilleur ajustement des points expérimentaux sur une droite. Cela ne modifie pas la valeur de l'exposant y , mais la qualité apparente de l'ajustement est tout à fait trompeuse.

C'est M. Brenner qui en analysant l'expérience a noté le caractère "anormal" de l'évolution du rayon et a demandé à D. Bonn de répéter l'expérience. D. Bonn trouvant les mêmes ordres de grandeurs pour l'exposant y , nous avons choisi de reprendre les expériences d'abord avec le mica, puis très vite avec des wafers de Silicium dont la surface est plus simple du point de vue physico-chimique et dont on sait qu'ils n'ont aucune interaction spécifique avec l'eau.

On a préféré utiliser le traitement au piranha car celui-ci est le plus reproductible, probablement parce qu'il offre l'avantage d'hydrophiliser la surface en plus de la dégraisser. On obtient apparemment après traitement un plus grand nombre de site silanols accessibles qu'avec les autres traitements.

Notamment, on peut constater sur les figures (4.20) et (4.21) que les courbes obtenues avec le piranha se rejoignent aux environs du rayon maximal sur une courbe maîtresse alors qu'avec le nettoyage au sulfochromique, on voit que 4 gouttes de rayon maximal identique ($\log R \approx 0.25$), c'est à dire de volume initial identique, ne possèdent pas la même durée de vie³.

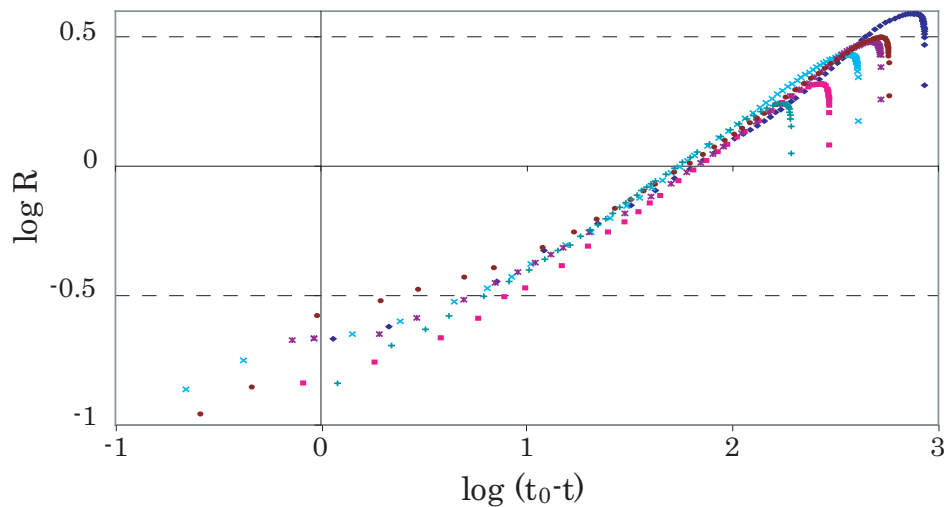


FIG. 4.20: Evolution temporelle du rayon de plusieurs gouttes d'eau sur un wafer nettoyé au piranha.

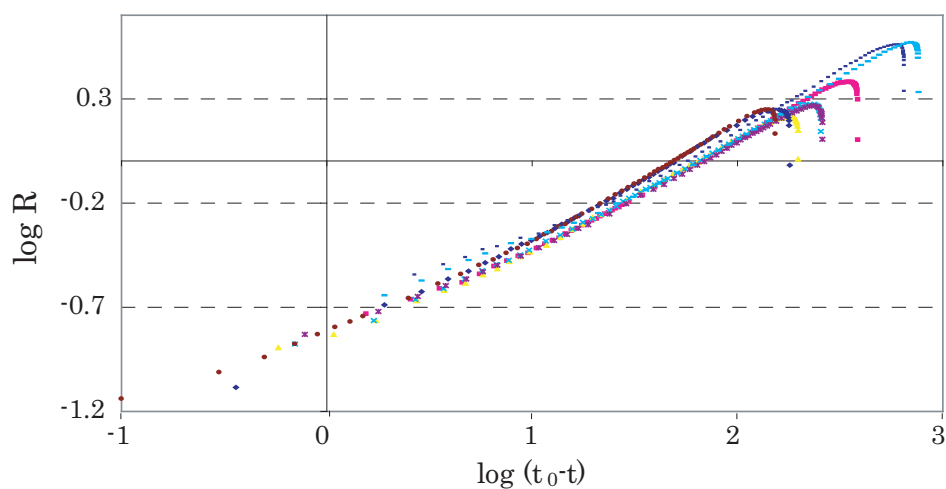


FIG. 4.21: Evolution temporelle du rayon de plusieurs gouttes d'eau sur un wafer nettoyé au mélange sulfochromique.

³La représentation log-log atténue cet effet qui est très significatif.

Les premières constatations que l'on peut effectuer en comparant les courbes obtenues avec celles des alcanes est la non linéarité de celles-ci dans le cas de l'eau.

Si on analyse ces courbes une à une, on se rend compte que l'on peut définir, au sein de la phase de rétraction, 2 exposants : un premier en début de rétraction assez bien défini et un second en fin de vie plus discutable.

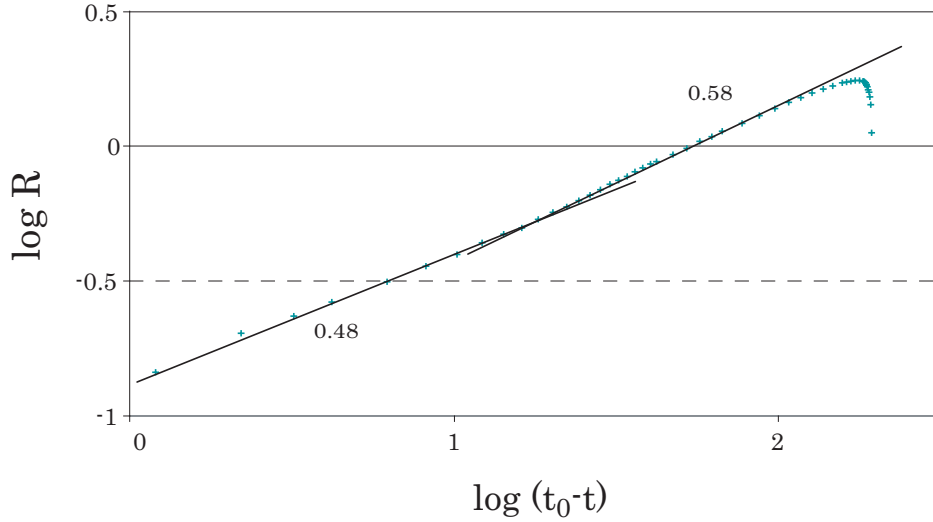


FIG. 4.22: Evolution temporelle du rayon d'une goutte d'eau sur un wafer nettoyé au piranha. On observe la présence de 2 exposants pendant la phase de rétraction.

Ces deux exposants dépendent nettement du volume déposé et varient entre 0.58 et 0.65 en début de rétraction et entre 0.4 et 0.48 en fin de vie.

Les expériences montrent que plus le volume initial est grand, donc plus la goutte atteint un rayon maximal grand, et plus les exposants en début de rétraction sont élevés en conservant le fait que l'exposant y_{fin} est toujours inférieur à 0.5.

On est donc dans une situation où au début de la rétraction, un phénomène non défini conduit à un exposant supérieur à 0.5. Cet effet disparaît en fin de vie puisque l'on retrouve un exposant inférieur à 0.5.

4.3.2 Adimensionnement sur le rayon

Afin de valider l'approche théorique effectuée pour adimensionner les résultats obtenus avec les alcanes, on doit prendre en compte dans l'adimensionnement des résultats pour l'eau les mêmes paramètres, soit pour les courbes $R=f(t_0 - t)$:

$$\tilde{R} = \frac{R}{R_0} \quad \text{et} \quad \tilde{t} = \frac{j_0 t}{R_0^2 \theta_0} \quad (4.18)$$

On rappelle que cet adimensionnement se répercute sur les graphiques log-log par un décalage vertical de $-\log R_0$ et un décalage horizontal de $-\log(R_0^2\theta_0/j_0)$. Ce décalage définit une pente p qui est la représentation graphique du rapport entre ces deux décalages.

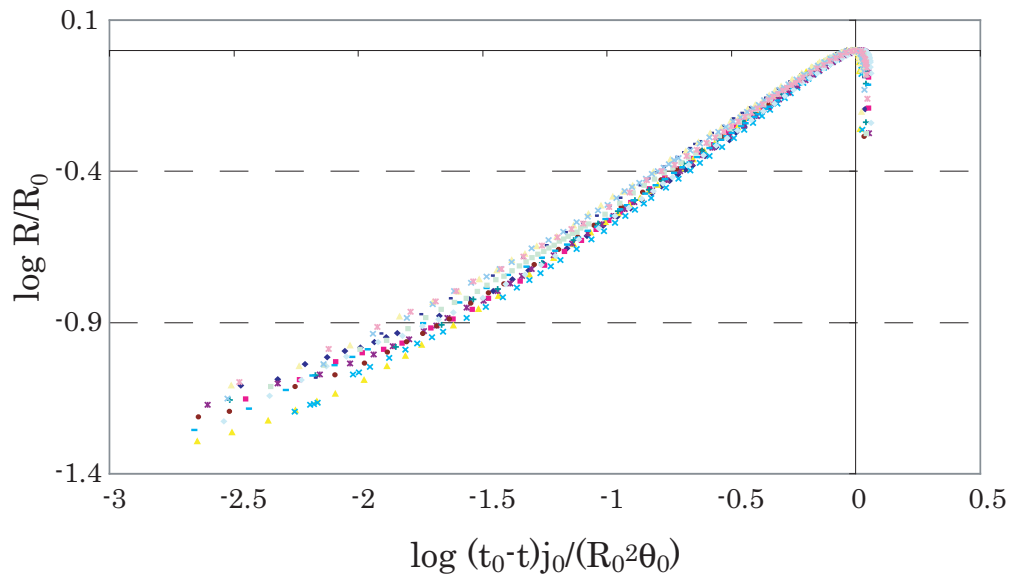


FIG. 4.23: Représentation du logarithme du rayon adimensionné pour les expériences d'eau sur wafer nettoyés au piranha en fonction du logarithme de l'intervalle de temps adimensionné.

En supposant à nouveau que le rayon maximal R_0 et l'angle de contact θ_0 correspondant sont reliés par une loi de puissance caractérisée par $\theta_0 \propto j_0 R_0^n$, on trouve que cette dépendance ne ressemble en rien à celles observées expérimentalement dans le cas des alcanes. Si on déduit cet exposant de la pente p de la droite passant par les maxima des courbes pour le nettoyage au piranha, on obtient un exposant $n \sim -0.11$ alors que si on cherche à regrouper les maxima de chaque expérience au point $(0,0)$, cet exposant devient positif et varie suivant le volume déposé.

Il reste donc encore de nombreuses choses à vérifier dans ce modèle d'adimensionnement.

4.3.3 L'angle de contact : 1^{ère} partie

En ce qui concerne l'angle de contact de l'eau, la situation est encore plus difficile que dans le cas des alcanes.

En effet, dans le cas de l'eau, l'angle de contact est anormalement grand par rapport au paramètre d'évaporation. Si on compare les valeurs respectives de θ_0 , la valeur de l'angle de contact au niveau du rayon maximal et j_0 le paramètre d'évaporation dans le cas de l'eau et des alcanes, on constate que pour un paramètre d'évaporation proche de l'octane ($j_0^{eau} = 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $j_0^{octane} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), l'angle de contact θ_0 est proche de celui de l'hexane ($\theta_0^{eau} = 0.041 \text{ rad}$; $\theta_0^{hexane} = 0.043 \text{ rad}$).

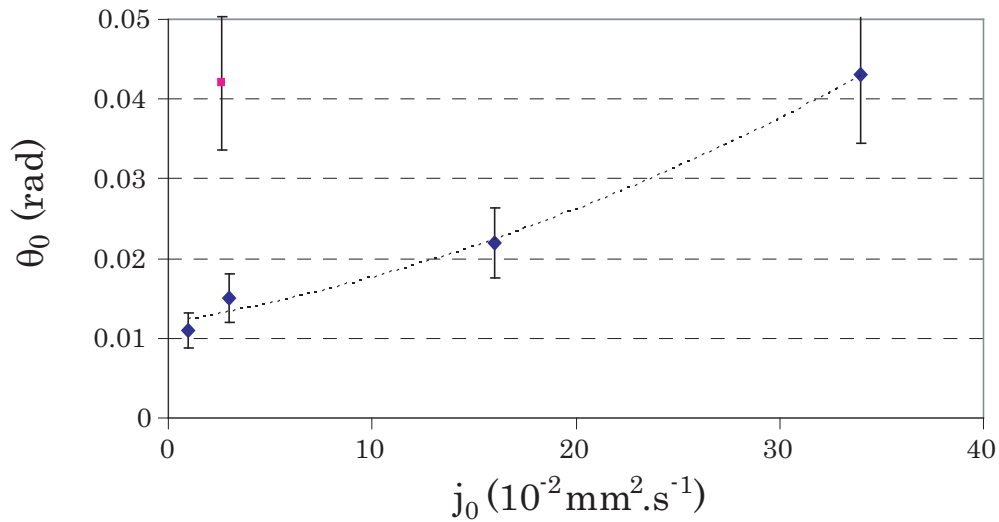


FIG. 4.24: Valeurs de l'angle de contact θ_0 au niveau du rayon maximal pour l'eau et les alcanes en fonction de leur paramètre d'évaporation respectif j_0 .

Cet angle de contact pour l'eau est donc près de 3 fois plus grand que ce que l'on pourrait attendre d'une extrapolation des points obtenus dans le cas des alcanes.

Du point de vue de la dynamique, nous avons dû faire face à de nombreuses difficultés expérimentales. En effet, nos premières mesures de l'angle de contact au cours du temps montraient une diminution de celui-ci pendant toute la durée de vie de la goutte.

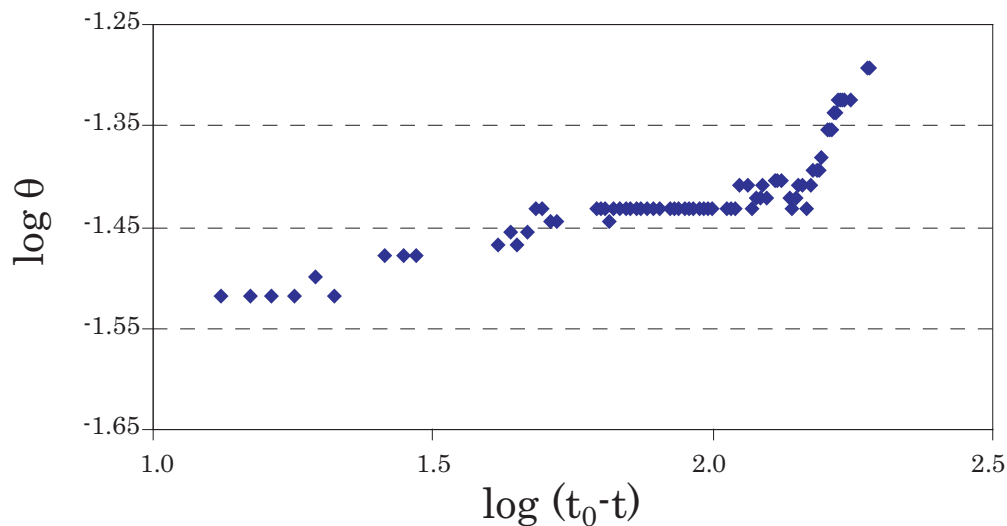


FIG. 4.25: Représentation du logarithme de l'angle de contact en fonction du logarithme de l'intervalle de temps $(t_0 - t)$ pour une goutte d'eau déposée sur un wafer piranisé.

L'exposant que l'on pouvait en extraire était assez proche de celui obtenu avec les alcanes ($x \approx 0.1$).

4.3.4 Relation entre les exposants et profils observés

On voit tout de suite qu'avec un exposant y de l'ordre de 0.6 pour le rayon et un exposant x positif pour l'angle, la relation $2y + x = 1$ n'est plus vérifiée.

Notre attention s'est donc portée, dans un premier temps, sur les profils des gouttes pendant la rétraction mais ils se superposent invariablement avec des modèles de calottes sphériques de même rayon et de même angle.

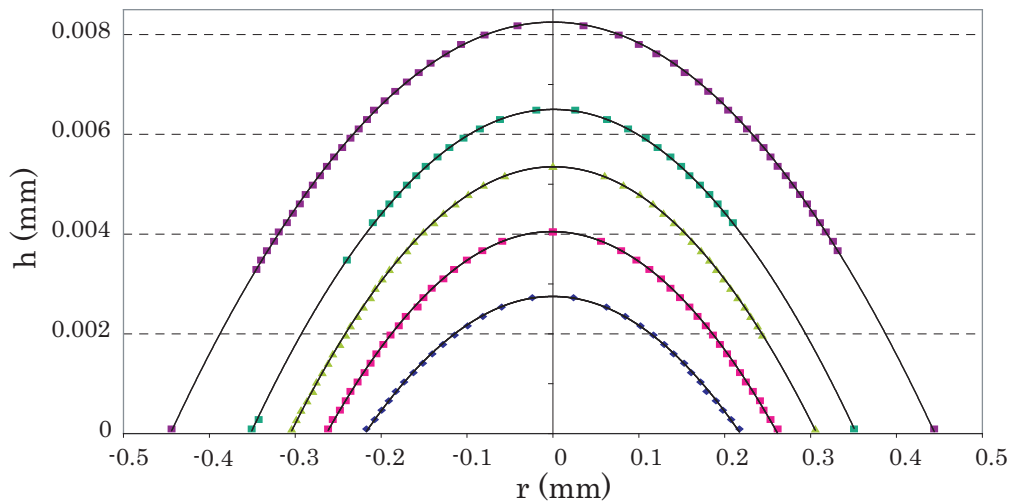


FIG. 4.26: Profils expérimentaux à différents instants pour une goutte d'eau déposée sur un wafer piranhisé.

On rappelle que la relation $2y + x = 1$ est étroitement liée à l'hypothèse de calotte sphérique. Pour plus de détail, consulter le paragraphe §2.2.5.

Cependant, la phase intéressante (lorsque $y \approx 0.6$) n'est pas accessible sous microscope puisque le champ d'observation est trop petit pour avoir accès à des rayons supérieurs au millimètre.

Un montage optique imaginé par G. Guéna [77] que l'on appellera le "montage laser", basé sur le fait que la goutte se comporte comme un miroir ou une lentille mince vis à vis d'un laser est en cours d'exploitation. Ce montage permet de remonter aux valeurs des courbures au bord et au centre d'une goutte au cours de son évolution.

Un rayon de courbure plus grand au centre qu'au bord peut indiquer deux choses :

- La goutte est plus plate au centre qu'une calotte sphérique de même rayon de courbure au bord (Fig. (4.27a)).
- L'angle au bord est plus grand que celui d'une calotte sphérique de même rayon de courbure au centre (Fig. (4.27b)).

Avec ce montage, on peut donc remonter à la forme de la goutte en s'aidant de l'équation (2.23) du profil d'une goutte. Il permet également la détermination indépendante du rayon et de l'angle



FIG. 4.27: Schémas des deux interprétations possibles pour un rayon de courbure au centre plus grand qu'au bord.

de contact. Dans le cas de l'eau, l'écart à la forme de calotte sphérique reste négligeable pour des gouttes de rayon maximum inférieur à 3mm. Une bonne partie d'entre elles se trouvent encore dans la phase où $y \approx 0.6$.

Ce montage a surtout montré une variation temporelle de l'angle de contact totalement différente de la précédente puisqu'il apparaît que celui-ci augmente durant la phase de rétraction.

Le montage laser présente deux avantages par rapport à l'observation au microscope : le premier est de ne pas chauffer la goutte pendant l'expérience et le deuxième est que l'on a pas besoin de déplacer la goutte durant toute sa durée de vie.

4.3.5 L'angle de contact : 2^{ème} partie

On a donc, pour confirmer les résultats obtenus au montage laser répété les expériences sous microscope à la fois en testant les éventuels échauffements dûs à la lampe du microscope et en minimisant les déplacements du système {goutte+wafer} sous l'objectif en réduisant son grossissement et en faisant des mesures ponctuelles sans chercher à suivre le bord de goutte.

Il apparaît que le chauffage par la lampe est négligeable puisque l'ajout d'un filtre interférentiel et d'un filtre anti-calorique ne change pas la dynamique. Par contre, en minimisant les déplacements, on observe bien que l'angle de contact augmente pendant la phase de rétraction.

En réalité, dans les premières expériences, nous avons semble-t-il sous-estimé le phénomène de convection⁴ dans l'atmosphère qui est particulièrement critique dans le cas de l'eau car la vapeur d'eau est plus légère que l'air, contrairement aux alcanes. L'atmosphère au dessus d'une goutte d'eau est donc aisément instable. L'utilisation d'un objectif de fort grossissement (x40) pour pouvoir avoir une précision suffisante sur les interférences nous oblige à déplacer le système {goutte+substrat} très souvent ce qui provoque de la convection dans l'atmosphère au dessus de la goutte. L'angle de la goutte est extrêmement sensible à ces effets de convection.

Pendant la phase de rétraction, on peut à nouveau déduire un exposant x (correspondant à $\theta \sim (t_0 - t)^x$) dont la valeur est maintenant négative ($x \approx -0.2$).

Si on reprend la relation $2y + x = 1$, on constate immédiatement qu'un tel exposant x est bien compatible avec la forme de calotte sphérique puisqu'il vérifie, cette fois, cette relation avec $y \approx 0.6$.

⁴induit par des gradients de densité

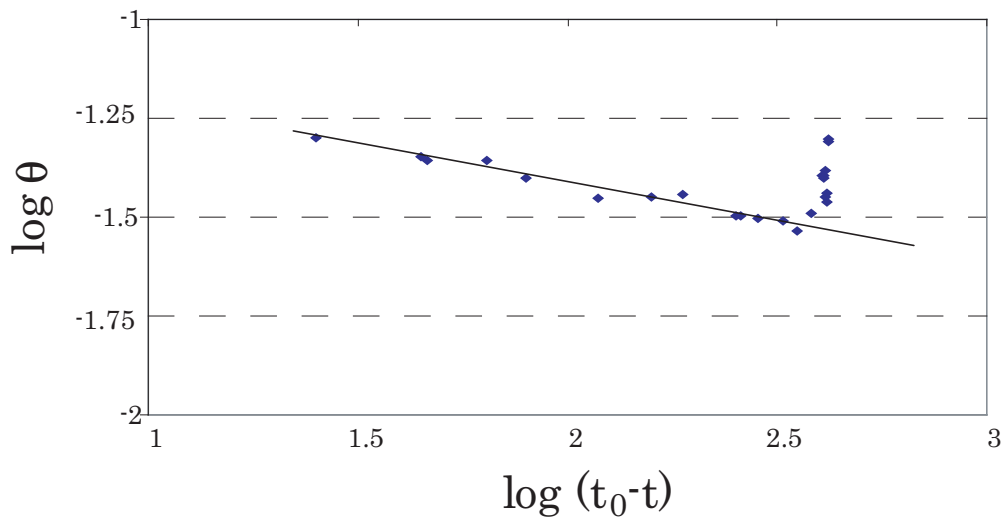


FIG. 4.28: Représentation du logarithme de l'angle de contact en fonction du logarithme de l'intervalle de temps $(t_0 - t)$ pour une goutte d'eau déposée sur un wafer piranhisé en prenant soin de déplacer la goutte le moins possible.

4.3.6 Quelques comportements spécifiques de l'eau

À la ligne de contact

Les exposants x et y ne sont pas les seuls paramètres qui différencient l'eau et les alcanes. Lorsqu'on observe la ligne de contact d'une goutte d'eau avec un objectif de faible grossissement, elle apparaît perturbée pendant la majeure partie de la rétraction.



FIG. 4.29: Visualisation d'une perturbation sur toute la ligne de contact d'une goutte d'eau déposée sur un wafer piranhisé. Cette perturbation est présente sur toute la ligne de contact en début de rétraction.

Si on augmente le grossissement pour observer cette perturbation de plus près, on constate qu'il s'agit d'une instabilité régulière bien installée pendant la phase de rétraction et possédant une longueur d'onde bien définie. Cette longueur d'onde est d'environ $30\mu\text{m}$.

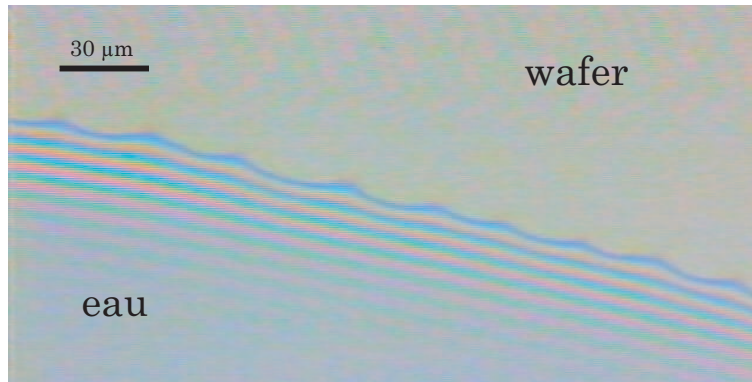


FIG. 4.30: Observation de l'instabilité avec un objectif de fort grossissement ($\times 40$). La longueur d'onde est d'environ $30\mu\text{m}$.

En fait, en comparant la durée de vie de cette instabilité avec la variation temporelle du rayon, on se rend compte qu'elle est présente tant que la goutte est dans le régime où $y \approx 0.6$. Puis, elle disparaît lorsque $y \lesssim 0.5$.

Cette instabilité est probablement le signe de la présence d'un gradient thermique à la reculée mais il est impossible d'en déduire à ce stade si ce gradient est à l'origine de la valeur élevée de l'exposant y de l'eau. Nous y reviendrons lors de la discussion au prochain chapitre.

Aux temps longs

L'eau ne se comporte donc pas comme les liquides simples. Outre les instabilités persistantes et l'exposant y anormal à la reculée, un autre phénomène apparaît au temps longs (en fin de vie).

Ce phénomène se caractérise par un angle de contact non monotone durant la phase de rétraction. On a représenté la variation de l'angle de contact sur la figure (4.31).

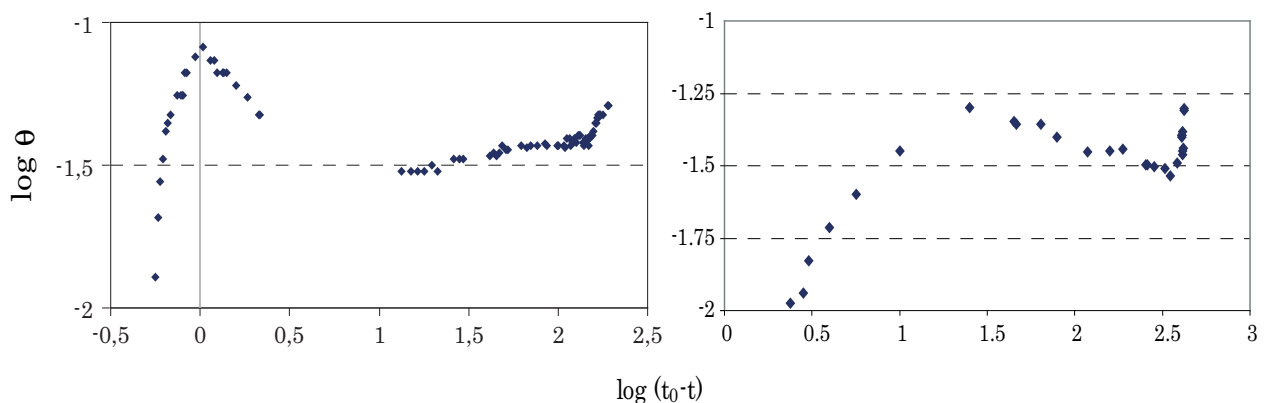


FIG. 4.31: Variation du logarithme de l'angle de contact en fonction de $\log(t_0 - t)$. À gauche : En conservant la ligne de contact dans le champ d'observation (convection probable). À droite : En prenant des mesures ponctuelles sans suivre la ligne de contact (convection réduite).

Contrairement au cas des alcanes où le comportement du rayon était normal, juste avant disparition, on observe souvent une dynamique totalement anormale pour le rayon puisque la goutte reste bloquée à une valeur constante jusqu'à sa disparition complète. La goutte se présente alors plutôt sous la forme d'un disque mince.

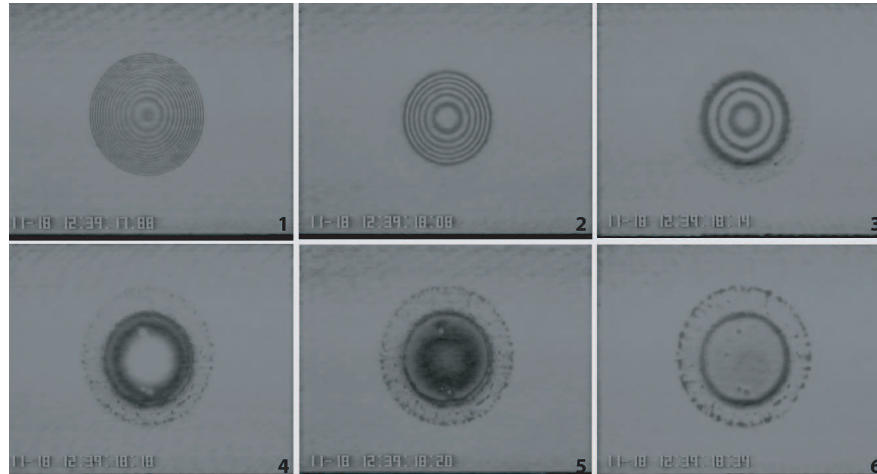


FIG. 4.32: Succession temporelle de photos d'une goutte d'eau au niveau de l'implosion dans le cas de la figure (4.31-gauche).

Quand on observe une telle dynamique, définir un temps t_0 de disparition devient impossible puisqu'il faut choisir une valeur dans l'intervalle entre le temps où la goutte implose et le temps où tout le liquide disparaît (ce dernier temps étant extrêmement long).

On préférera donc éviter ce problème en conservant les courbes en fonction du temps courant t et non plus en fonction de l'intervalle de temps ($t_0 - t$).

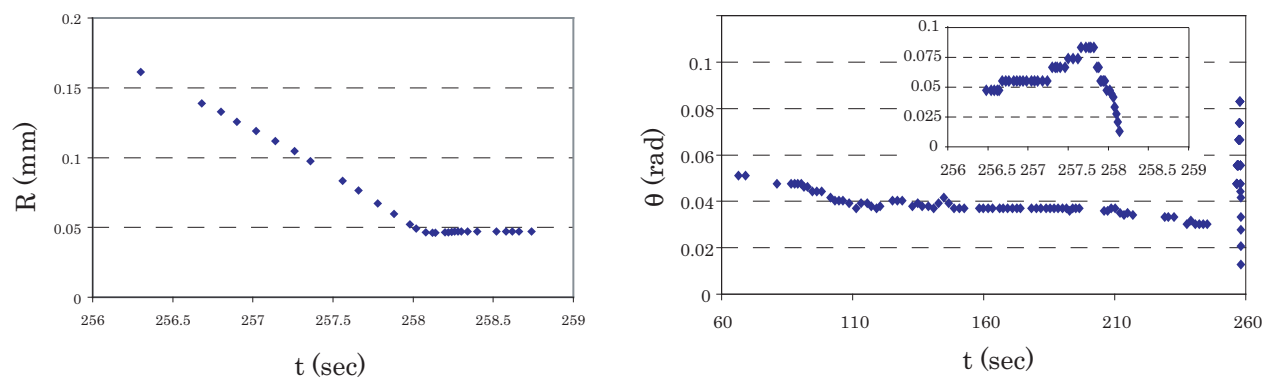


FIG. 4.33: Variation du rayon (à gauche) et de l'angle de contact (à droite) en fonction du temps courant dans le cas de la figure (4.31-gauche).

Ce comportement peut surprendre à première vue mais en élaborant quelques hypothèses, on arrive à trouver une explication partielle et qualitative.

L'hypothèse principale porte sur la pression de disjonction de l'eau. En effet, elle a longuement été discutée par Derjaguin dans son livre intitulé "*Surfaces Forces*" [29]. Il s'avère qu'elle n'est pas monotone ce qui a pour conséquence d'avoir un domaine d'épaisseur non accessible pour des films d'eau ultra-mines. On peut schématiser la courbe de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur sur la figure (4.32) avec une construction du palier de Maxwell (voir Annexe (C)).

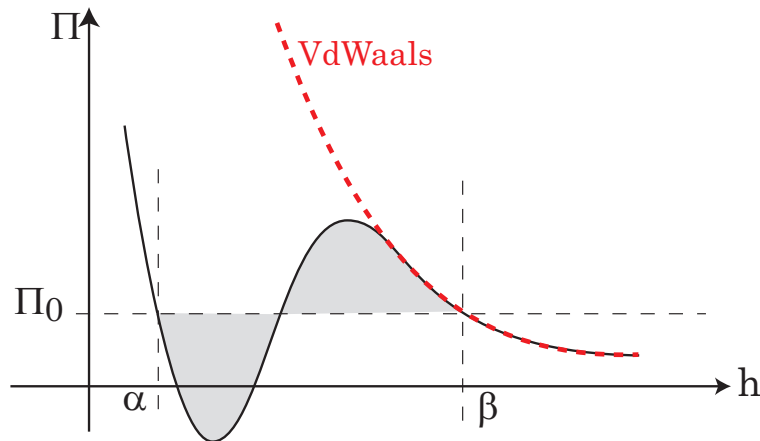


FIG. 4.34: Schéma de la pression de disjonction de l'eau avec un palier de Maxwell. En pointillé rouge : Pression de disjonction dans le cas des interactions de Van der Waals.

La tranche d'épaisseur non accessible entre α et β a été caractérisée lors de nombreuses expériences analysant ces deux branches α [30, 39, 69] et β [31, 75, 44, 51] séparément.

Les expériences montrent que α est de l'ordre de 40 à 60 Å alors que β est de l'ordre de 400 à 700 Å. Si l'on compare ces valeurs à la limite de détection de notre méthode d'observation, on peut arriver à observer à l'écran les films d'épaisseur β sans pour autant pouvoir quantifier leur épaisseur exacte⁵. Cependant, on ne peut pas observer avec une telle méthode les films α d'épaisseur trop faible.

Plusieurs expériences ont également montré que les films β sont métastable alors que les films α sont stable⁶. Ceci laisse penser que lorsque la goutte commence à reculer sur un film dont l'épaisseur est voisine de β , ce film finira tôt ou tard par se déstabiliser puisqu'il s'évapore également (voir Annexe D).

Les variations de l'angle de contact seraient donc dues au fait que le bord macroscopique de la goutte recule sur un film dont l'épaisseur varie au cours du temps.

⁵leur épaisseur est en deçà de la première frange visible qui est à 90 nm.

⁶L'énergie libre du système est plus basse pour les films α que β .

4.4 Quelques expériences complémentaires

On présente dans cette partie des expériences complémentaires pouvant aider à la compréhension générale du problème.

4.4.1 Le tert-butanol

Afin de tester si le caractère polaire de l'eau est à l'origine de la valeur élevée de y , on a étudié l'évaporation d'une goutte de tert-butanol sur les mêmes wafers de silicium.

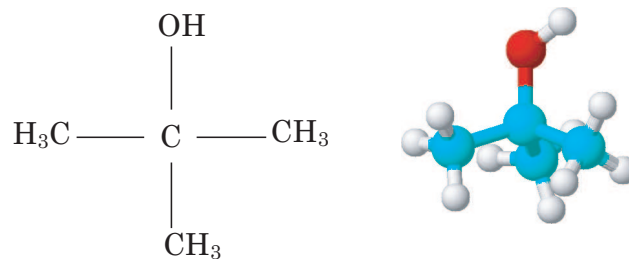


FIG. 4.35: Formule semi-développée et en représentation 3D d'une molécule de tert-butanol.

Le résultat est a priori frappant car sous atmosphère ambiante, on obtient un exposant en début de rétraction de l'ordre de 0.54. Cet exposant étant supérieur à 0.5, on peut penser que la polarité du liquide utilisé joue un rôle prépondérant dans la dynamique du rayon. Cependant, un autre effet joue un rôle. Il s'avère que le tert-butanol, en plus d'être polaire, est hygroscopique.

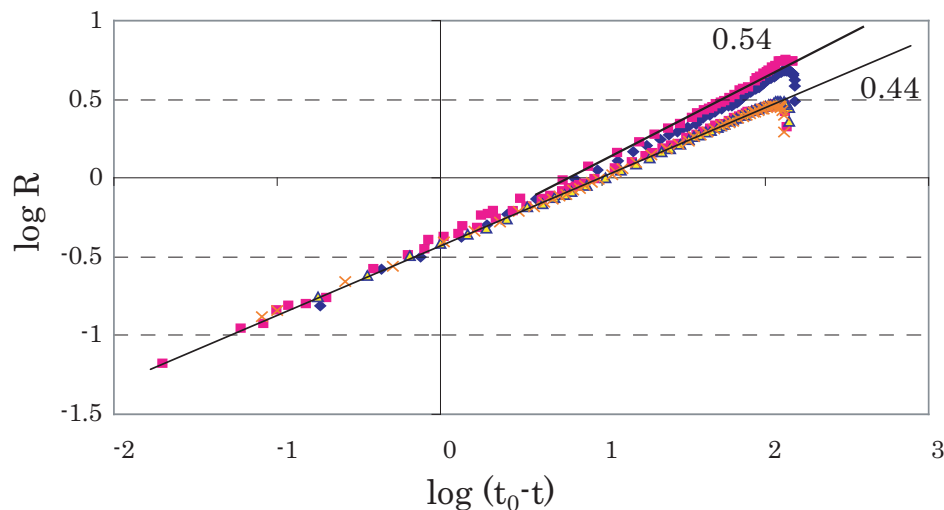


FIG. 4.36: Variation du logarithme du rayon en fonction du logarithme de $(t_0 - t)$ pour différentes gouttes de tert-butanol déposées sur des wafers piranisés. Les deux courbes supérieures sont réalisées sous atmosphère normale alors que les autres courbes sont sous atmosphère sèche.

Afin d'éliminer ce dernier effet, nous avons refait les expériences sous une atmosphère sèche et pour l'ensemble de ces dernières expériences, l'exposant y vaut en moyenne 0.44. Cette valeur étant inférieure à 0.5, on retrouve la même dynamique qu'avec les alcanes. Ce n'est donc pas le caractère polaire qui est seul responsable de l'exposant anormal dans le cas de l'eau.

4.4.2 Les alcools

On a présenté dans le chapitre 2, les diverses propriétés du méthanol et de l'éthanol. On les a utilisés afin de confirmer le fait que le caractère polaire n'était pas responsable du comportement atypique de l'eau.

Dynamique temporelle du rayon

Les gouttes de méthanol ont souvent une ligne de contact irrégulière lors de la rétraction. Cependant, la dynamique du rayon reste inchangée par rapport à celle des alcanes avec un exposant $y \approx 0.46$. Ceci est également vrai pour l'éthanol avec un exposant $y \approx 0.43$.

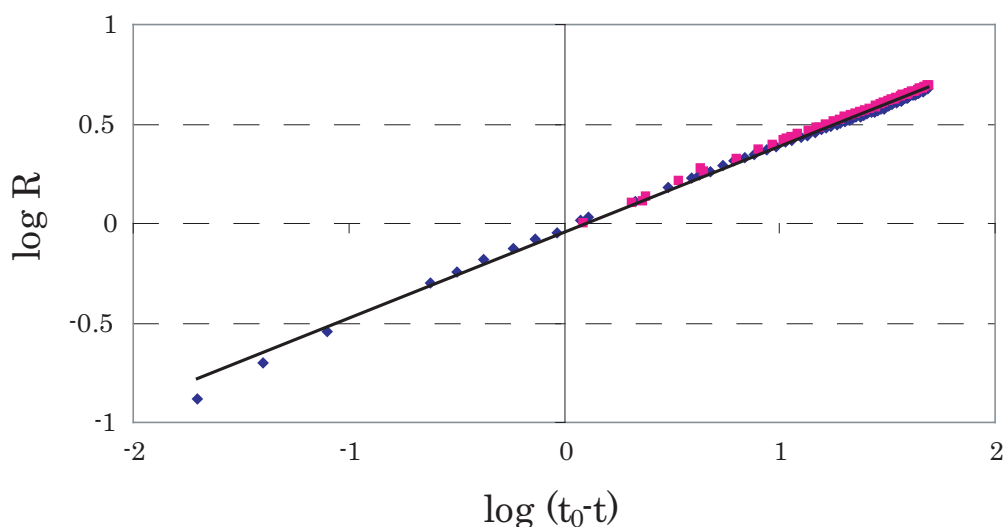


FIG. 4.37: Variation du logarithme du rayon en fonction du logarithme de $(t_0 - t)$ pendant la phase de rétraction de deux gouttes d'éthanol sur wafer piranhisé. Le trait plein correspond à une pente de 0.43.

Flux ortho-radiaux

Les alcools montrent un phénomène encore jamais observé avec les autres liquides utilisés. Si on observe attentivement la ligne de contact durant la phase de rétraction, on constate que la goutte s'évapore en se pelant comme un oignon. On peut le voir également comme la propagation d'une onde solitaire sur la ligne de contact.

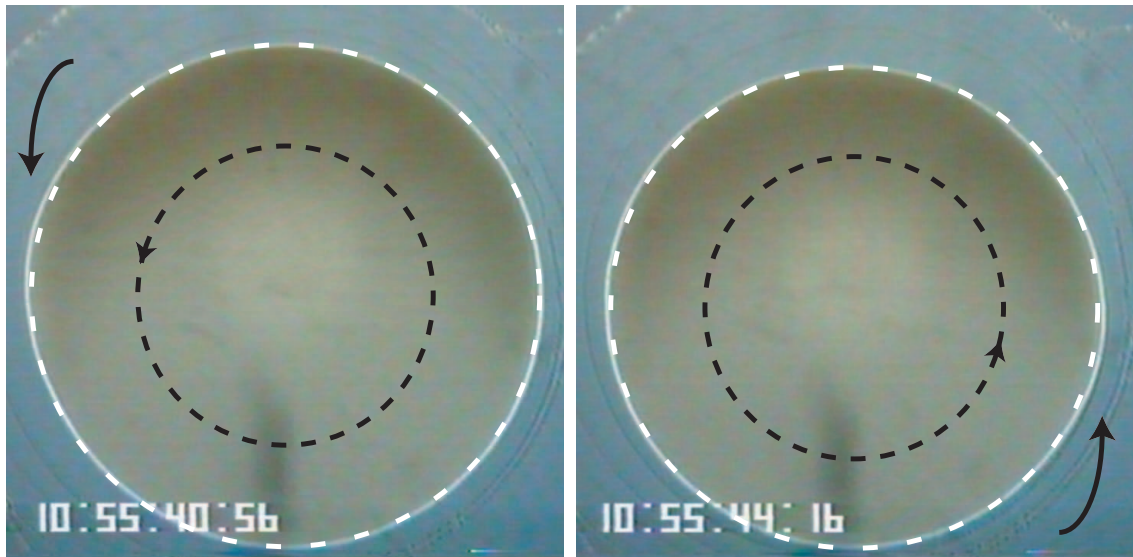


FIG. 4.38: Photos prises à deux instants consécutifs pendant l'évaporation d'une goutte d'éthanol sur wafer piranisé. Les cercles noirs intérieurs symbolisent le sens de rotation de l'onde solitaire. Les cercles blanc à la ligne de contact sont des guides pour les yeux. Les deux flèches noirs montrent la position de l'onde.

Ce comportement atypique est à comparer avec celui observé pour quelques gouttes d'hexane comportant une pollution en infime quantité (voir Fig.(4.39)).

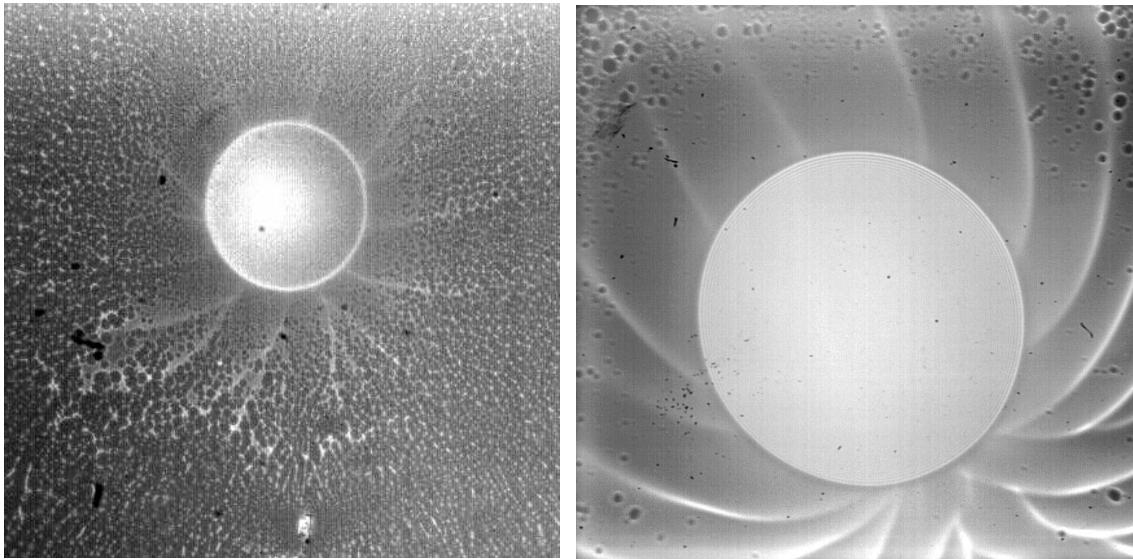


FIG. 4.39: Deux photos prises sur deux expériences différentes avec deux grossissements différents (à gauche : x5, à droite : x20) juste avant disparition pour de l'hexane sur wafer piranisé. On peut observer la présence d'un film à la reculée se déstabilisant en fines gouttelettes. Les traits blancs sont la signature des mouvements ortho-radiaux au sein de la goutte.

Cette pollution a été caractérisée en collaboration avec Marie-Alice Guedeau-Boudeville (Boo-boo) par RMN comme étant de l'hexène ⁷ présent à moins de 1% en volume.

L'hexène s'évaporant beaucoup plus lentement que l'hexane, il se dépose alors sous forme de film mince observable pendant la reculée avant de se déstabiliser en de multiples gouttelettes pour finalement disparaître. La structure du dépôt est évidemment gouvernée par les flux hydrodynamiques internes et on obtient donc de manière indirecte une observation de ces flux près de la ligne de contact.

La tension de surface de l'hexène est suffisamment proche de celle de l'hexane pour considérer en première approximation que les gradients de tension de surface à la ligne de contact sont négligeables et ne perturbent pas la dynamique de la goutte dans son ensemble.

En effet, on ne constate aucun changement dans la variation temporelle du rayon en fonction de l'intervalle de temps avant disparition qui suit toujours une loi de puissance avec un exposant y proche de 0.48.

La structure que nous observons dans le cas de l'hexane plus la présence d'une onde solitaire à la ligne de contact dans le cas de l'éthanol montre que des flux hydrodynamiques ortho-radiaux sont présents pendant la reculée.

Ce type de flux n'est bien sûr pas pris en compte dans les précédentes équations et une analyse plus précise devra être entreprise afin de pouvoir s'assurer que ces flux ne sont pas simplement dus à la présence d'une pollution au sein du liquide pur pouvant provoquer des gradients locaux.

4.5 Conclusion

On a montré, dans ce chapitre, que l'évaporation de gouttes très minces de liquides simples mouillants est assez bien décrite par une théorie semi-empirique où les flux hydrodynamiques sont négligés et le taux d'évaporation en bord de goutte "régularisé" par une forme "ad'hoc".

L'étude des alcanes nous a permis de valider de manière indirecte la forme du taux d'évaporation pris par Deegan en nous intéressant à la relation qui en résulte entre les exposants x et y . Il est important de ne pas oublier que la forme de ce taux est implicitement liée au fait que le processus d'évaporation est stationnaire et contrôlé par la diffusion.

Cependant, l'hypothèse d'une loi de puissance pour l'angle de contact reste de validité réduite car on constate toujours une décroissance plus rapide de cet angle en fin de vie.

⁷L'hexène est un dérivé de l'hexane comportant une double liaison sur la chaîne principale. Sa formule brute est C_6H_{12} .

Dans le prochain chapitre, on va donc s'intéresser de plus près à l'évolution de cet angle de contact du point de vue théorique mais également à l'hypothèse de stationnarité pendant la phase de rétraction. En effet, dans le cas de l'eau, la présence d'une instabilité à la ligne de contact et la forte sensibilité de l'angle de contact vis-à-vis des mouvements de convection dans l'atmosphère méritent une discussion plus spécifique.

Chapitre 5

Discussion

Sommaire

5.1	Introduction	101
5.2	Analyse théorique.	102
5.2.1	Introduction	102
5.2.2	Mise en équation	103
5.2.3	Régularisation (A. Boudaoud et M. Ben Amar)	105
5.2.4	Conditions initiales : comparaison avec les expériences	107
5.2.5	Résultats numériques et commentaires	108
5.3	Rôle des gradients et conclusion	110
5.3.1	Observations expérimentales	110
5.3.2	Distribution thermique dans une goutte en évaporation	111
5.3.3	Conséquences sur la dynamique	113

5.1 Introduction

Commençons tout d'abord par rappeler les différents résultats (voir TAB.5.1) obtenus dans les études expérimentales que nous avons menées avec les alcanes et l'eau. Les exposants y et x caractérisant respectivement la dépendance temporelle du rayon et de l'angle vérifient une loi simple :

$$2y + x = 1 \tag{5.1}$$

Cette loi, qui s'explique naturellement par la forme du taux d'évaporation choisi et en supposant que les gouttes sont des calottes sphériques, est extrêmement stable. D'autant plus que les profils expérimentaux de gouttes sont bien des calottes sphériques.

	y	y_{fin}	x	x_{fin}	θ_0 (mrad) à $R_0 \approx 3\text{mm}$	$\lambda_{inst}(\mu\text{m})$
Hexane	0.48	0.48	+0.04	~ 0.5	~ 35	—
Heptane	0.47	0.47	+0.06	~ 0.5	~ 22	45
Octane	0.46	0.46	+0.08	~ 0.5	~ 15	—
Nonane	0.44	0.44	+0.12	~ 0.5	~ 11	—
Eau	0.58 – 0.72	$\lesssim 0.5$	~ -0.2	—	~ 42	30

TAB. 5.1: Résumé des résultats expérimentaux obtenus pour les différents alcanes utilisés et pour l'eau.

Nous avons présenté au chapitre 2 une analyse semi-empirique pouvant rendre compte des résultats expérimentaux concernant la variation temporelle du rayon dans le cas des liquides simples.

Cette analyse est cependant incomplète. Tout d'abord, on régularise le taux d'évaporation par une fonction mathématique dont le sens physique n'est pas avéré.

D'autre part, les exposants y attendus sont toujours inférieurs à 0.5 alors que les exposants obtenus dans le cas de l'eau sont de l'ordre de 0.6.

Enfin, cette théorie ne nous donne aucune information sur la variation de l'angle de contact (si ce n'est la relation $2y + x = 1$). Variation qui apparaît bien plus compliquée que celle du rayon.

On propose donc dans ce chapitre, différentes approches physiques de ces problèmes.

On présentera notamment une régularisation du taux d'évaporation avec des arguments décrivant explicitement la partie microscopique de la goutte au voisinage de la ligne de contact.

Cette approche inclut les effets hydrodynamiques, et prend en compte les propriétés spécifiques des film minces par l'intermédiaire de la pression de disjonction.

5.2 Analyse théorique.

5.2.1 Introduction

En référence aux différentes études sur les aérosols, notamment les expériences menées par Houghton (voir §(1.1.1)), nous avons adimensionné dans un premier temps nos courbes expérimentales par R_0 pour les rayons et par R_0^2/j_0 pour les temps.

L'adimensionnement des équations théoriques a ensuite été repris de façon plus rigoureuse en collaboration avec A. Boudaoud et M. Ben Amar. Les paragraphes qui suivent s'inspirent d'un article commun [77] où un modèle pour la régularisation des différents termes est proposé.

5.2.2 Mise en équation

Équation de conservation de la masse

Reprenons l'équation de conservation de la masse sous sa forme générale :

$$\frac{\partial h}{\partial t}(r, t) + \nabla(h(r, t)U(r)) = -J(r, R, t) \quad (5.2)$$

où on rappelle que $U(r)$ est la vitesse locale moyennée sur l'épaisseur, $h(r, t)U(r)$ représente les flux hydrodynamiques et $J(r, R, t)$ est le taux d'évaporation.

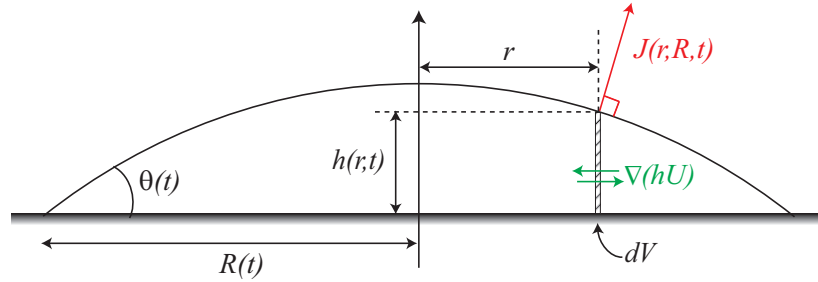


FIG. 5.1: Divers paramètres caractérisant une goutte en évaporation.

Les flux hydrodynamiques s'écrivent (voir §2.2.2) :

$$hU = \frac{h^3}{3\eta} [\nabla(\gamma\Delta h - \rho gh + \Pi(h))] + \frac{h}{2\eta} \nabla\gamma \quad (5.3)$$

En injectant cette dernière équation dans celle de la conservation de la masse, avec le taux d'évaporation $J(r, R, t)$ défini par Deegan, on a l'équation générale suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \left(\frac{h^3}{3\eta} [\nabla(\gamma\Delta h - \rho gh + \Pi(h))] + \frac{h}{2\eta} \nabla\gamma \right) = - \frac{j_0}{R\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2}} \quad (5.4)$$

Considérons le cas où les gradients de tension de surface sont négligeables. L'équation précédente devient :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\gamma}{3\eta} \nabla \left(h^3 \left[\nabla \left(\Delta h - \frac{h}{\kappa^2} + \frac{\Pi(h)}{\gamma} \right) \right] \right) = - \frac{j_0}{R\sqrt{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2}} \quad (5.5)$$

Plaçons-nous, ensuite, dans le cas d'interaction de van der Waals, la pression de disjonction est alors définie par :

$$\Pi(h) = \frac{H}{6\pi h^3} \quad (5.6)$$

où on rappelle que H est la constante de Hamaker.

Si on reprend l'adimensionnement avec le rayon maximal pour les longueurs, l'angle correspondant θ_0 pour les angles ainsi que l'épaisseur et le temps caractéristique qui en découlent :

$$\tilde{R} = \frac{R}{R_0} \quad \tilde{\theta} = \frac{\theta}{\theta_0} \quad \tilde{h} = \frac{h}{R_0\theta_0} \quad \tilde{t} = \frac{j_0 t}{R_0^2\theta_0} \quad (5.7)$$

on obtient une équation adimensionnée faisant apparaître trois quantités sans dimension dépendant des paramètres R_0 et θ_0 :

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \frac{1}{\mathbf{Ca}} \tilde{\nabla} \left(\tilde{h}^3 \tilde{\nabla} \left(\tilde{\Delta} \tilde{h} - \mathbf{Bo} \cdot \tilde{h} + \frac{\mathbf{A}}{\tilde{h}^3} \right) \right) = - \frac{1}{\tilde{R} \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{r}}{\tilde{R}} \right)^2}} \quad (5.8)$$

L'influence de la gravité est décrite par l'équivalent du nombre de Bond où l'on voit apparaître la longueur capillaire κ^{-1} au carré :

$$\mathbf{Bo} = \frac{R_0^2}{\kappa^{-2}} \quad (5.9)$$

Une seconde quantité sans dimension décrit les interactions de Van der Waals et fait intervenir une longueur moléculaire $a = \sqrt{H/6\pi\gamma}$:

$$\mathbf{A} = \frac{a^2}{R_0^2 \theta_0^4} \quad (5.10)$$

et une dernière assimilée à un nombre capillaire où η est la viscosité dynamique du liquide :

$$\mathbf{Ca} = \frac{3\eta j_0}{\gamma R_0 \theta_0^4} \quad (5.11)$$

On regroupe dans le tableau suivant les valeurs de ces différentes quantités sans dimension pour les liquides utilisés :

	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Eau
Bo	3.15	2.95	2.85	2.62	1.21
$10^{10} \cdot \mathbf{A}$	21.5	122	535	1660	1.97
Ca	0.04	0.14	0.16	0.2	$8.7 \cdot 10^{-4}$

TAB. 5.2: Résumé des valeurs des quantités sans dimension pour les différents alcanes utilisés et pour l'eau calculées avec les valeurs des tableaux 3.1, 3.2 et 5.1. $R_0 = 3\text{mm}$.

Variation du volume d'une calotte sphérique

Si on considère toujours que les profils de gouttes sont bien des calottes sphériques, alors le volume de la goutte est défini par :

$$V = \frac{\pi}{4} R^3(t) \theta(t) \quad (5.12)$$

On a également montré que la variation du volume d'une goutte en évaporation est proportionnelle au rayon de celle-ci et est défini par :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_0 R(t) \quad (5.13)$$

En dérivant l'équation (5.12) par rapport au temps, on a :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{4} \left[3R(t)^2 \theta(t) \frac{dR}{dt} + R(t)^3 \frac{d\theta}{dt} \right] \quad (5.14)$$

En identifiant les équations (5.13) et (5.14), on obtient :

$$3R(t)\theta(t) \frac{dR}{dt} + R(t)^2 \frac{d\theta}{dt} = -8j_0 \quad (5.15)$$

En utilisant les variables sans dimensions \tilde{R} , $\tilde{\theta}$ et \tilde{t} , on peut réécrire cette dernière équation sous la forme :

$$3\tilde{R}\tilde{\theta} \frac{d\tilde{R}}{d\tilde{t}} + \tilde{R}^2 \frac{d\tilde{\theta}}{d\tilde{t}} = -8 \quad (5.16)$$

5.2.3 Régularisation (A. Boudaoud et M. Ben Amar)

Afin de discuter de la dynamique de la ligne de contact, on doit reconsidérer la forme du taux d'évaporation en bord de goutte à l'échelle microscopique. À cette échelle, le taux d'évaporation doit être fini. Les conditions aux limites à l'interface liquide-gaz dans le cas de l'évaporation d'un film ont été discutées par Sultan *et al.*[86].

Un choix possible pour régulariser la divergence du taux d'évaporation est de considérer qu'il dépend de l'épaisseur du film et doit tendre vers zéro avec lui. Le taux d'évaporation devrait donc saturer à partir d'une certaine distance l du bord de la goutte, où, le film étant mince, la pression de disjonction joue un rôle prépondérant (voir Annexe D).

En définissant $x = R - r$ la distance au bord (adimensionnée) avec x positif, on peut réécrire l'équation (5.8) en se plaçant au niveau de la ligne de contact :

$$\frac{dR}{dt} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{\mathbf{Ca}} \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} h + \frac{\mathbf{A}}{h^3} \right) \right) = - \frac{1}{R \sqrt{1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2}} \quad (5.17)$$

Le taux d'évaporation $J(r, R)$ défini par Deegan peut également s'écrire :

$$J(r, R) = \frac{1}{\sqrt{R^2 - r^2}} \quad (5.18)$$

Près de la ligne de contact, $r \approx R$ et par définition $(R - r) = x$, d'où :

$$J(r, R) \approx \frac{1}{\sqrt{2Rx}} \quad (5.19)$$

L'équation (5.8) s'écrit alors en bord de goutte :

$$\frac{dR}{dt} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{\mathbf{Ca}} \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} h + \frac{\mathbf{A}}{h^3} \right) \right) = - \frac{1}{\sqrt{2Rx}} \quad (5.20)$$

Si on recherche tout d'abord des profils dont la forme est une loi de puissance près du bord, il apparaît que les termes qui divergent le plus rapidement sont ceux issus des forces capillaires et des

forces de van der Waals, les termes d'advection et d'évaporation y sont négligeables. Le profil en bord de goutte est donc régi par l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} h + \frac{\mathbf{A}}{h^3} = 0 \quad (5.21)$$

Une solution simple apparente de cette équation est :

$$h(x) = \mathbf{A}^{1/4} \sqrt{2x} \quad (5.22)$$

Le profil en bord de goutte se raccorde donc au niveau de la ligne de contact avec un angle de 90° avec le substrat. Ce résultat est similaire à celui obtenu par de Gennes et Hervet [23] dans l'étude du profil au bord d'un film précurseur en situation de mouillage total.

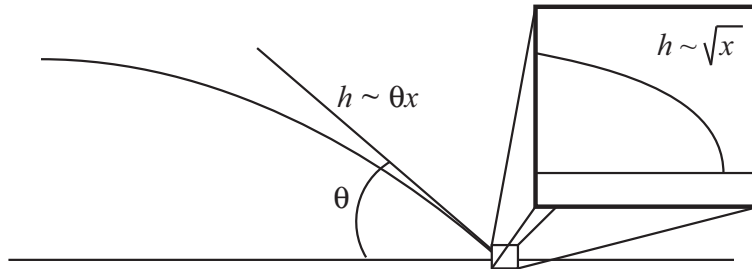


FIG. 5.2: Schéma d'une goutte avec en encart, le profil de celle-ci à la ligne de contact régi par les forces de capillarité et de van der Waals.

Le raccordement avec la goutte macroscopique, dont le profil est approximativement $h(x) \approx \theta x$, s'effectue donc à une distance l définie par l'égalité suivante :

$$\left(\mathbf{A}^{1/4} \sqrt{2x} \right)_{x=l} = (\theta x)_{x=l} \quad (5.23)$$

soit, dans ce cas, une distance l définie par :

$$l = \frac{2\mathbf{A}^{1/2}}{\theta^2} \propto \frac{a}{\theta^2} \quad (5.24)$$

On peut donc réécrire l'équation (5.20) à cette distance $l \ll R$:

$$\theta \frac{dR}{dt} - \frac{1}{\mathbf{Ca}} \theta^4 = -\frac{1}{\sqrt{2Rl}} \quad (5.25)$$

et en l'explicitant à l'aide de l'équation (5.24) :

$$\frac{dR}{dt} - \frac{1}{\mathbf{Ca}} \theta^3 = -\frac{1}{2\mathbf{A}^{1/4} \sqrt{R}} \quad (5.26)$$

Cette équation est obtenue en faisant une approximation de type Tanner, approximation que l'on retrouve dans l'article de de Gennes intitulé "Wetting : statics and dynamics" [21]. On peut donc dire que cette dernière équation est une généralisation de la loi de Tanner dans le cas de liquides volatils.

5.2.4 Conditions initiales : comparaison avec les expériences

Pour résoudre le problème, nous avons besoin de conditions initiales précises :

- La première porte sur la vitesse en début de rétraction. Un choix commode est de prendre comme instant initial celui où la vitesse de la ligne de contact est nulle. Ceci est commode du point de vue expérimental puisqu'un des paramètres aisément mesurables est la valeur maximale R_0 que prend le rayon, soit :

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{(t=0)} = 0 \quad (5.27)$$

- La deuxième condition porte sur l'angle à l'instant initial. On considère que cet angle vaut sa valeur θ_0 au rayon maximal, soit :

$$(\theta)_{t=0} = 1 \quad (5.28)$$

On a donc d'après la relation (5.25), à l'instant initial :

$$\mathbf{Ca} = 2\mathbf{A}^{1/4} \quad (5.29)$$

Si on développe cette équation à l'aide des expressions (5.10) et (5.11), on obtient une relation entre θ_0 et R_0 :

$$\theta_0^3 = \frac{3\eta j_0}{2\gamma} a^{-1/2} \frac{1}{\sqrt{R_0}} \quad (5.30)$$

soit :

$$\theta_0 \propto R_0^{-1/6} \quad (5.31)$$

Il n'y a pas de paramètre ajustable dans l'équation (5.30) et par conséquent, on peut calculer la valeur théorique θ_{0th} et la comparer aux valeurs expérimentales.

	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Eau
θ_{0th} (rad)	0.050	0.041	0.026	0.018	0.022
θ_{0exp} (rad)	0.035	0.022	0.015	0.011	0.041

TAB. 5.3: Calcul du θ_{0th} à partir de l'équation (5.30) et rappel des valeurs θ_{0exp} pour les différents alcanes utilisés et pour l'eau avec les valeurs des tableaux 3.1, 3.2. $R_0 = 3\text{mm}$.

Les ordres de grandeurs pour les valeurs de l'angle de contact sont correctes pour les alcanes mais la dépendance de l'angle avec le rayon est différente de celle obtenue expérimentalement ($\theta_{0exp} \propto R_0^{-0.45}$). On pouvait s'y attendre puisque la régularisation a été faite en utilisant une procédure simplifiée. Cependant, le simple fait d'être capable de trouver une relation entre le rayon maximal et l'angle correspondant est déjà un pas significatif vers la description complète du problème de l'évaporation.

La valeur de l'angle théorique dans le cas de l'eau correspondant à celle expérimentale impliquerait une valeur anormalement faible de la longueur moléculaire de l'ordre de $a \approx 0.26\text{\AA}$. De telles valeurs sont physiquement peu plausibles.

5.2.5 Résultats numériques et commentaires

Le système à résoudre est donc :

$$\begin{cases} \frac{dR}{dt} - \frac{1}{\mathbf{Ca}}\theta^3 = -\frac{1}{\mathbf{Ca}\sqrt{R}} \\ 3R\theta\frac{dR}{dt} + R^2\frac{d\theta}{dt} = -8 \end{cases}$$

où l'unique paramètre variable est la quantité \mathbf{Ca} , l'équation (5.29) ayant été utilisée pour éliminer \mathbf{A} et assurer la prise en compte correcte des conditions initiales. Il en résulte au passage que H ou encore a ($= \sqrt{H/6\pi\gamma}$) est à présent déterminé par l'équation (5.30).

Du point de vue numérique, un problème intervient dans la définition du temps de disparition t_0 . En effet, puisque le rayon tend vers 0, l'équation (5.25) n'est plus valable en toute fin de vie c'est-à-dire lorsque $l \approx R$.

On a choisi de définir ce temps comme étant l'extrapolation du meilleur ajustement par des lois de puissance des courbes numériques représentant le rayon en fonction du temps. On utilise ensuite cette valeur de t_0 pour représenter les courbes de l'angle¹.

On regroupe dans les figures ((5.3) et (5.4)), les courbes obtenues numériquement pour différentes valeurs de \mathbf{Ca} ainsi que les valeurs de y et x qui en découlent dans le tableau (5.4).

\mathbf{Ca}	y	x	$2y + x$
0	6/11	-1/11	1
10^{-4}	0.545	-0.09	1
10^{-3}	0.543	-0.09	1
10^{-2}	0.54	-0.09	0.99
0.05	0.525	-0.07	0.98
0.1	0.506	-0.04	0.97
0.15	0.470	+0.07	1.01
0.2	0.458	+0.33	1.25

TAB. 5.4: Valeurs des exposants y et x obtenus numériquement pour différentes valeurs de la quantité \mathbf{Ca} . On note également la relation $2y + x = 1$ qui est bien vérifiée sauf pour $\mathbf{Ca} = 0.2$.

¹On a, bien sûr, vérifié que cette méthode ne provoquait pas des erreurs dans les représentations log-log. Notamment dans la divergence de l'angle de contact en fin de vie.

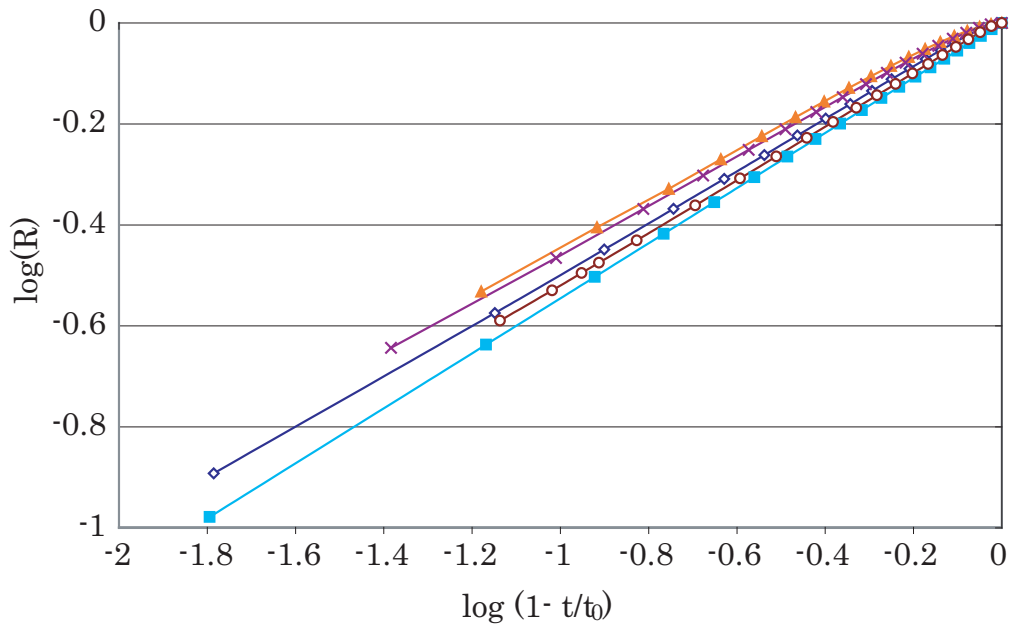


FIG. 5.3: Représentation du logarithme du rayon adimensionné en fonction du logarithme de l'intervalle de temps avant disparition également adimensionné.

■ : $Ca = 0.001$; ○ : $Ca = 0.05$; ◇ : $Ca = 0.1$; × : $Ca = 0.15$; ▲ : $Ca = 0.2$;

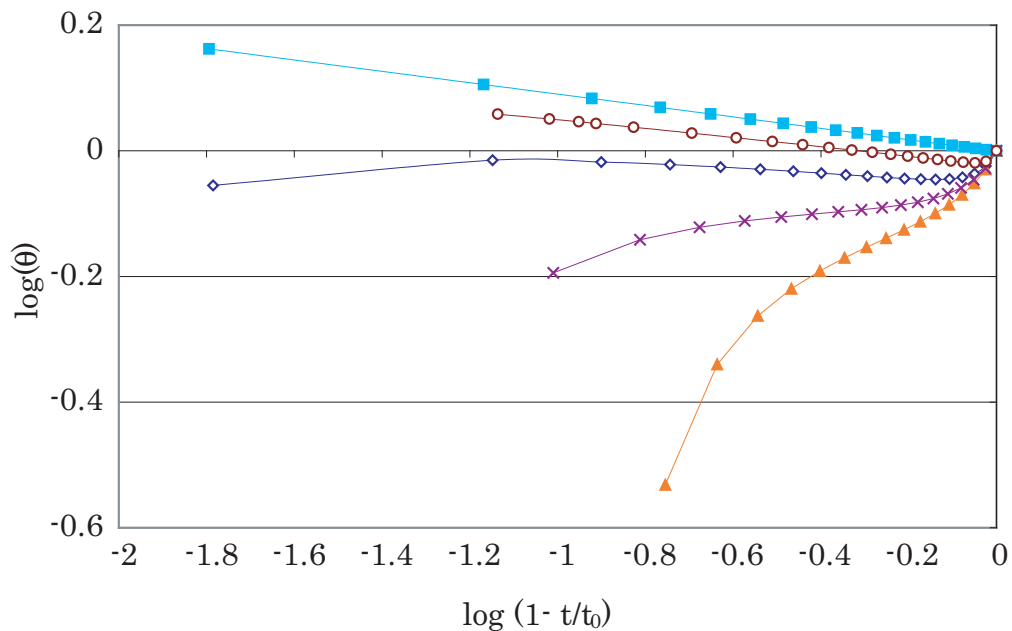


FIG. 5.4: Représentation du logarithme de l'angle de contact adimensionné en fonction du logarithme de l'intervalle de temps avant disparition également adimensionné.

■ : $Ca = 0.001$; ○ : $Ca = 0.05$; ◇ : $Ca = 0.1$; × : $Ca = 0.15$; ▲ : $Ca = 0.2$;

On constate que y est inférieur à 0.5 dans le domaine où le paramètre \mathbf{Ca} est de l'ordre de celui obtenu avec les valeurs expérimentales des alcanes (voir TAB.5.2).

Cependant, les exposants y et x sont extrêmement sensibles à ce paramètre et on obtient au-dessus de $\mathbf{Ca} \approx 0.18$, une divergence de l'angle de contact qui ne vérifie plus la relation $2y + x = 1$. Cette divergence est principalement due au fait que le calcul n'est valable que si $l \ll R$. Or, l est inversement proportionnel au carré de l'angle qui ne cesse de diminuer. En fin de vie, l devient donc de l'ordre du rayon de la goutte et le calcul perd sa validité.

Dans le cas de l'eau, la valeur expérimentale de ce paramètre \mathbf{Ca} est beaucoup plus faible que dans le cas des alcanes.

Ceci est la conséquence de l'angle de contact expérimental θ_0 élevé et de la tension de surface très supérieure à celles des alcanes. Les exposants y et x numériques qui en résultent sont respectivement 0.54 et -0.09.

On a donc, pour la première fois, un modèle qui rend compte d'exposants y supérieur à 0.5 en conservant la loi $2y + x = 1$. Il faut cependant être prudent dans la comparaison de ce modèle avec les résultats expérimentaux obtenus pour l'eau car ce modèle est basé sur une forme de pression de disjonction dont on sait qu'elle n'est pas uniquement contrôlée par des interactions de van der Waals (l'eau étant un liquide fortement associé).

De plus, et les deux points sont peut être liés, la valeur de la longueur moléculaire permettant d'ajuster les courbes (comme la constante de Hamaker "ad hoc" $H = 6\pi\gamma a^2$) est trop faible.

5.3 Rôle des gradients et conclusion

5.3.1 Observations expérimentales

A ce stade, il reste un dernier point à explorer. Il s'agit de la présence de gradients thermiques pendant la reculée. Gradients dont on a supposé qu'ils étaient négligeables pendant toute la phase de rétraction et ne jouaient pas sur la valeur expérimentale de R_0 . L'absence de gradient pendant la reculée est probable dans le cas des alcanes puisqu'aucun signe visible n'apparaît pendant la phase de rétraction.

Cependant, dans le cas de l'hexane, nous avons mentionné précédemment le fait qu'en tout début de rétraction, l'exposant était légèrement supérieur à 0.5.

Si l'on s'intéresse à la phase d'avancée de la goutte, l'instabilité observée au bord du préfilm est le signe de la présence d'un gradient thermique. Dans le cas de l'hexane, on peut supposer que la phase de fluctuation est suffisamment courte pour permettre au gradient de perdurer quelques instants pendant la rétraction.

Dans le cas de l'eau, il semble bien que, peut être pour des raisons d'instabilité de la phase vapeur, le problème soit plus complexe. On observe en effet une instabilité à la ligne de contact pendant la phase de rétraction. Plus précisément, cette instabilité est observable tant que l'exposant y est supérieur à 0.5.

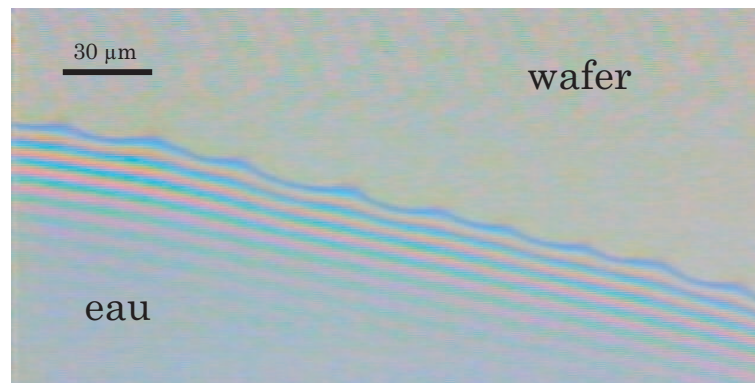


FIG. 5.5: Observation de l'instabilité avec un objectif de fort grossissement (x40). La longueur d'onde est d'environ $30\mu\text{m}$.

Elle suggère évidemment la présence d'un gradient localisé en bord de goutte et remet également en cause l'hypothèse de stationnarité que nous avons fait depuis le début.

5.3.2 Distribution thermique dans une goutte en évaporation

De nombreuses équipes à travers le monde, essayent à l'heure actuelle de résoudre le problème de l'évaporation de gouttes en considérant les distributions thermiques dans la goutte et dans la phase gazeuse autant du point de vue expérimental [3, 11, 33, 74, 55] que théorique [32, 80, 50, 49, 47, 85].

Cependant, toutes les études thermiques menées jusqu'alors ont été réalisées en situation de mouillage partiel souvent avec un substrat chauffé [10, 36, 76, 91] et avec des angles supérieurs à 10° . La distribution de température n'est donc pas connue dans une goutte en situation de mouillage total où à la fois la ligne de contact est mobile et les angles observés sont inférieurs au degré.

On peut néanmoins calculer quelques quantités pour avoir une idée des ordres de grandeur des gradients auxquels on pourrait s'attendre dans une telle situation [78].

Les épaisseurs maximales observées pour les gouttes pendant la phase de rétraction ne dépassent jamais $50\mu\text{m}$ et les coefficients de diffusion thermique des liquides sont typiquement de $10^{-7}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (voir TAB.3.1 et TAB.3.2).

En définissant un temps caractéristique τ_{th} de diffusion thermique par :

$$\tau_{th} = \frac{h^2}{D_{th}} \quad (5.32)$$

on obtient des temps de l'ordre quelques dizaines de milliseconde ($\tau_{th} = 0.025s$ pour $h = 50\mu m$ et $D_{th} = 10^{-7}m^2.s^{-1}$) suggérant que la distribution de température est contrôlée par la diffusion et est stationnaire durant la phase de rétraction.

Cependant, si on considère maintenant la phase d'avancée de la goutte (pendant l'étalement), la conclusion n'est pas aussi directe. Les expériences sur les alcanes (voir Fig.(4.7)) où une instabilité sur le film précurseur est visible à l'étalement soulignent la présence d'un gradient de tension de surface dirigé vers l'extérieur. Comme la tension de surface décroît lorsque la température augmente, cela signifie que le bord de goutte est plus froid que le centre comme illustré sur la figure suivante, et notamment il n'est pas à la température du substrat (ce qui devrait être le cas si on était en situation stationnaire).

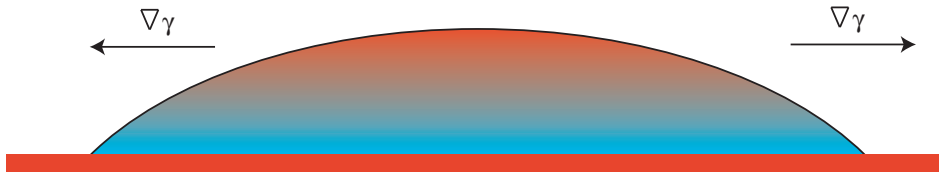


FIG. 5.6: Illustration d'une goutte en présence d'un gradient thermique conduisant à un gradient de tension de surface. La goutte étant plus froide au bord qu'au centre, le gradient est dirigé vers l'extérieur.

En regardant un peu plus tard dans l'expérience, durant la phase de fluctuation, on peut observer que le rayon de la goutte reste à une valeur maximale avant de diminuer. Pendant cette phase, l'angle continue de décroître (ce qui signifie que la goutte s'amincit) et le préfilm visible à l'étalement disparaît (ce qui signifie que les gradients s'atténuent.).

Ces observations de la phase de fluctuation suggèrent que la distribution de température devient probablement stationnaire dès le début de la rétraction (excepté pour l'hexane), distribution contrôlée par diffusion thermique, obéissant donc à la relation :

$$\Delta T = 0 \quad (5.33)$$

Comme les gouttes sont très minces, cette équation peut se simplifier pour ne dépendre que de l'axe vertical :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = 0 \quad (5.34)$$

Cela signifie que la température varie linéairement avec l'épaisseur de la goutte. À sa base, la température est égale à T_0 celle du substrat et décroît avec l'épaisseur dans le liquide comme illustré sur la figure suivante.

Plus précisément, la température obéit à la relation suivante [86, 63] :

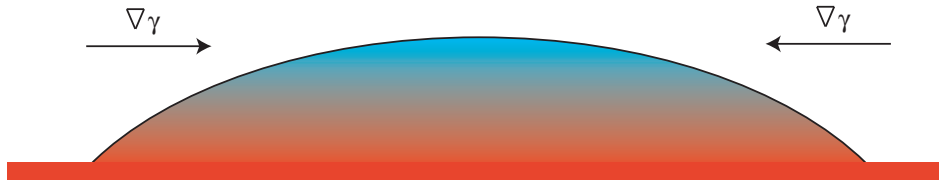


FIG. 5.7: Illustration d'une goutte en présence d'un gradient thermique conduisant à un gradient de tension de surface. La goutte étant plus chaude au bord qu'au centre, le gradient est dirigé vers l'intérieur.

$$T(h) = T_0 \left[1 - \frac{LJ(h)}{T_0 k} h \right] \quad (5.35)$$

où L est la chaleur latente, k la conductivité thermique.

On a donc un gradient de tension de surface orienté maintenant vers l'intérieur.

5.3.3 Conséquences sur la dynamique

- On peut faire un premier commentaire sur les valeurs expérimentales de R_0 prises à la fin de la phase d'étalement où l'on vient de dire qu'un gradient de tension de surface dirigé vers l'extérieur était présent.

Dans notre situation, le rayon croît plus vite que si le processus était purement isotherme. Par conséquent, le taux d'évaporation, qui est proportionnel au rayon, croît également. Le bilan sur R_0 n'est pas évident. Par conséquent, les valeurs expérimentales de R_0 et θ_0 ne sont peut être pas les paramètres pertinents pour la comparaison avec l'analyse théorique précédente qui néglige les gradients. Notamment, le désaccord entre la relation expérimentale $\theta_0 \propto R_0^{-0.45}$ et le modèle n'est peut être pas significatif.

- Deuxièmement, pendant la phase de rétraction et si on suppose vraie l'équation (5.35), on doit tenir compte du couplage entre la température locale et la forme du taux d'évaporation [86]. D'autre part, la contribution de la vitesse de "Marangoni" $((h/2\eta)\nabla\gamma)$ n'est plus négligeable et doit intervenir dans la dynamique de la goutte.

Cependant, dans notre étude (où les gouttes sont très minces), le second membre des crochets de l'équation (5.35) est très inférieur à 1 (de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ pour une goutte d'eau de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ pour l'hexane de même épaisseur).

On ne devrait donc pas observer les effets de tels gradients thermiques, au moins si l'hypothèse de stationnarité est vraie pendant la rétraction.

Conclusion

Notre compréhension du problème a donc bien progressé au cours de cette thèse.

La réalisation des premières expériences sur les alcanes nous a d'abord permis de construire les bases empiriques d'une théorie, où les flux hydrodynamiques sont négligés et de confirmer la validité de l'analogie électrostatique.

Par la suite, la qualité de nos mesures a permis d'étayer une seconde théorie plus complète (et plus physique) prenant cette fois en compte les flux hydrodynamiques. Cette théorie est le fruit d'une collaboration étroite avec le groupe de Martine Ben Amar du Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS.

Elle décrit bien les résultats expérimentaux obtenus avec les alcanes autant pour la dynamique de rétraction du rayon que pour la dynamique de rétraction de l'angle de contact, cette dernière étant pour la première fois abordée au niveau théorique.

Il est remarquable que la dynamique de l'angle de contact, qui apparaissait compliquée après l'analyse des courbes expérimentales des alcanes, se retrouve décrite par ce modèle (voir figure(5.8)).

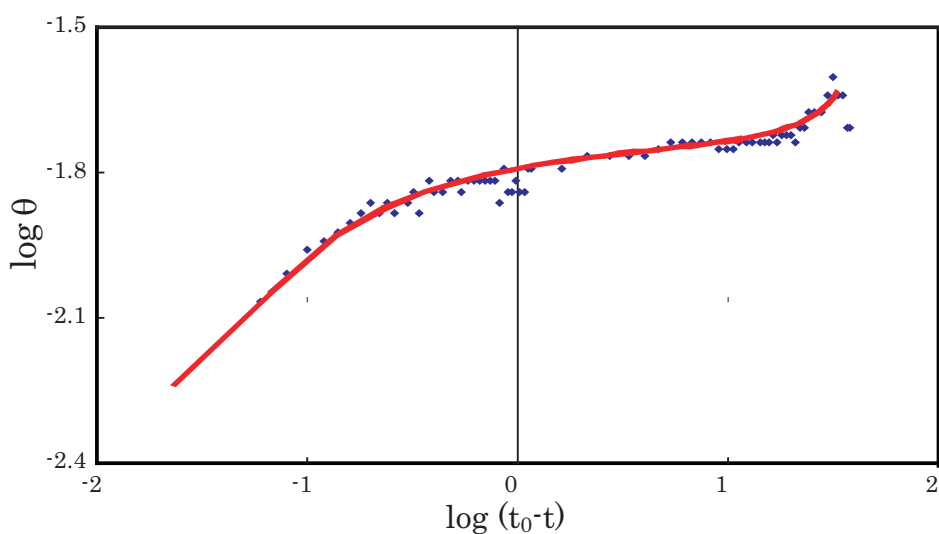


FIG. 5.8: Superposition du modèle (en trait plein) non adimensionné et d'une expérience pour une goutte d'heptane ($C=0.13$).

Notons également que le modèle est capable de prévoir des exposants supérieur à 0.5.

Dans le cas de l'eau, le modèle est formellement correct, mais les paramètres ajustés ne sont pas très plausibles. On pourrait éventuellement prendre en compte une pression de disjonction plus compliquée faisant intervenir le fait que l'eau est un liquide associé.

À ce jour, l'expression exacte de la pression de disjonction de l'eau est encore à l'étude et surtout, elle dépend critiqueusement de l'état de surface du substrat. On voit bien que dans ces conditions, introduire une pression de disjonction "ad hoc" résoudrait le problème, sans que l'on soit assuré du bien fondé d'une telle démarche. Il faut noter également que la surface libre de l'eau apparaît comme pathologique dans de nombreuses expériences n'impliquant pas de substrat [35, 65, 73, 92, 93].

Dans ces conditions, il n'est pas urgent de rendre compte à tout prix de nos expériences à l'aide d'une pression de disjonction ad hoc.

Le problème reste donc ouvert !...

Deuxième partie

Étalement de cristaux liquides nématiques

Introduction

Pendant la dernière année de ma thèse, je me suis intéressé à un tout autre problème : il s'agit de l'étalement de gouttes de cristaux liquides en phase nématique.

L'étude que j'ai menée, même s'il s'agit toujours de mouillage total, est assez différente de la précédente.

Tout d'abord, les liquides que nous étudions ne sont pas volatils. L'étude réalisée est donc concentrée sur la phase d'étalement du liquide (unique phase existante).

Les cristaux liquides possèdent une histoire importante autant dans la vie du laboratoire auquel j'appartiens qu'au niveau national et international.

Mes prédécesseurs au sein du groupe d'Anne-Marie Cazabat ont étudié de nombreuses propriétés microscopiques et macroscopiques de l'étalement de cristaux liquides. Notamment, Marie-Pierre Valignat et Francois Vandenbrouck ont observé furtivement un phénomène d'instabilité de ligne de contact lors de l'étalement d'une goutte en phase nématique loin de la transition nématique-isotrope (notée N/I) et en présence d'un taux d'humidité élevé.

C'est à partir de cette unique observation que l'étude décrite dans cette partie a été développée.

On commencera par un bref descriptif des cristaux liquides en introduisant les paramètres utiles à la compréhension du sujet.

Dans un deuxième temps, les premiers résultats expérimentaux obtenus seront présentés dans le cadre d'un article récemment accepté dans le journal "Langmuir". On constate notamment, outre la présence d'instabilités, une relation angle/vitesse bien différente de la loi $\theta \propto V^{1/3}$ caractéristique des liquides usuels.

Quelques pistes y sont également présentées que nous explorons en collaboration avec Michel Voué de l'Université de Mons-Hainaut en Belgique.

Chapitre 6

Présentation succincte des cristaux liquides

Sommaire

6.1	Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?	121
6.2	Qu'est-ce qu'une phase nématique ?	122
6.2.1	Ordre orientationnel	122
6.2.2	Directeur et paramètre d'ordre	122
6.2.3	Biréfringence optique	123
6.3	Cristaux liquides utilisés : 5CB	123
6.3.1	Caractéristiques générales	123
6.3.2	Comportement aux interfaces : Ancrages	125

6.1 Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?

Les cristaux liquides ont la particularité de présenter des phases intermédiaires entre la phase solide cristalline tridimensionnelle, parfaitement ordonnée, et la phase liquide isotrope, où aucun ordre à longue portée n'existe.

Ces phases, appelées états mésomorphes, ont pour origine le caractère anisotrope des molécules qui les composent et sont telles qu'au moins une symétrie est brisée par rapport à la phase isotrope. De ce fait, il existe une richesse immense de phases, que Georges Friedel, le premier, commença à distinguer en 1922 [37].

Ces phases font encore l'objet d'une classification récente [24, 72] mais l'on ne s'intéressera qu'à l'une d'entre elles : la phase nématique.

6.2 Qu'est-ce qu'une phase nématique ?

6.2.1 Ordre orientationnel

Dans la phase nématique, les molécules tendent à s'orienter parallèlement les unes aux autres sur des longues distances mais conservent leur degré de liberté de translation dans les trois directions de l'espace : il y a brisure de symétrie d'orientation. Dans les cas courants, le milieu est optiquement uniaxe, l'axe optique étant porté par la direction commune des molécules. Un liquide présentant une phase nématique est dit nématogène.

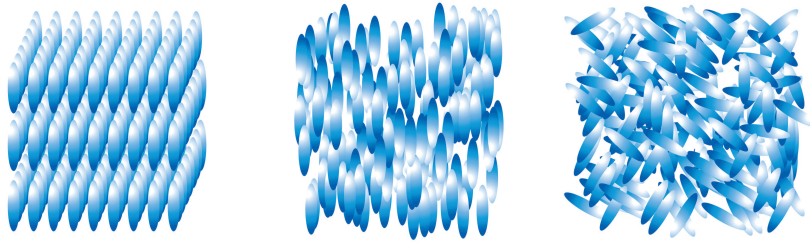


FIG. 6.1: (à gauche) : Phase cristalline parfaitement ordonnée. (au milieu) : Phase nématique uniaxe. (à droite) : phase liquide isotrope.

Puisqu'un ordre orientationnel existe, une approche propre aux liquides, faisant intervenir l'hydrodynamique et la viscosité, ne suffit pas pour décrire ces phases intermédiaires et doit être associée à une approche propre aux solides, faisant intervenir en particulier l'élasticité. Ce comportement de liquide élastique a été décrit en détail par de Gennes depuis les années 70.

6.2.2 Directeur et paramètre d'ordre

Pour décrire une phase nématique uniaxe en volume, deux paramètres sont nécessaires. Le premier donne l'orientation moyenne des molécules dans un volume élémentaire v_e , petit devant la taille du système et grand devant la taille des molécules. Il est appelé directeur et est représenté par un vecteur unitaire \vec{n} . Il est important de noter que les vecteurs \vec{n} et $-\vec{n}$ ne peuvent être distingués, car les molécules sont indifféremment dans un sens ou dans l'autre dans un nématique ordinaire.

Le deuxième paramètre décrit le degré d'alignement des molécules par rapport à ce directeur dans le volume v_e . C'est le paramètre d'ordre quadrupolaire noté S et défini comme suit :

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) d\Omega \quad (6.1)$$

où θ est l'angle entre les molécules et le directeur, comme schématisé sur la figure suivante. $f(\theta)$ est la probabilité de trouver une molécule dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction θ .

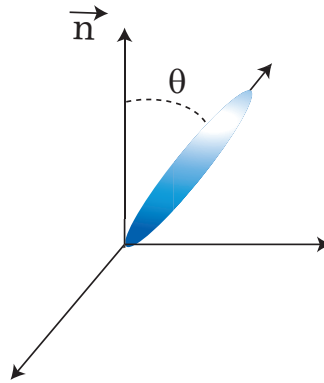


FIG. 6.2: Schéma d'une molécule faisant un angle θ avec le directeur.

Avec cette définition, S peut varier entre $-1/2$ et 1 ; en pratique il varie entre 0 (représentant l'état isotrope) et 1 (représentant un état où toutes les molécules sont parfaitement alignées suivant le directeur).

6.2.3 Biréfringence optique

Un cristal liquide est un milieu anisotrope, ce qui implique que la lumière se propage à des vitesses différentes suivant différentes directions de l'espace.

Une onde polarisée dans le plan perpendiculaire au directeur se propage avec une vitesse $v = c/n_0$ associée à un indice n_0 appelé indice ordinaire. Une onde dont la polarisation est parallèle au directeur se propage avec une vitesse $v = c/n_e$ associée à un indice n_e appelé indice extraordinaire.

La différence de marche entre les rayons ordinaires et extraordinaires entraîne une rotation de la polarisation qui dépend de l'orientation relative du directeur et de la polarisation initiale. L'observation d'un nématique entre polariseur et analyseur croisés permet alors d'avoir des informations sur l'orientation du directeur et ses variations.

6.3 Cristaux liquides utilisés : 5CB

6.3.1 Caractéristiques générales

Famille et composition

Nous avons utilisé pour nos expériences un cristal liquide (le 5CB) appartenant à la famille des n -cyanobiphényles (nCB), n désignant le nombre de carbones de la chaîne alkyle. Cette famille

présente l'avantage d'être très bien caractérisé dans la littérature. Les *n*CB sont des composés assez stables et peuvent donc servir de molécules modèles dans notre étude.

Elles sont composées d'un *tête* polaire $-C \equiv N$ avec un double noyau benzénique rigide et une *queue* alkyle souple, comme représenté sur la figure suivante.



FIG. 6.3: Représentation de la molécule en 2D (à gauche) et en 3D (à droite).

Nous avons concentré notre étude sur le 5CB dont l'appellation exacte est le 4'-pentyl-4-cyanobiphényle. Il possède une phase nématique observable à température ambiante comme l'indique le diagramme suivant.

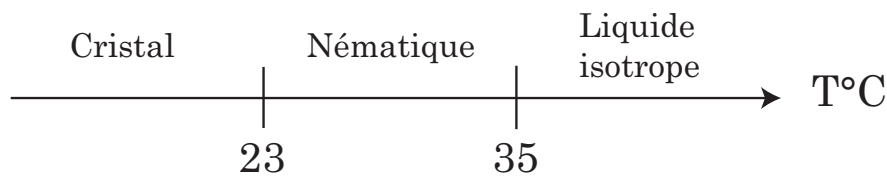


FIG. 6.4: Diagramme représentant les températures de transition de phase C/N et N/I.

Nous utilisons des produits achetés chez Merck Ltd, purs à 99.5%, et nous avons vérifié que la transition en volume apparaissait sur une plage de température étroite ($\pm 0.05^\circ$). Afin d'éviter la dégradation des molécules, le produit est conservé dans un flacon hermétique et ne laissant pas passer la lumière.

Tension de surface

La tension de surface γ du 5CB a été mesurée par Gannon et Faber par la méthode de la lame de Wilhelmy [41]. Ils ont mis en évidence que γ , contrairement aux liquides usuels, augmente avec la température au voisinage de la transition N/I. La valeur de la tension de surface à 35°C est $\gamma = 28.3\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Une discontinuité de $0.4\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ apparaît par ailleurs à la transition N/I. Ils expliquent l'évolution de γ par un paramètre d'ordre plus élevé en surface que dans le volume. Du fait du caractère cristal liquide, la tension de surface qui implique quelques couches moléculaires se trouve liée aux gradients du paramètre d'ordre.

6.3.2 Comportement aux interfaces : Ancrages

Interface Nématique-Air

Beaglehole a montré que l'interface avec l'air promet un ancrage homéotrope [6].

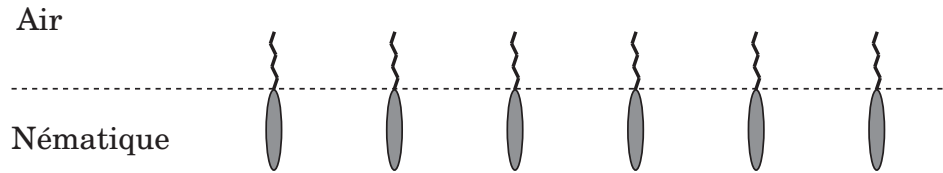


FIG. 6.5: Orientation des molécules à l'interface nématique-air. Les chaînes alkyles se placent vers l'extérieur afin de conserver les têtes polaires dans le liquide.

Les queues alkyles des molécules sont orientées vers l'air et les groupes polaires $-C \equiv N$ évitent ainsi la surface libre. Plusieurs mesures du coefficient d'énergie d'ancrage de Rapini-Papoular associé à l'interface 5CB/air sont reportées dans la littérature et indiquent que cet ancrage est fort.

Proust et al. ont mesuré l'anisotropie de la tension superficielle 5CB/air et Lavrentovich et al. ont mesuré l'énergie d'ancrage W par des méthodes optiques [58]. Ces deux mesures donnent le même ordre de grandeur pour le coefficient d'énergie d'ancrage :

$$W_{5CB/air} = (1 \pm 0.5)10^{-5} \text{ J.m}^{-2}. \quad (6.2)$$

Interface Nématique-Substrat de Silicium oxydé

S. Bardon [5] a montré que l'ancrage sur un substrat de silicium oxydé était tilté. Cet ancrage a été confirmé par une série d'expérience menés par S. Bardon et F. Vandenbrouck [90].

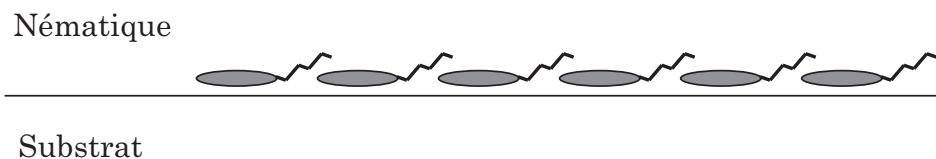


FIG. 6.6: Orientation des molécules à l'interface nématique-substrat. Les chaînes alkyles sont repoussées par le caractère polaire du substrat.

Il est par ailleurs dégénéré, ceci est lié au caractère amorphe de la couche de silice. Des mesures du coefficient W sur ce type de substrat n'ont pas été effectuées mais il est admis que l'ancrage sur les surfaces cristallines est fort du fait des interactions de Van der Waals anisotropes [24, 53]. Par ailleurs, il existe dans la littérature des mesures qui nous permettent d'avoir une estimation de W sur des substrats solides : Yokoyama et al. [94], de même que Faetti et al. [34] ont mesuré par

des méthodes différentes l'énergie d'ancrage associée à une couche de silice SiO évaporée. L'énergie d'ancrage mesurée a pour ordre de grandeur

$$W_{SiO} \approx 10^{-4} - 10^{-5} \text{ J.m}^{-2} \quad (6.3)$$

qui est voisin de celui déterminé pour l'ancrage à l'air.

Résultats de ces ancrages sur le profil du directeur

L'ancrage à l'air et l'ancrage au silicium étant antagonistes, la configuration du directeur dans un film placé entre ces deux milieux est a priori distordue. Il en est de même au sein de gouttes minces en situation de mouillage total.

L'équation du profil entre deux ancrages différents s'écrit [24] :

$$\theta(z) = \theta_1 + \frac{\Delta\theta}{h}z \quad (6.4)$$

où $h \equiv h(r)$ est la distance entre les deux interfaces, θ_1 l'angle d'ancrage à l'interface nématique-substrat et $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$, avec θ_2 , l'angle d'ancrage à l'interface nématique-air (0 si homéotrope).

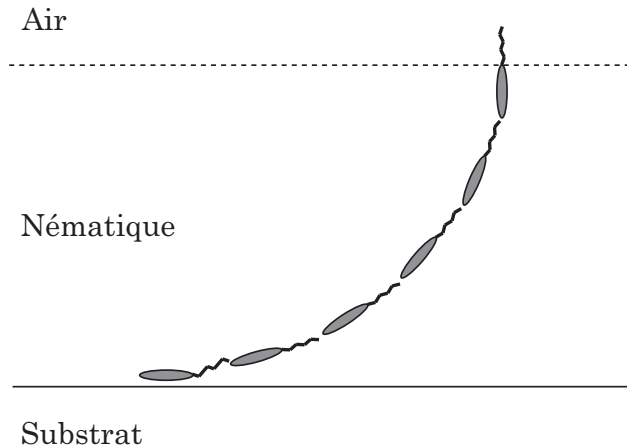


FIG. 6.7: Profil caractéristique tiré de l'équation (6.4) avec des ancrages homéotrope et tilté respectivement à l'interface nématique-air et nématique-substrat.

Pour évaluer l'épaisseur critique en-dessous de laquelle un des deux ancrages impose sa direction, il faudrait soit être capable de déterminer directement un changement de biréfringence en-dessous d'une certaine épaisseur soit connaître explicitement la force des deux ancrages indépendamment.

Il est cependant courant, de supposer que l'ancrage homéotrope à l'interface nématique-air est dominant sur l'ancrage nématique-solide. Pour un film, en deçà d'une certaine épaisseur, les molécules dans le liquide sont donc toutes orientées suivant la normale à l'interface nématique-air.

Chapitre 7

Spontaneous Spreading of Nematic Liquid Crystals

Sommaire

7.1	Abstract	127
7.2	Introduction	128
7.3	Materials and Methods	129
7.4	Experimental results	130
7.5	Analysis of the Data	134
7.5.1	Global Behavior : Summary of the Results.	134
7.5.2	Global Behavior : Tentative Explanations.	137
7.5.3	Instabilities.	139
7.6	Conclusion	142

7.1 Abstract

The spontaneous spreading of macroscopic drops of nematic liquid crystals on hydrophilic substrates has been investigated by interferometric techniques. There is a complex interplay between the elastic energy, due to antagonist anchoring at the interfaces, and the radial flow in the spreading drop. A relevant parameter appears to be the relative humidity of the atmosphere, because it controls the amount of water molecules adsorbed on the substrate and, therefore, the strength of anchoring defects. The spreading laws differ from the ones of simple wetting liquids, and contact line instabilities coupled to short- (anchoring) or large-scale (disclinations) defects of the nematic film are observed.

7.2 Introduction

Driven by industrial demand, the physics of liquid crystals has made great strides toward the understanding of surface effects and anchoring in these systems [8, 18, 24, 53]. The control of switches and displays by weak external forces is the final aim of many studies [12, 19, 42, 56, 60, 71].

The behavior of thin films of liquid crystals, either confined between solid plates or with a free interface, has attracted a particular interest, for obvious practical reasons but also for theoretical ones. The present study concerns films with a free interface, where the combined problem of anchoring and confinement is an interesting challenge.

Thin liquid films of cyanobiphenyl liquid crystals (nCB) on oxidized silicon wafers have been extensively studied in our group within the past decade, especially 5CB and 8CB. In the nematic phase, the anchoring is planar on the silica and homeotropic at the free surface; therefore, an elastic contribution has to be taken into account in the energy balance of the film. The nematic phase wets the substrates; hence, thin films can be obtained by the spontaneous spreading of drops.

Combined investigations using ellipsometry and X-ray reflectometry reveal that a specific structure spreads out on the substrate at the bottom of spreading microdroplets (Figure 7.1).

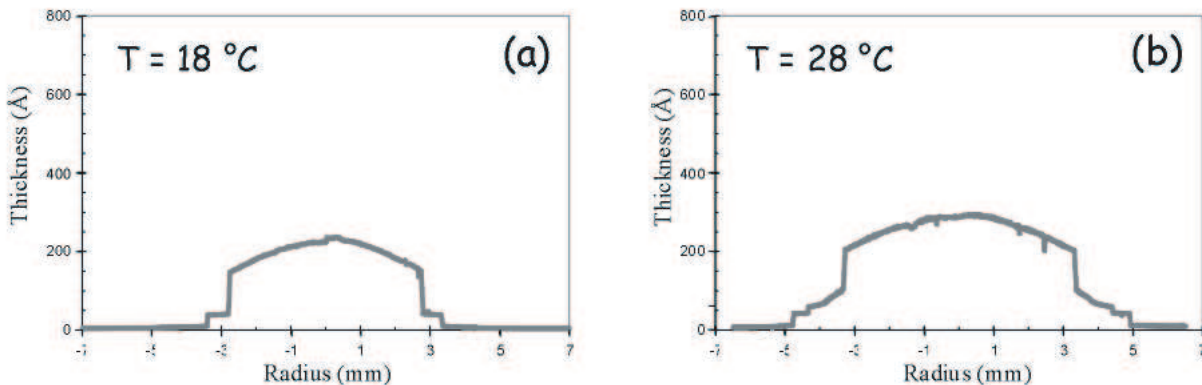


FIG. 7.1: Ellipsometric thickness profiles of 5CB microdroplets in the nematic phase. The substrates are oxidized silicon wafers. Because of elastic distortion, there are vertical parts in the profile, corresponding to thicknesses forbidden for a flat film. For thicker parts, the anchoring is planar on the silica and homeotropic at the free surface. At 18°C, the thin film at the bottom of the drop is a trilayer, of thickness ~ 3 nm. At 28°C, a bilayer and a range where the structure is not resolved are superimposed on top of the trilayer.

Far from the nematic-isotropic transition, the structure is a trilayer, formed by a monolayer of molecules almost flat on the substrate and a smectic bilayer on top of it. Polarized atomic force microscopy measurements show that the monolayer has a strong dipole moment, which means that the molecular dipole moments are locally parallel. In the bilayer, the dipole moment is small, which

means that the dipoles are antiparallel. The trilayer is visible at the edge of the spreading drops, but we do not know if it is still present at the bottom of the drops themselves. More precisely, the “ferroelectric” monolayer is certainly always present, but what is found on top of it might depend on temperature range and local thickness. As a matter of fact, the structure of the film close to the nematic-isotropic transition is still a matter of discussion.

As it does not correspond to an already recognized industrial need, the dynamics of spreading of macroscopic drops has, to our knowledge, never been studied. An obvious reason is the poor wettability of most polymeric substrates used to control anchoring. However, information gained at the macroscopic scale might help toward a better understanding of the dynamical behavior of liquid crystal phases on solid substrates. This is the motivation of the present study.

7.3 Materials and Methods

In this work, we investigate the dynamics of spreading of macroscopic 5CB drops on oxidized silicon wafers. The solid-nematic transition of 5CB takes place in principle at 24°C, but surface-induced melting is the rule (see Figure 1 and ref 15). The bulk nematic-isotropic transition takes place at 35.3°C. 5CB samples, purity 99.5%, have been purchased from Merck (Darmstadt, Germany), were kept in boxes protected from light and moisture, and were used without further purification. Oxidized silicon wafers bear a layer of amorphous silica. The natural oxide layer is typically 2 nm thick, while wafers bearing thicker layers (~ 100 nm) can be used if enhanced optical contrast is needed. Hydrophilic, water-wettable substrates are obtained by proper cleaning (“piranha” solution : 1/3 H₂O₂, 2/3 H₂SO₄). The experiments are done between 18 and 28 °C in a closed box under a controlled atmosphere. This range of temperatures is far enough from the isotropic phase to get rid of behaviors linked to the transition itself. Nevertheless, it corresponds to a significant decrease in the elastic constants of the liquid crystal. 16 The relative humidity RH controls the thickness of the thin film of water adsorbed on the silica surface. Ellipsometric measurements show¹⁷ that the film thickness is less than one compact monolayer of water (0.3 nm) for $RH \leq 60\%$, of the order of 0.5 nm for $RH \approx 80\%$, and a few nanometers at 95%. Such a film has no hydrodynamic mobility but plays in two respects in the dynamics of spreading. First, it reduces the friction at the molecular scale, which is easily observed with ultrathin spreading films, while it affects the macroscopic dynamics only through logarithmic terms. Second, it smoothes out the substrate heterogeneity, which in the specific case of liquid crystals may be crucial, because they control anchoring defects. As a matter of fact, the planar anchoring on the amorphous silica is degenerate, which means that domains with random orientation of the nematic director coexist on the substrate, leading to “anchoring defects” in the film, visible between polarizers. Water molecules adsorb on the high-energy silanol sites of

silica. They smooth out the energy wells on the substrate and provide an increased mobility, healing to some extent the anchoring defects. As an extreme case, films of liquid crystals have been spread on glycerol instead of silica, in which case the anchoring defects disappear completely.

The spreading of the drops is followed under a microscope at low magnification, mostly between crossed or parallel polarizers, recorded on videotapes and analyzed afterward. The contact line velocity, the profile of the drops close to the contact line, and the contact angle taken at the inflection point (if any) of the profile are measured as a function of the elapsed time t .

7.4 Experimental results

The behavior of the system is far from simple, but some trends can be extracted. The parameters investigated are the value RH of the relative humidity, the temperature, and the size of the drops. Among these parameters, the relative humidity plays the major role.

For $RH \leq 40\%$, no spreading is observed (Figure (7.2)).

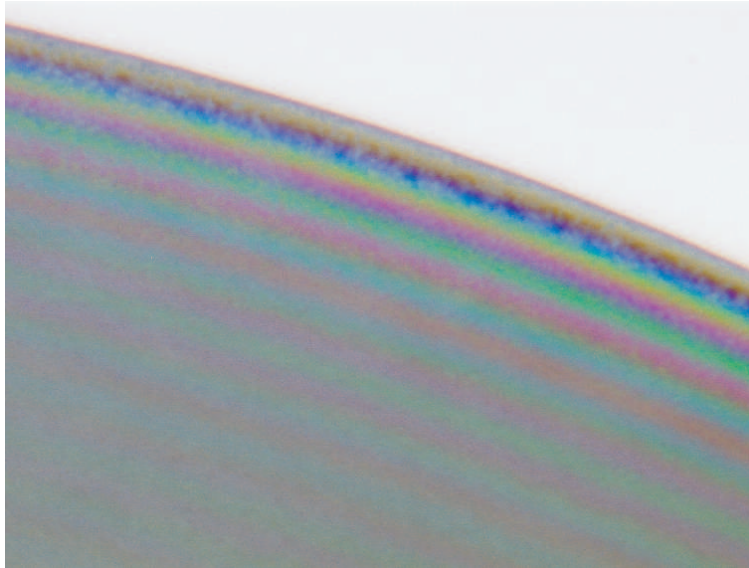


FIG. 7.2: Edge of a nematic liquid crystal drop on a hydrophilic substrate at low relative humidity. $RH=20\%$. Anchoring defects are well visible inside the liquid. The observed interference fringes are not the usual equal-thickness fringes present in isotropic liquids, which are not resolved with the magnification used. The fringes here correspond to coincidences between the interference patterns due to normal and extraordinary rays. They disappear locally where the polarizers select one principal direction. The interfringe is typically 11 times larger than the one of normal patterns, which is compatible with the values of the ordinary and extraordinary indices. In fact, assuming that the orientation of the director has a radial symmetry and in the absence of defects, one index is the normal one, while the other is intermediate between the normal and extraordinary indices, because the director rotates inside the film.

The contact angle measured at the contact line is nonzero. The profile is convex everywhere,

close to a spherical cap, and anchoring defects, with a typical size of a few micrometers, are well visible inside the drop between polarizers.

For $40\% \leq RH \leq 60\%$ approximately, stable spreading is observed (Figure (7.3)), accompanied by a remarkable change in the profile.

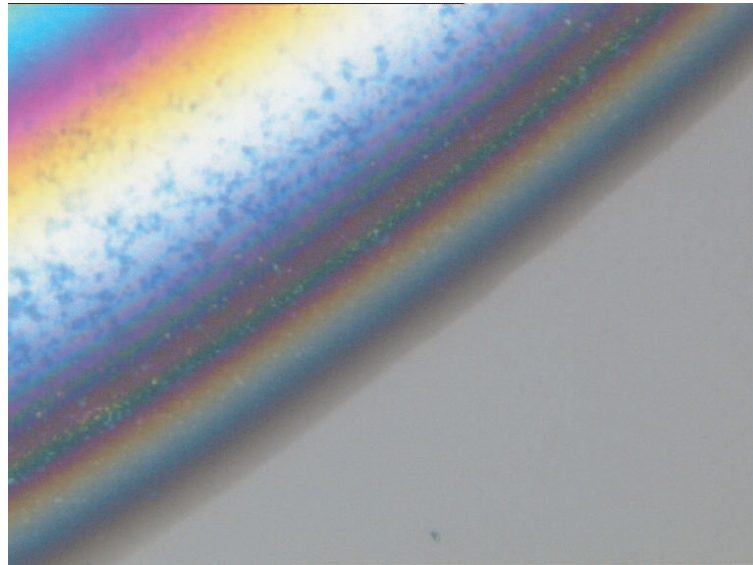


FIG. 7.3: Edge of a stable drop when spreading is achieved. Now (except at the top left of the figure), normal equal thickness interference fringes are visible. The angles are much less than in the previous picture, and the upwardly directed curvature of the profile in the vicinity of the contact line is obvious. $RH= 50\%$.

The curvature vanishes at an inflection point located at a typical thickness of a few micrometers. Below, a film with concave shape grows on the substrate. It is worth noting that the antagonist anchoring should rather promote a convex profile with a contact angle close to 90° . The defects are still visible inside the drop. A short precursor film (a fraction of millimeters long) is present on the substrate ahead of the visible contact line.

Above 60% and some time after the drop has been deposited, instabilities start to develop at the contact line. The shape of the profile does not change.

For $60\% \leq RH \leq 80\%$ approximately, a first instability is observed, which will be referred to as “the small” instability in the following. The wavelength is typically $5 \mu\text{m}$ and does not depend significantly on the time. The instability seems to be rather linked to the presence of the anchoring defects (Figure (7.4)), whose characteristic size is comparable.

These defects are well visible in the drop and also in the vicinity of the contact line. They are now associated to thickness modulations and tend to align with the flow, which means that there is an interaction between anchoring and flow.

Above 80% , a second instability develops at the contact line. The wavelength is larger and

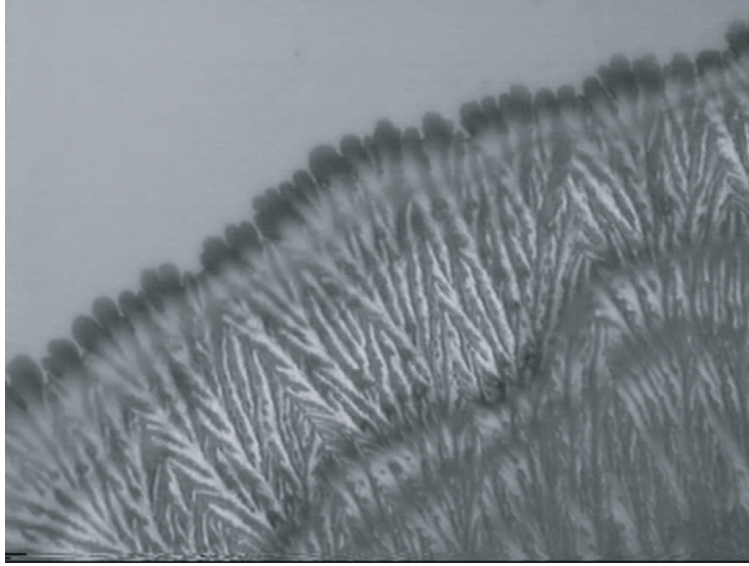


FIG. 7.4: Growth of the small instability at the edge of the drop. $RH = 80\%$. Inside the drop, the defects interact with the flow and are associated with thickness modulations. The wavelength at the contact line does not change significantly with time, because growing fingers split rapidly. The value of the wavelength is directly correlated with the characteristic size of the defects.

increases with time (Figure (7.5)). Large-scale defects are generated inside the drop, visible as divergent or convergent lines.

Above 95%, the short-scale defects and the small instability disappear, and only the second instability remains (Figure (7.6)). Note that all contact line instabilities ultimately fade out at very long times, that is, at vanishing spreading velocity.

The size of the drops is also a relevant parameter, at least if they are put gently on the substrate without initial velocity. The general trend is that small drops are stable, even at high RH (Figure (7.7)), and remain circular during spreading. The threshold value for the drop volume is of the order of $10^{-2} \mu L$. As an order of magnitude, the radius of a small drop after a few minutes is less than 1 mm, while the contact angle is $\sim 10^{-2}$ rad.

Changing the temperature at a given relative humidity has little effect below 28 °C. Between 28 and 30 °C, the instabilities become ill-defined and progressively stop developing. However, the contact line remains rather irregular. This is certainly related with the decrease of the elastic coefficient with increasing temperature, possibly also to the thickening of the precursor film, but we are not able to define precisely an instability threshold. As a matter of fact, all the responses are quite sensitive to the local hydrophilicity of the substrate and may significantly vary over a given drop. Noticeably, large stable drops do not always remain circular during spreading.

These last remarks explain why a systematic analysis of the data is not straightforward. There-

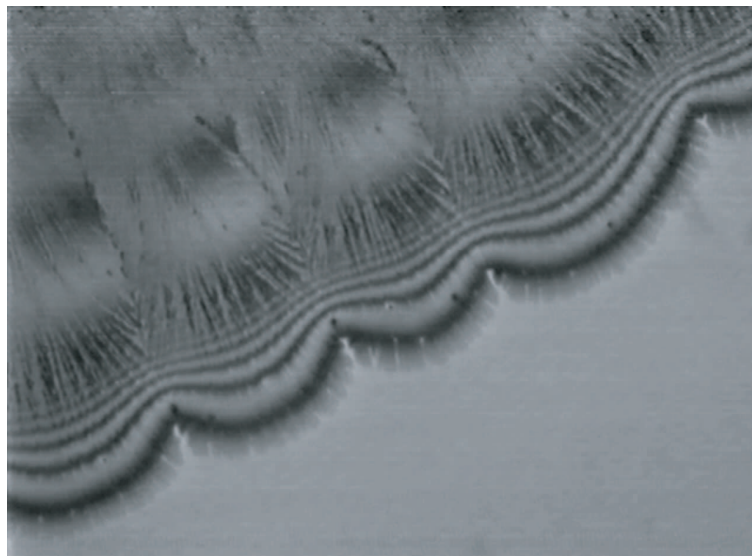


FIG. 7.5: Growth of the second instability at $RH \approx 90\%$. The small instability is still visible at the contact line, and defects aligned with the local flow are present. Now, a larger scale structure develops, both at the contact line and inside the drop.

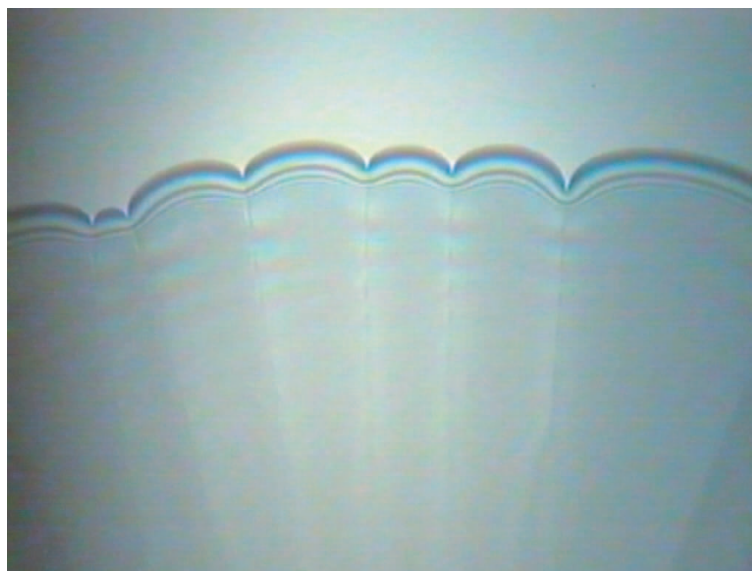


FIG. 7.6: $RH > 95\%$. The small instability and the small-scale defects have disappeared. The second instability grows more or less radially as festoonlike structures associated to large-scale defects inside the drop.

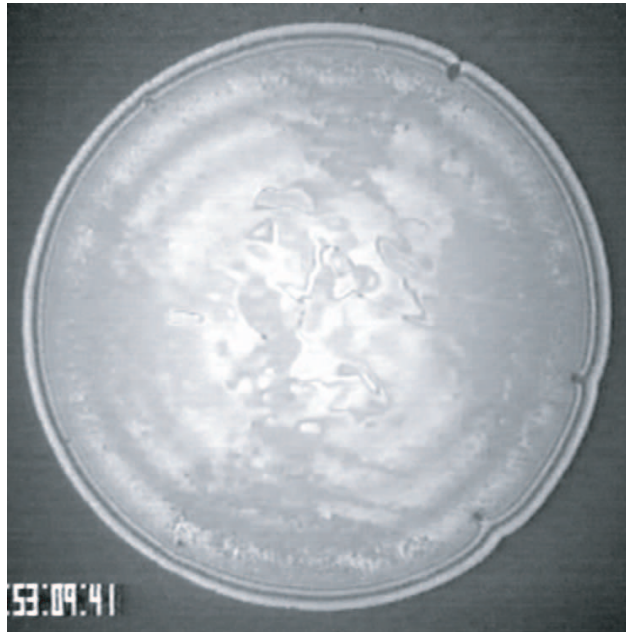


FIG. 7.7: Stable small drop at $RH = 98\%$. Drop radius = $475 \mu\text{m}$. The picture was taken 1 min after drop deposition. The drop volume is $\sim 10^{-3} \mu\text{L}$.

fore, it is often useful to focus on local behaviors (profile close to the contact line, relation between angle and velocity, local wavelengths).

7.5 Analysis of the Data

Although the analysis is for the moment far from a real theory, some points can be discussed within the frame of existing models.

7.5.1 Global Behavior : Summary of the Results.

At low RH , the drops do not spread macroscopically, which we suppose to be due to anchoring defects, not screened enough by the adsorption of water molecules on the hydrophilic silica. Nonwetting due to defects has been observed previously with the smectic phase of 8CB. Very thin drops, which are formed of superimposed smectic bilayers parallel to the substrate, do spread on silica. In thicker drops, the bilayers become perpendicular to the substrate and characteristic defects of the smectic phase show up, preventing the drop from spreading at the macroscopic scale.

At higher RH , the very specific shape of the profile does not depend significantly on RH as soon as spontaneous spreading is achieved. In the same way, stable and unstable drops have quite similar local profiles. Examples of profiles close to the contact line can be found on Figure (7.8).

To make the analysis more quantitative, the contact angle θ , measured at the inflection point,

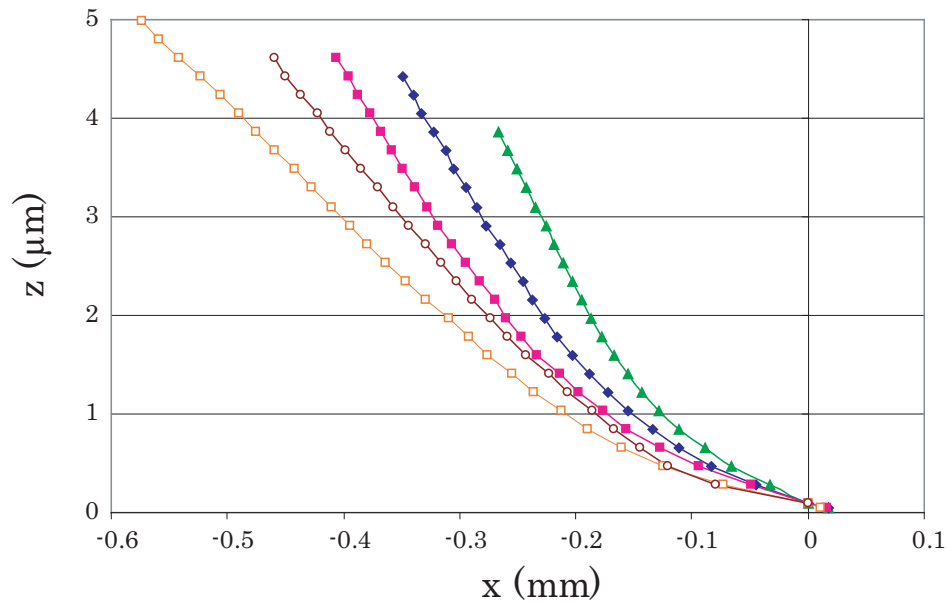


FIG. 7.8: Evolution of the profiles of two different drops (one small, one large) in the vicinity of the contact line. The profiles are recorded at same time interval ~ 2 min for the two drops and in the same conditions (RH = 90%, T = 25 °C) and shifted to meet at the contact line. Full symbols, unstable drop ; open symbols, small stable drop.

is plotted as a function of the contact line velocity U on Figure (7.9). The log-log representation has been used to improve the clarity of the figure and also to compare the results with the ones of simple liquids.

In complete wetting, for a simple, isotropic, Newtonian liquid wedge of small contact angle θ advancing at a constant velocity U on a solid substrate, one expects :

$$\theta^3 \propto K \frac{\eta U}{\gamma} \quad (7.1)$$

where η is the viscosity of the liquid, γ is the surface tension, and $K \approx 120$ is a parameter which depends only logarithmically on the substrate properties. This relation is often referred to as “Tanner’s law” and can be understood from simple arguments.

A specificity of the spreading on solid substrates is that the scales are well-separated. Therefore, it is possible to solve the equations independently at the macroscopic and the microscopic scale and then match the solutions at the crossover between the macroscopic wedge and the precursor film. The formulas are especially simple for small angles $\theta \ll 1$ rad.

At the macroscopic scale, the dissipation takes place mainly in the liquid wedge and scales as $\eta U / \gamma$. In a stationary analysis, this balances the macroscopic capillary term $\gamma \theta^2$. At the microscopic scale, the dissipation in the precursor film balances the initial spreading parameter. The matching procedure shows that the microscopic parameters appear in the macroscopic dynamics only through logarithmic terms.

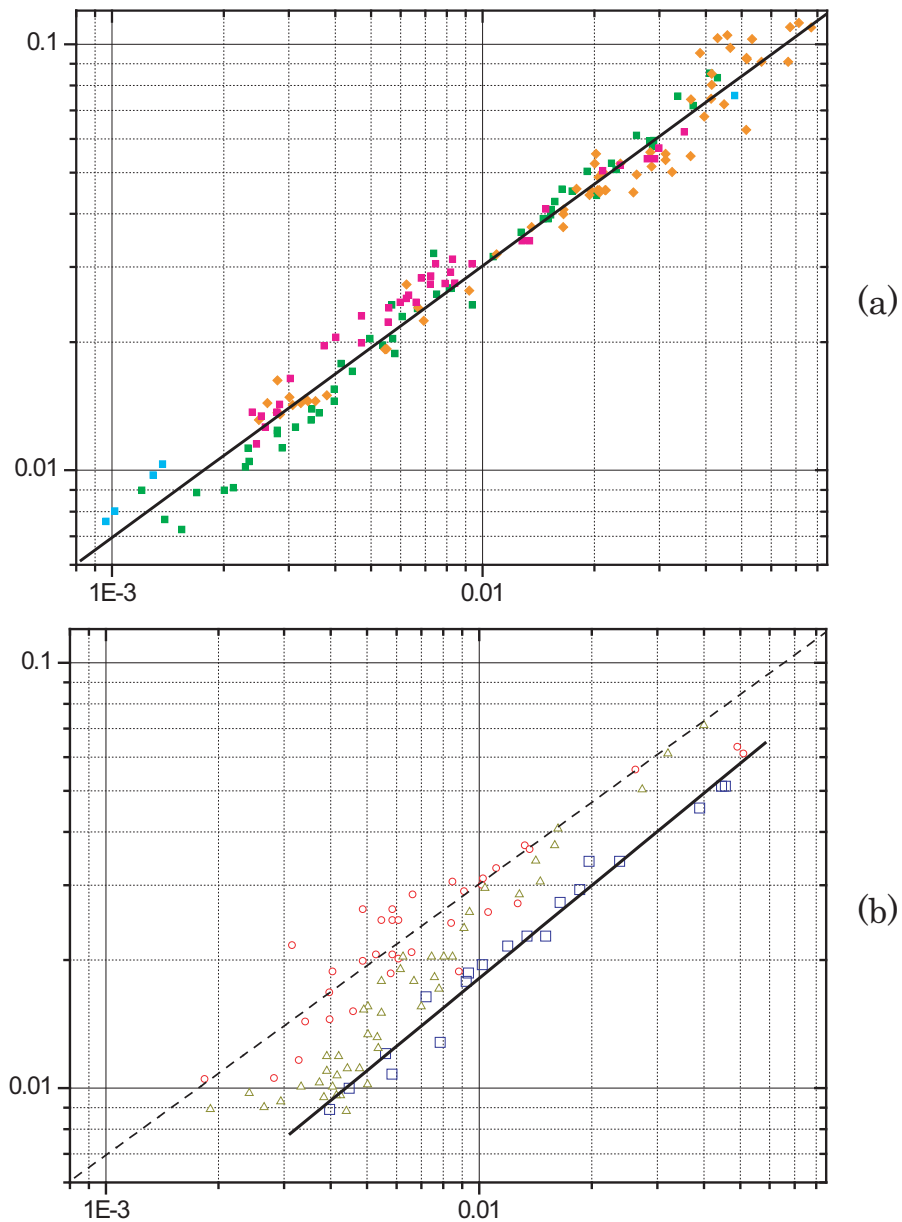


FIG. 7.9: a : log-log representation of the contact angle (in radians, measured at the inflection point) as a function of the contact line velocity (in mm/s) for unstable drops :

squares, RH = 95%, T = 26 °C, four different drops ;

diamonds, RH = 80%, T = 24 °C. The full line has a slope 0.64.

b : log-log representation of the contact angle (in radians, measured at the inflection point) as a function of the contact line velocity (in mm/s). Stable drops (either at RH \leq 60%, or small drops whatever the relative humidity) :

circles, RH = 58%, T = 24.5 °C ;

triangles, RH = 45%, T = 25.2 °C, small drop ;

squares, RH = 90%, T = 25 °C, small drop.

The straight lines give the values of the slopes at high RH. Upper dotted line, previous line for unstable drops ; bottom full line, small stable drop with slope 0.76.

In the case of nematic liquid crystals, all the data for unstable drops ($RH \geq 80\%$) collapse fairly well on a single curve which is acceptably linear, but the corresponding slope is ≈ 0.64 instead of 0.33 (Figure (7.9a)). Note that there is some scattering of the exponents from drop to drop, which suggests that the relation between angle and velocity is probably not a mere power law.

The behavior of stable drops is confusing (Figure (7.9b)). The data for the two drops at moderate RH are very scattered, which is probably due to anchoring defects, and difficult to compare with the other ones, because the substrate is not strictly the same. The data for the small drop at RH) 90% are well-defined; however, the corresponding curve is shifted downward with respect to the one for unstable drops in the same range of RHs, that is, on the same substrate, and the slope is somewhat larger. This drop keeps a radial symmetry during spreading; therefore, the time dependence of the radius can be measured directly and is found to scale as $t^{0.2}$. For a spherical cap with constant volume, the angle scales as R^{-3} ; therefore, one expects $\theta \propto U^{0.75}$, in good agreement with the measurements reported in Figure 4b. We must conclude that the data for the small drop at RH) 90% are reliable but deserve a specific analysis.

7.5.2 Global Behavior : Tentative Explanations.

The fact that Tanner's law is not obeyed with liquid crystals leads us to reconsider the balance between driving terms and dissipation. As a matter of fact, there is no longer a well-cut separation between scales as it was the case with simple liquids. The profiles in Figure 3 are rather similar to the ones recorded when for any reason a constant driving term, independent of the contact angle, is located at the contact line. They also resemble those obtained when the dissipation does not take place mainly in the wedge, for example, when the substrate is a liquid.

In the present case, the substrate is not a liquid, but both dissipation and driving terms have to be discussed further.

Let us first discuss the dissipation. What happens at the step between the main drop and the precursor film (see Figure (7.1)) is not known, but a plausible assumption is that a structural relaxation takes place. This relaxation should introduce an additional term A , independent of the contact angle, in the dissipation, like in the molecular theory proposed by Blake. The resulting friction force per unit contact line should be written as

$$\left(\frac{\eta}{\theta} + A\right) U \quad (7.2)$$

About the driving term, the interface profile suggests that there is an additional contribution, independent of the contact angle, in the force balance. The initial spreading parameter, which in a normal liquid is completely dissipated in the precursor, should enter to some extent in the

macroscopic force balance, possibly because the precursor is not fully developed. The driving term becomes

$$\gamma\theta^2 + B \quad (7.3)$$

The final balance reads

$$\gamma\theta^2 + B \propto \gamma\theta^2 + B \quad (7.4)$$

where, at a given RH, A and B may depend on the contact line velocity. No elastic contribution has been written.

Let us make simple remarks :

For the small, stable drops, it is possible to compare the spreading rate of the liquid crystal drop (radius $R_{LC} \propto t^{0.2}$) with the one of a drop of normal liquid with same volume Ω , surface tension γ , and viscosity η . For a spherical cap of radius R with a small contact angle θ , the volume can be written as $\Omega \approx (\pi/4)R^3\theta$. Inserting Tanner's law, with $U = dR/dt$, one obtains, for a normal liquid

$$R \cong \alpha \left(\frac{4\Omega}{\pi} \right)^{8/10} \left(\frac{\gamma t}{\eta} \right)^{1/10} \quad (7.5)$$

α is a constant ≈ 0.8 .

Obviously, a radius scaling like $t^{0.2}$ will become ultimately larger than another one scaling like $t^{0.1}$. Moreover, this is achieved almost immediately, say after a few seconds. This suggests that the parameter A , which contributes to slowing the dynamics, is probably not large and that the main effect comes from B . The parameter B is the part of the spreading parameter which enters in the macroscopic balance and should be an increasing function of the velocity. Taking B as a linear function of U , plausible values, of the order of a few 10^{-4}N.m^{-1} , allows us to fit the curves in Figure 4. This is satisfactory, without being a proof of the validity of the assumptions.

However, such a stationary analysis does not explain why the small drop on Figure (7.9b) is shifted downward. Actually, even if A and B depend on U , the relation between θ and U is well defined for a given substrate. That the small drop does not follow the general behavior suggests an explicit time dependence somewhere, which is plausible if a structural relaxation interferes with spreading. What is specific with small drops is their very short time scale because no "reservoir" is available (see Figure (7.10)).

We shall refrain to speculate at that point, which requires further experimental analyses. Note that the plots in Figure (7.10) must not be over-interpreted for large drops, because, if spreading takes place unevenly over the drop, the reservoir for spreading is not properly defined.

This analysis accounts qualitatively for the observations but obviously remains conjectural.

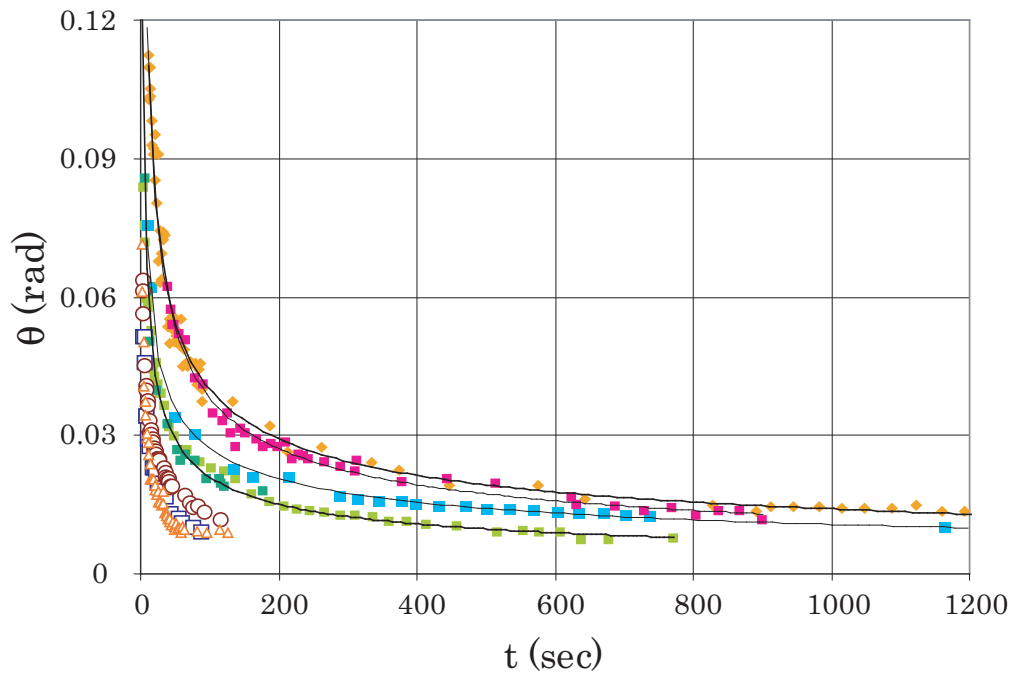


FIG. 7.10: Contact angle versus time for the drops of Figure (7.9). Full symbols, unstable drops; squares, $RH > 95\%$, $T = 26^\circ\text{C}$, four different drops; diamonds, $RH = 80\%$, $T = 24^\circ\text{C}$; open symbols, stable drops; circles, $RH = 58\%$, $T = 24.5^\circ\text{C}$; triangles, $RH = 45\%$, $T = 25.2^\circ\text{C}$, small drop; squares, $RH = 90\%$, $T = 25^\circ\text{C}$, small drop. The full lines are guides for the eyes.

7.5.3 Instabilities.

As already mentioned, the instabilities do not appear immediately after the drop has been deposited. There is apparently a threshold for the instabilities to start to grow at the contact line. The present problem has some analogy with the forced spreading of surface active liquids, where adsorption (and, therefore, structural relaxation) takes place at the contact line, leading to a characteristic stick-slip behavior. Here, the problem is complicated by the presence of anchoring defects, which introduce their own length and energy scale. Moreover, spontaneous spreading does not allow us to study stationary situations, which makes impossible to analyze velocity and time responses separately, as was done in ref [79].

“Small” Instability.

The “small” instability does not change significantly with time. It appears only if anchoring defects and flow are present simultaneously. The wavelength seems to be selected at the contact line. As a matter of fact, when fingers grow due to the radial spreading, they rapidly split to adjust to some local information there.

Instabilities at the free surface of spreading films of liquid crystals have been investigated theo-

retically by Ben Amar and Cummings. In the model, the instabilities are thickness modulations and result from a competition between flow and nematic elasticity due to the antagonist anchoring. Gravity is a stabilizing effect. Defects are not considered.

For a film of average thickness h , the fastest-growing wavelength is given by

$$\lambda = 2\pi\sqrt{2}\frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - (\lambda_0/a)^2}} \quad (7.6)$$

where

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{\gamma h^3}{K(\Delta\theta)^2}} \quad (7.7)$$

and

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (7.8)$$

a is the capillary length, F is the density, g is the acceleration of gravity, and $\Delta\theta$ is the difference between the anchoring angle at the free surface and that on the substrate. Here, $\Delta\theta = 70^\circ = 1.2\text{rad}$, and the elastic constant $K \approx 510^{-12}\text{N}$. The experimental value of $5\mu\text{m}$ for the wavelength would correspond to a film thickness around 40nm , which is plausible at the edge of the drop. There is no doubt that defects play a role in the observed “small” instability, but defects without flow do not lead to observable thickness modulations. Our hypothesis is that there is a coupling between the intrinsic instability of the spreading film and the anchoring defects, noticeably because the characteristic lengths are in the same range. Therefore, the model captures a significant part of the physical process, and we understand at least qualitatively the mechanism of the “small” instability.

Second Instability.

The second instability is clearly driven by the flow. The growth of the instability as a function of time is illustrated in Figure (7.11).

When the instability develops, disclination lines are generated two by two inside the liquid from the points where the contact line is highly distorted. Along these lines, the direction of the nematic director jumps between orientations symmetric with respect to the main flow. Correlatively the local thickness decreases, again revealing a coupling between local orientation and flow. The substrate does not seem to play a significant role in the process.

The “wavelength” of the second instability increases with time through a succession of linear growths, with the disappearance of intermediate domains ; see Figure (7.12). The instability starts to grow in a relatively well defined range of velocities and time ; see Figure (7.13). One may qualitatively expect a non stationary interplay between structural relaxation at the contact line, curvature, and flow, but we are far from proposing a model. At the least, this is compatible with the observed stability of small drops.

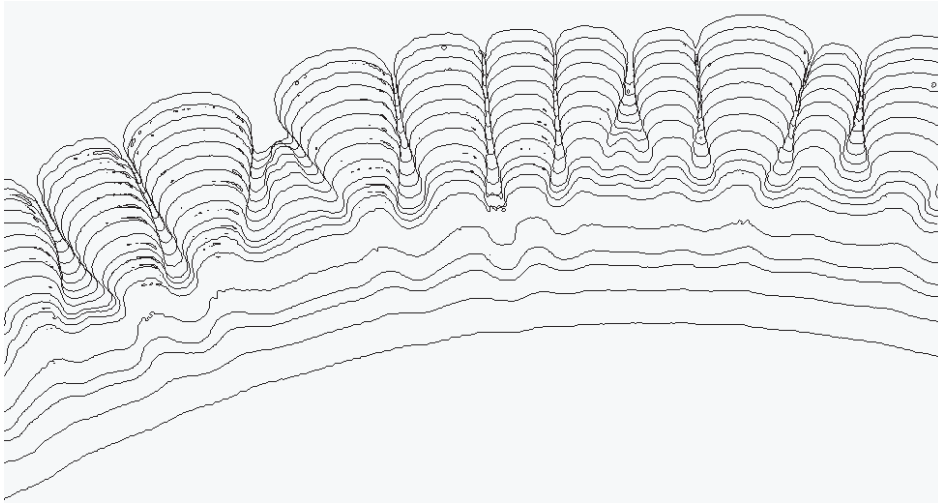


FIG. 7.11: Snapshots of the contact line at increasing times showing the growth of the second instability by amplification of contact line fluctuations. Times in seconds (the time of the first measurement is set arbitrarily to zero) : 0 ; 2.32 ; 4.24 ; 5.32 ; 6.32 ; 7.32 ; 8.44 ; 9.24 ; 10.12 ; 11.92 ; 13.76 ; 15.64 ; 17.56 ; 19.52 ; 21.60 ; 23.64 ; 25.52 ; 27.56.

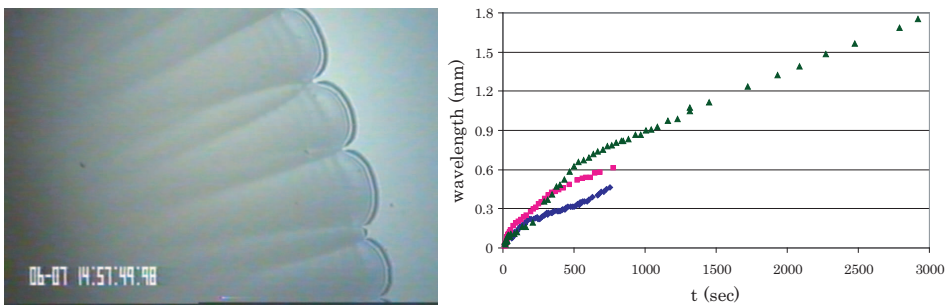


FIG. 7.12: a : Typical picture of the second instability, with the associated disclination lines left in the main drops. The "wavelength" can be defined as the width of the growing parts at the contact line.

b : Growth of the "wavelength" of the second instability, as defined in the previous figure (width of the fingers). Three "fingers" have been followed.

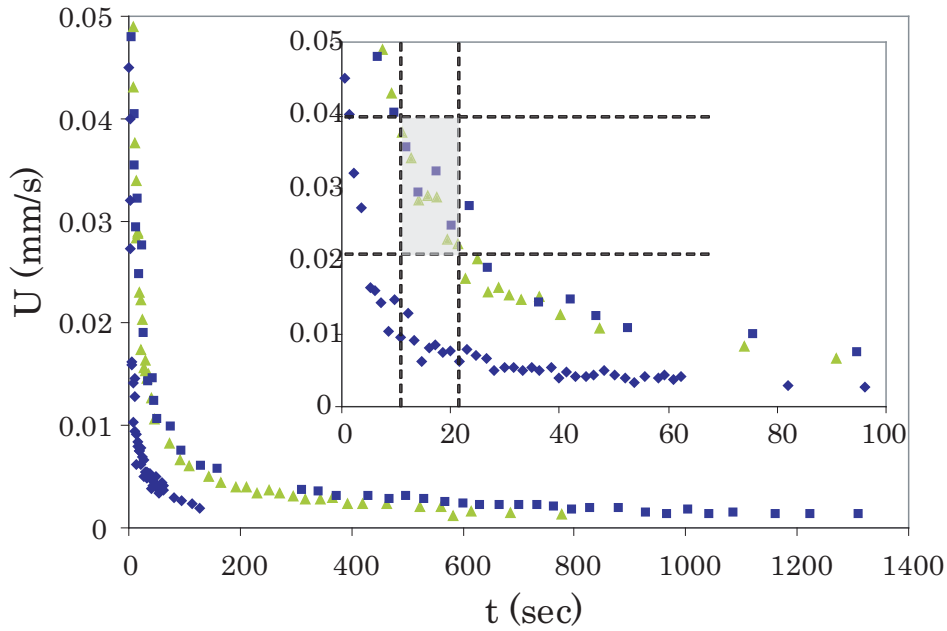


FIG. 7.13: Contact line velocity versus time. The figure illustrates a trend, which seems reliable : the second instability appears within a fairly well-defined range of velocities and time, indicated by the dashed area in the inset. The lower curve is for a stable drop. Two unstable drops, squares and triangles, $RH > 95\%$, $T = 26^\circ\text{C}$; stable drops, diamonds, $RH = 45\%$, $T = 25.2^\circ\text{C}$, small drop.

If we accept the hypothesis of a relaxation at the contact line, with a local driving term increasing with increasing velocity, we have found at least one mechanism for the second instability. Moreover, at large RH , the intrinsic short scale corresponding to anchoring defects disappears, and the second instability may grow freely. This is a plausible scenario for the experimental observations.

7.6 Conclusion

The dynamics of spreading of nematic liquid crystals reveals an expected interaction between elasticity and flow but also a less predictable role of the substrate. Changing the relative humidity of the atmosphere allows us to modulate the strength of anchoring defects and the characteristics of the contact line instabilities. The small scale instability seems to result from the coupled effect of elasticity, anchoring defects, and flow. If, as suggested by the interface profiles and edge dynamics, the driving term increases with local velocity, the large-scale instability might reflect an intrinsic instability of the contact line, which generates upstream disclination lines in the liquid.

The present paper provides a base for forthcoming theoretical analyses.

Acknowledgment.

We gratefully thank Pierre-Gilles de Gennes and Martine Ben Amar for enlightening discussions. Michel Voué and Joël De Coninck gave us access to their optical setups. The story of liquid crystals in our group was written with Sébastien Bardon, Marie- Pierre Valignat, François Vandenbrouck, and Damien Van Effenterre.

Chapitre 8

Résultats récents

Sommaire

8.1	Introduction	145
8.2	Relation angle-vitesse	146
8.3	Profil du bord de goutte	147
8.4	Évolution du film précurseur	148

8.1 Introduction

Depuis la rédaction de l'article que l'on vient de présenter, de nouvelles expériences ont été réalisées en collaboration avec M. Voué de l'Université de Mons-Hainaut en Belgique et sont en cours d'étude. On présente dans ce chapitre un ensemble de résultats bruts pouvant aider à l'analyse du problème.

Ces expériences consiste à étudier le film précurseur présent devant la goutte pendant toute la phase d'étalement. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur des wafers cuits (avec une couche de silice d'épaisseur contrôlée variant entre 100Å et 2000Å).

De tels wafers, non mouillables à l'eau mais mouillables par le cristal liquide nématique, permettent d'obtenir une bonne reproductibilité. On constate également la disparition des instabilités¹ pendant la phase d'étalement ce qui permet d'avoir une ligne de contact bien définie.

La dynamique de l'angle de contact en fonction de la vitesse reste, contre toute attente, la même que sur substrat hydrophile avec un exposant proche de 2/3.

¹une étude spécifique des propriétés d'ancrage sur de telles surfaces sera donc nécessaire pour vérifier l'origine des instabilité.

8.2 Relation angle-vitesse

Nous avons testé tout d'abord la relation reliant l'angle de contact et la vitesse du bord de goutte pour confirmer le fait que l'exposant observé n'est pas dû aux substrat mais est bien lié à la présence d'un film précurseur.

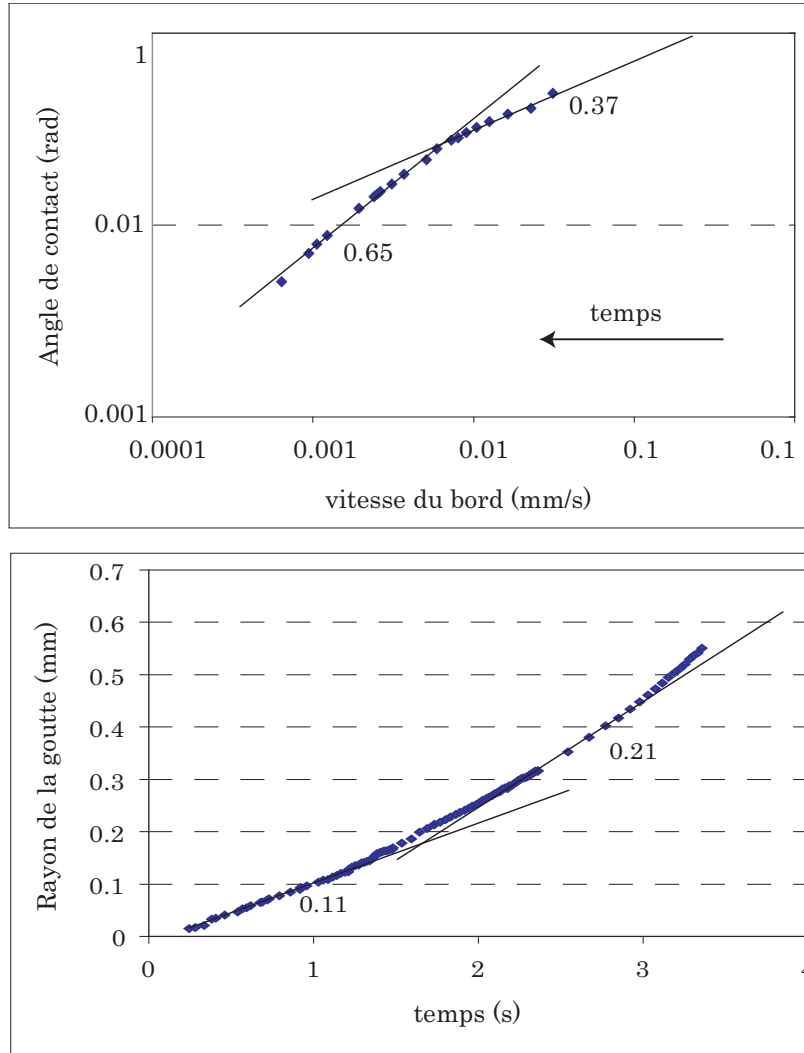


FIG. 8.1: En haut : Evolution de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne de contact pour une goutte de 5CB sur wafer cuit observée sous microscope. En bas : Evolution du rayon en fonction du temps pour la même goutte. Attention, le temps s'écoule de droite à gauche sur la figure du haut.

On constate que la dépendance de l'angle avec la vitesse de la ligne de contact, tout comme la dépendance temporelle du rayon, commencent par suivre les lois usuelles des liquides simples ($\theta \propto V^{1/3}$ et $R \propto t^{1/10}$); puis, elle s'en éloigne pour tendre vers les tendances déjà observées sur substrat humide ($\theta \propto V^{2/3}$ et $R \propto t^{2/10}$).

Les exposants observés précédemment pour la relation entre θ et V ne dépendent donc pas de l'état de surface du substrat, notamment, son caractère hydrophile.

8.3 Profil du bord de goutte

On a pris le profil en bord de gouttes de 5CB afin de visualiser le préfilm et pouvoir déterminer son épaisseur moyenne.

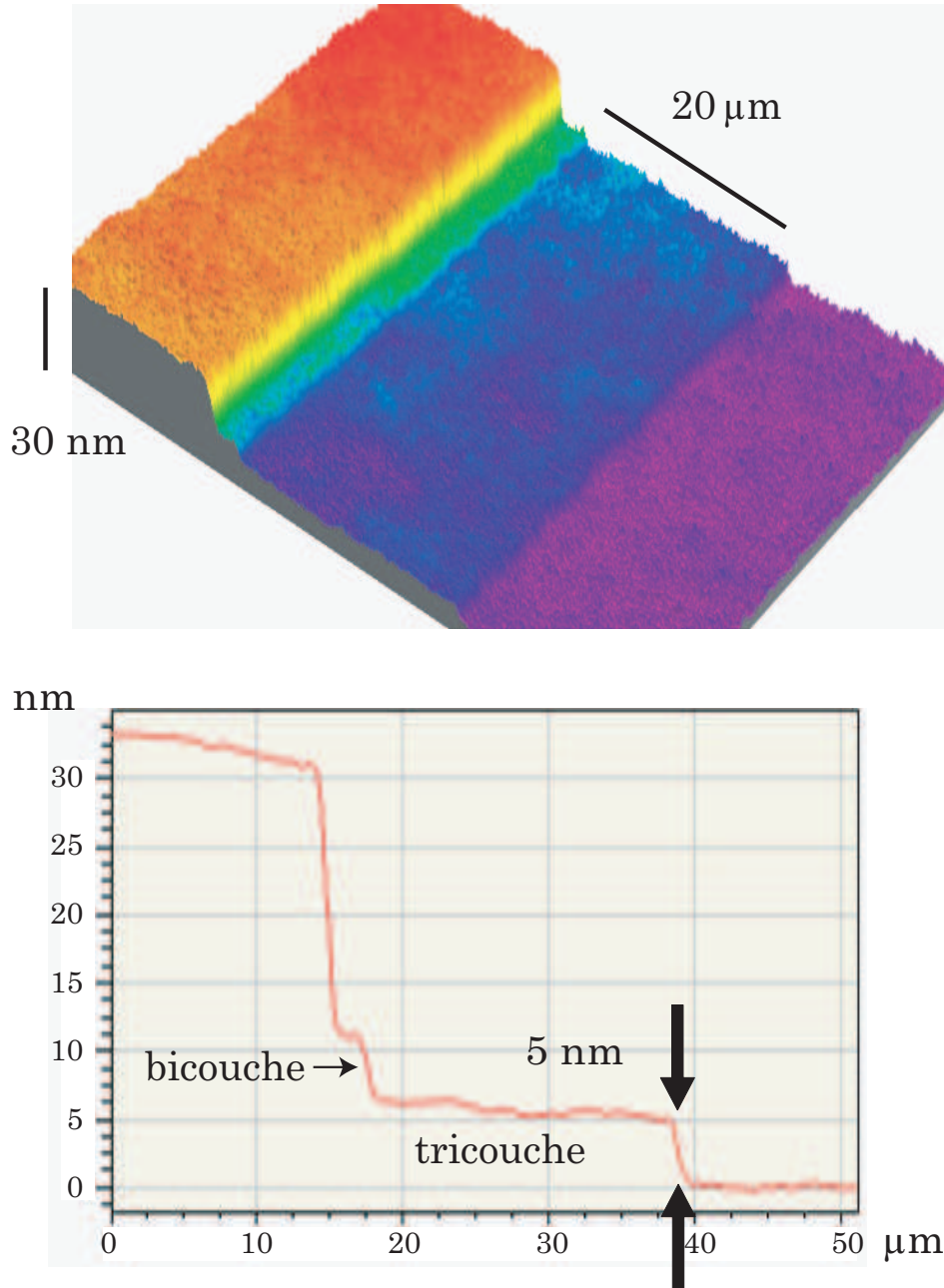


FIG. 8.2: Profil du bord d'une goutte de 5CB pris avec un profilomètre en 3D (en haut) et en 2D (en bas). On peut visualiser la naissance d'une bicouche se développant par dessus la tricouche

Il s'avère que l'épaisseur mesurée ($\sim 5\text{nm}$) est supérieure à celle obtenue par les mesures ellipsométriques réalisées par F. Vandembrouck lors de sa thèse [90] ($\sim 3\text{nm}$). Cependant, l'étalonnage du profilomètre est probablement responsable de cet écart.

8.4 Évolution du film précurseur

Le profilomètre nous a également permis de suivre la dynamique de ce film précurseur.

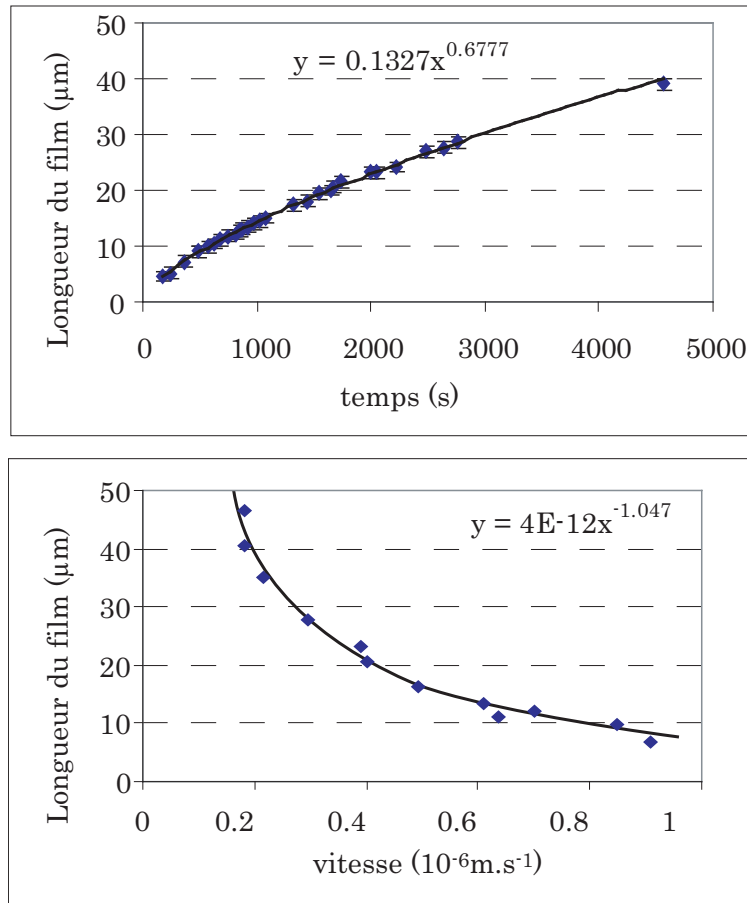


FIG. 8.3: Variation de la longueur du film précurseur en fonction du temps (en haut) et en fonction de la vitesse de la ligne de contact (en bas) pour la même goutte de 5CB déposée sur un wafer cuit. La pente $\sim 2/3$ pour la variation temporelle indique que le film n'est pas diffusif. La pente -1 pour la variation en fonction de la vitesse indique qu'il est adiabatique.

on peut constater d'une part que le film précurseur n'est pas diffusif ($l \neq \sqrt{t}$) et d'autre part que ce film précurseur est adiabatique ($l \propto 1/V$).

Le coefficient directeur de la loi de puissance nous permet également de déduire la constante de Hamaker H de ce film en utilisant la relation :

$$l = \frac{H}{6\pi\eta e V} \quad (8.1)$$

où $\eta \approx 8\text{cP}$ est la viscosité dynamique du 5CB et $e = 5\text{nm}$ est l'épaisseur mesurée du film précurseur.

On en déduit une constante de Hamaker de l'ordre de 10^{-19}J .

Conclusion sur les cristaux liquides

Cette étude semble donc montrer que l'étalement de cristaux liquides est un sujet suffisamment prometteur pour envisager de poursuivre les analyses expérimentales et théoriques.

Les instabilités Les instabilités sont très bien décrites d'un point de vue expérimental mais résistent pour le moment à l'interprétation théorique. Il semble que les défauts couplés à une élasticité nématique puissent rendre compte de la "petite" instabilité [2]. La grande instabilité, quant à elle, se développant aux faibles frictions n'a encore jamais été mentionnée à notre connaissance. Il n'y a pas de théorie associée pour le moment et, tout reste à faire.

La relation angle-vitesse, plus précisément, la relation entre l'angle de contact et la vitesse de la ligne de contact d'une goutte de 5CB. Une analyse qualitative montre que si l'on considère les termes moteurs et dissipatifs à la ligne de contact, et notamment si l'on suppose que le paramètre d'étalement n'est pas totalement dissipé dans le film précurseur, on peut très bien avoir des exposants de l'ordre de ceux observés expérimentalement.

Les dernières observations de la dynamique du film précurseur réalisés au profilomètre tendent à confirmer cette hypothèse.

Il faut donc reprendre l'étude afin de confirmer les résultats préliminaires présentés dans ce chapitre.

Histoire à suivre...

Annexes

Annexe B

Teintes de Newton

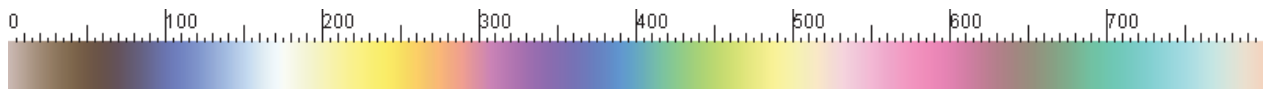


FIG. B.1: Echelle des teintes de Newton caractéristique d'une lampe de mercure en fonction de l'épaisseur du film.

couleur	δ (nm) $\equiv 2ne$
Brun	234
Indigo	306
Bleu gris	430
Jaune d'Or	589
Pourpre	826
Bleu verdâtre	998
Vert	1101
...	...

TAB. B.1: Épaisseurs correspondantes aux premières teintes de Newton observables en réflexion (centre noir).

Annexe C

Palier de Maxwell

Les paliers de Maxwell sont basées sur une construction géométrique tirée de l'analyse théorique des transitions de phase. C'est pourquoi, on commencera par détailler brièvement la physique des transitions de phases pour aboutir à la description des paliers de Maxwell.

Cette annexe est basé sur le cours de Physique Statistique de C. Aslangul [4].

C.1 Choix d'un diagramme de phases

La transition de phase d'un liquide pur vers un gaz (ou inversement) peut se représenter dans divers diagrammes de phase en fonction des variables d'état que sont la Pression (notée P), le volume (noté V) et la température (notée T) : $((P, V), (P, T)$ ou $(V, T))$ suivant que la transition est respectivement isotherme, isochore ou isobare.

Si l'on suppose une transition isotherme, le diagramme utile est (P, V) pour différentes isothermes autour de cette transition liquide-gaz.

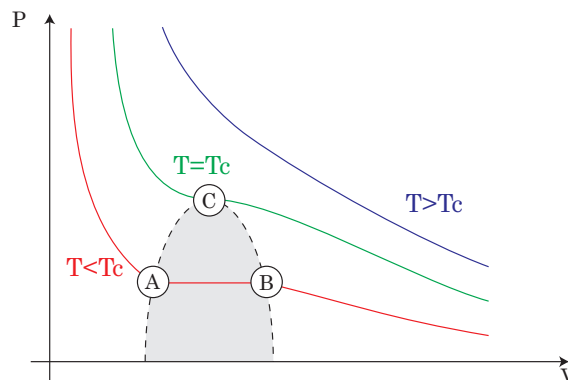


FIG. C.1: Schéma du diagramme (P, V) pour différentes isothermes.

Sur la figure (C.1), le point C qui a pour coordonnées (P_C, V_C, T_C) est dit le point critique. Pour

des températures inférieures à celle du point critique T_C , on peut observer une coexistence des deux phases liquide et gazeuse avec un équilibre des pressions.

C.2 Équation de Van der Waals

L'équation de Van der Waals est une équation d'état visant à décrire les fluides réels. Elle a été construite de manière phénoménologique¹ à partir de l'équation des gaz parfaits. Elle prend en compte deux effets non décrits par $PV = Nk_B T$:

- la répulsion à courte portée (de type coeur dur).
- l'attraction à longue distance.

Cette équation s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T \quad (\text{C.1})$$

où P est la pression du fluide considéré, $v = V/N$ est son volume moléculaire et T la température du système. k_B étant la constante de Boltzmann, a et b sont deux constantes dépendant du fluide considéré.

Le point remarquable de cette équation est le point critique de la transition de phase :

$$v_C = 3b \quad , \quad P_C = \frac{a}{27b^2} \quad \text{et} \quad T_C = \frac{8a}{27b} \frac{1}{k_B} \quad (\text{C.2})$$

Si on adimensionne les variables d'état par leur valeurs au point critique, on définit de nouvelles variables :

$$v^* = \frac{v}{v_C} \quad , \quad P^* = \frac{P}{P_C} \quad \text{et} \quad T^* = \frac{T}{T_C} \quad (\text{C.3})$$

Qui nous donne, en les injectant dans l'équation (C.1), une équation universelle indépendante du fluide utilisé :

$$\left(P^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)(v^* - 1) = 8T^* \quad (\text{C.4})$$

soit

$$P^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}} \quad (\text{C.5})$$

En représentant cette dernière équation en fonction de v^* pour diverses valeurs de T^* comprises entre 0 et 1, on est dans le domaine de coexistence des deux phases liquide et gazeuse (voir Fig. (C.2)).

Sur la figure (C.2b), la portion de courbe entre les points I et J est instable. Comme chaque point de cette isotherme représente une phase homogène, ceci signifie que sur cet intervalle, une phase unique est instable. Le système se sépare spontanément en deux phases qui coexistent.

¹Elle a été justifiée par de nombreuses approches théoriques par la suite.

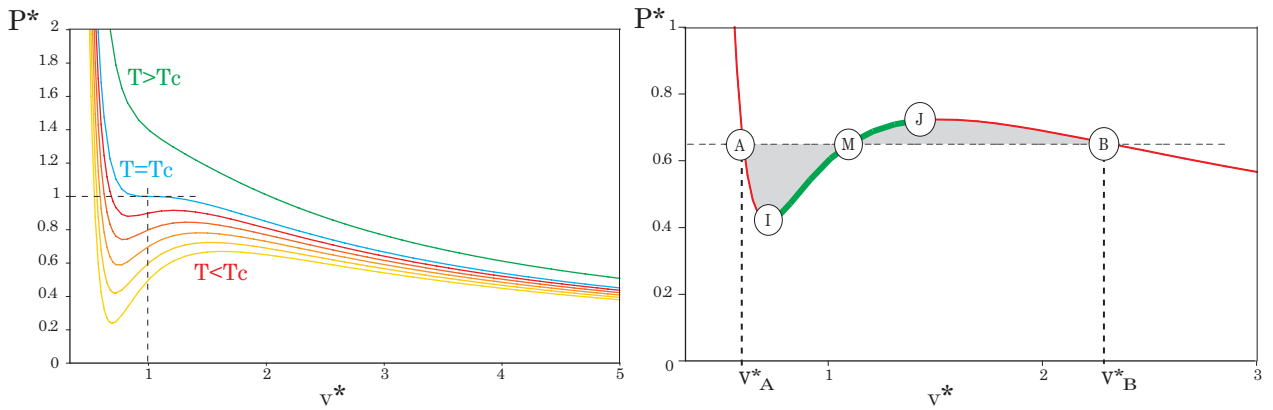


FIG. C.2: À gauche : Différentes isothermes du diagramme (P,V) pour l'équation C.5. À droite : Isotherme pour $T = 0.8T_c$ avec la construction du palier de Maxwell.

De plus, la condition d'équilibre mécanique exige que les pressions des deux phases soient identiques. C'est pourquoi, l'isotherme entre le point A et B est représenté par un segment horizontal (voir Fig.(C.1)) délimité par ces deux points qui appartiennent respectivement à la phase liquide et gazeuse. Tous les points intermédiaires de l'isotherme de Van der Waals ne sont donc pas accessibles.

C.3 Energie libre de Helmholtz et Palier de Maxwell

Pour un système fermé, et à température constante, la variation d'énergie libre de Helmholtz se réduit à :

$$dF = -PdV \quad (\text{C.6})$$

On peut donc facilement obtenir F en intégrant graphiquement une isotherme :

$$F_B - F_A = - \int_{V_A}^{V_B} PdV \quad (\text{C.7})$$

L'interprétation géométrique (correspondant à la construction du palier de Maxwell) de cette dernière équation est évidente : elle exprime l'égalité des deux surfaces $AIMA$ et $BJMB$ (grisées), puisque l'aire totale sous l'isotherme est égale à l'aire du rectangle $ABv_B^*v_A^*$.

On a donc un palier de Maxwell qui apparaît dès lors qu'il y a une isotherme non monotone dans le diagramme (P, V) .

On peut relier assez facilement ce type de diagramme à celui de la pression de disjonction d'un film mince puisque le volume de la phase liquide (donc du film mince) est proportionnelle à l'épaisseur du film e et que la pression qui entre en jeu est la pression de disjonction. On travaille donc avec un diagramme (Π, e) au lieu de (P, V) .

Annexe D

Évaporation de films ultra-minces.

Pour estimer le taux d'évaporation en bord de goutte, on doit utiliser l'expression de la pression de vapeur en équilibre juste au dessus d'un film mince où elle intervient.

La pression de disjonction est définie par l'équation (2.16). Dans le cas d'interactions de Van der Waals, on a :

$$\Pi(h) = -\frac{k_b T}{v_m} \ln \left(\frac{p_v}{p_{sat}} \right) = \frac{H}{6\pi h^3} \quad (D.1)$$

Ce qui aboutit à :

$$\frac{p_v}{p_{sat}} = \exp \left(-\frac{H v_m}{6\pi k_b T h^3} \right) \quad (D.2)$$

La représentation graphique de cette équation pour quelques valeurs typiques¹ se trouve sur la figure suivante :

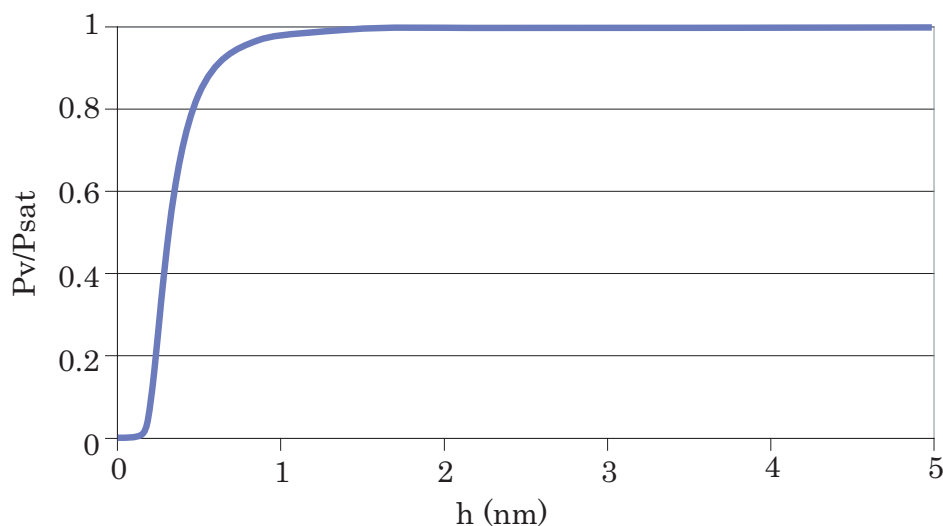


FIG. D.1: Variation de P_v/P_{sat} en fonction de l'épaisseur h du film d'eau en équilibre avec sa vapeur.

¹ $H \approx 10^{-20} J$; $k_B T = 4.10^{-21} J$. les autres données sont dans le tableau(3.2)

On voit donc que pour des films d'épaisseurs supérieures à quelques nanomètres, la pression de vapeur au dessus de la goutte est égale à la pression de vapeur saturante. Ce qui signifie que de tels films s'évaporent aussi vite que le liquide en volume.

En revanche, le taux d'évaporation s'annule aux plus faibles épaisseurs, c'est-à-dire lorsque la pression de disjonction intervient.

Bibliographie

- [1] A.W. ADAMSON. *Physical chemistry of surfaces*. John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [2] M. Ben AMAR and L. CUMMINGS. "Fingering instabilities in driven thin nematic films". *Physics of Fluids*, 13(5) :1160, 2001.
- [3] D.M. ANDERSON and S.H. DAVIS. "The Spreading of Volatile Liquid Droplets on Heated Surfaces". *Phys. Fluids*, 7 :248, 1995.
- [4] C. ASLANGUL. "Physique statistique : Cours de DEA". Université Paris 6.
- [5] S. BARDON. "Organisation des cristaux liquides aux voisinage d'une surface solide". PhD thesis, Université Paris 6, 1999.
- [6] D. BEAGLEHOLE. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 89 :319, 1982.
- [7] O. BÉNICHOU, M. CACHILE, A.M. CAZABAT, C. POULARD, M.P. VALIGNAT, F. VANDENBROUCK and D. Van EFFENTERRE. "Thin films in wetting and spreading". *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003.
- [8] D.W. BERREMAN. *Phys. Rev. Lett.*, 28 :1683, 1972.
- [9] M. BETTERTON, M. BRENNER and H. STONE. Unpublished.
- [10] K.S. BIRDI, D.T. VU and A. WINTER. "The study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface". *J. Phys. Chem.*, 93 :3702, 1989.
- [11] C. BOURGÈS-MONNIER and M.E.R SHANAHAN. "Influence of evaporation on contact angle". *Langmuir*, 11 :2820, 1995.
- [12] G.P. BRAYN-BROWN, C.V. BROWN, I.C. SAGE and V.C. HUI. *Nature*, 392 :365, 1998.
- [13] G. BRUHAT. *Cours de Physique générale : Optique*. Masson et Cie, 1948.
- [14] B.SRESNEVSKY. "Ueber die Verdunstung von Flüssigkeiten". *Beiblater die ...*, 1883.
- [15] M. CACHILE, O. BÉNICHOU and A.M. CAZABAT. "Evaporating droplets of completely wetting liquids". *Langmuir*, 18 :7985, 2002.
- [16] M. CACHILE, O. BÉNICHOU, C. POULARD and A.M. CAZABAT. "Evaporating droplets". *Langmuir*, 18 :8070, 2002.

- [17] A.M. CAZABAT and M.A. COHEN STUART. " Dynamics of wetting : effects of surface roughness ". *J. Phys. Chem.*, 90(22) :5845, 1986.
- [18] S. CHANDRASEKHAR. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1977.
- [19] N.A. CLARK and S.T. LAGERWALL. *Applied Phys. Lett.*, 36 :899, 1980.
- [20] J. CRANK. *The mathematics of Diffusion, 2nd ed.* Oxford science publications, 1975.
- [21] P.G. de GENNES. " Wetting : Statics and Dynamics ". *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863, 1985.
- [22] P.G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART and D. QUÉRÉ. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin, Paris, 2002.
- [23] P.G. de GENNES and H. HERVET. " Dynamique du mouillage : Film précurseur sur solide sec ". *C.R. Acad. Sci., Paris*, 299 :499, 1984.
- [24] P.G. de GENNES and J. PROST. *The Physics of Liquid Crystal*. Oxford Science Publication, 2nde edition edition, 1993.
- [25] P.-S. de LAPLACE. *Oeuvres complètes de Laplace*, volume T. IV, Supplément au livre X du traité de la mécanique céleste, p.394 - 2e supplément au livre X, p.419,ch. I.
- [26] D. DEEGAN, O. BAKAJIN, T.F. DUPONT, G. HUBER, S.R. NAGEL and T.A. WITTEN. " Capillarity flow as the cause of ring stains from dried liquid drops ". *Nature*, 389 :827, 1997.
- [27] D. DEEGAN, O. BAKAJIN, T.F. DUPONT, G. HUBER, S.R. NAGEL and T.A. WITTEN. " Contact line deposits in an evaporating drop ". *Phys. Rev. E*, 62 :757, 2000.
- [28] R.D. DEEGAN. " Pattern formation in drying drops ". *Phys. Rev E*, 61 :475, 2000.
- [29] B.V. DERJAGUIN, N.V. CHURAEV and V.M. MULLER. *Surface Forces*. Consultants Bureau, New York, 1987.
- [30] B.V. DERJAGUIN and M.M. KUSSAKOV. *Acta Physiochim. URSS*, 10(25) :153, 1939.
- [31] B.V. DERJAGUIN and Z.M. ZORIN. *Zh. Fiz. Khim.*, 29 :1755, 1955.
- [32] P. EHRARD and S.H. DAVIS. *J. Fluid Mech.*, 229 :365, 1991.
- [33] M. ELBAUM, S.G. LIPSON and J.S. WETTTLAUFER. " Evaporation preempts complete wetting ". *Europhys. Lett.*, 29(6) :457, 1995.
- [34] S. FAETTI, M. GATTI, V. PALLESCHI and T.J. SLUCKIN. *Phys. Rev. Lett.*, 55(16) :1681, 1985.
- [35] G. FANG and C.A. WARD. " Examination of the statistical rate theory expression for liquid evaporation rates ". *Phys. Rev. E*, 59(1) :441, 1999.
- [36] B.J. FISCHER. " Particle Convection in an evaporating colloidal droplet ". *Langmuir*, 18 :60, 2002.

- [37] G. FRIEDEL. *Annales de Physique*, 18(273), 1922.
- [38] A. FROHN and N. ROTH. *Dynamics of droplets*. Springer edition, 2000.
- [39] A.N. FRUMKIN and O. GORODETSKAYA. *Zh. Fiz. Khim.*, 12 :511, 1938.
- [40] N.A. FUCHS. *Evaporation and growth in gaseous media*. R.S. Bradley, pergamon press edition, 1959.
- [41] M.G. GANNON and T.E. FABER. *Philosophical Mag. A*, 37(1) :117, 1978.
- [42] W.M. GIBBONS, P.J. SHANNON, S.T. SUN and B.J. SWETLIN. *Nature*, 351 :49, 1991.
- [43] E. GUYON, J.P. HULIN and L. PETIT. *Hydrodynamique Physique*. EDP Sciences, 2001.
- [44] A.C. HALL. *J. Phys. Chem.*, 74 :2742, 1970.
- [45] W.B. HARDY. *Phil. Mag.*, 38 :49, 1919.
- [46] F. HESLOT, A.M. CAZABAT, P. LEVINSON and N. FRAYSSE. " Wetting at the microscopic scale ; influence of surface energy ". *Phys. Rev. Lett.*, 65 :599, 1990.
- [47] L.M. HOCKING. " On contact angles in evaporating liquids ". *Phys. Fluids*, 7 :2950, 1995.
- [48] H.G. HOUGHTON. *Physics*, 4 :419, 1933.
- [49] H. HU and R. G. LARSON. " Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet ". *Langmuir*, 2005. sous presse.
- [50] H. HU and R.G. LARSON. " Evaporation of a sessile droplet on a substrate ". *J. Phys. Chem.*, 106 :1334, 2002.
- [51] P. HU and A.W. ADAMSON. *J. Colloid Int.Sci.*, 59 :605, 1977.
- [52] J.D. JACKSON. *Classical Electrodynamics 2nd ed*. Wiley, New York, 1975.
- [53] B. JEROME. *Rep. Prog. Phys.*, 54 :391–451, 1991.
- [54] J.F. JOANNY. PhD thesis, Université Paris 6, 1985.
- [55] I.Y. KIM and P.C. WAYNER. " Shape of an evaporating completely wetting extended meniscus ". *J. of Thermophysics and Heat Transfer*, 10 :320, 1996.
- [56] J.H. KIM, S. KUMAR and S.D. LEE. *Phys. Rev. E*, 57 :5644, 1998.
- [57] I. LANGMUIR. " Evaporation of small spheres ". *Physical review*, 12 :368, 1918.
- [58] O.D. LAVRENTOVICH and V.M. PERGAMENSHCHIK. *Phys. Rev. Lett.*, 73(7) :979, 1994.
- [59] N.N. LEBEDEV. *Special Functions and their applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965.
- [60] J.H. LIM, S.U. CHOI, S.D. LEE and Y.I. PARK. *J. Applied Phys.*, 35 :1281, 1996.
- [61] J. LOPEZ, C.A. MILLER and E. RUCKENSTEIN. " Spreading kinetics of liquid drops on solids ". *J. Colloid Interface Sciences*, 54(3) :460–468, 1976.

- [62] J. LYKLEMA. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, volume I. Academic Press, 1991.
- [63] A. V. LYUSHNIN, A.A. GOLOVIN and L.M. PISMEN. "Fingering instability of thin evaporating liquid films". *Phys. Rev. E*, 65 :1602, 2002.
- [64] J.C. MAXWELL. "Diffusion, Collected scientific papers". *Encyclopedia Britannica, Cambridge*, 1877.
- [65] A. J. H. MCGAUGHEY and C. A. WARD. "Temperature discontinuity at the surface of an evaporating droplet". *J. Applied Phys.*, 91(10) :6406, 2002.
- [66] K.L. MITTAL. *Treatise on clean surface technology*, volume 1. Plenum, 1987.
- [67] H.W. MORSE. *Proc. Amer. Acad. Sciences*, 45 :363, 1910.
- [68] S.R. NAGEL. "Klopsteg Memorial Lecture : Physics at the breakfast table or waking up to physics". *Am. Journ. Phys.*, 67(1) :17–25, 1999.
- [69] N.P. TANTSURA and O.G. US'YAROV. *Kolloidn. Zh.*, 43 :375, 1981.
- [70] N. ROTH, K. ANDERS and A. FROHN. "Size and evaporation rate measurements of optically levitated droplets". In *Proc. 3rd Int Congr. on Optical Particle Sizing*, pages 371–377, 1993.
- [71] M. OH-E and K. KONDO. *Applied Phys. Lett.*, 67 :3895, 1995.
- [72] P. OSWALD and P. PIERANSKI. *Les cristaux liquides*. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [73] C.A. Ward P. RAHIMI. "Effect of pressure on the rate of evaporation from capillaries : statistical rate theory approach". *Int. Journ. Heat Mass Transfer*, 47 :877, 2004.
- [74] F. PARISSÉ and C. ALLAIN. "Drying of colloidal suspension droplets : experimental study and profile renormalization". *Langmuir*, 13 :3598, 1996.
- [75] R.M. PASHLEY and J.A. KITCHENER. *Jour. Coll. Int. Sci.*, 71 :491, 1979.
- [76] R.G. PICKNETT and R. BEXON. "The evaporation of sessile or pendant drops in still air". *J. Colloid Int.Sci.*, 61 :336, 1977.
- [77] C. POULARD, G. GUÉNA, A.-M. CAZABAT, A. BOUDAUD and M. Ben AMAR. "Rescaling the dynamics of evaporating drops". *Langmuir*, 2005.
- [78] C. POULARD, G. GUÉNA and A.-M. CAZABAT. "Diffusion-driven evaporation of sessile drops". *J. Phys. A : Condensed Matter*, 2005. soumis.
- [79] H. PRINCEN, A.-M. CAZABAT, M.A. COHEN STUART, F. HESLOT and S. NICOLET. *J. Colloid Int.Sci.*, 126 :84, 1988.
- [80] D. QU, E. RAMÉ and S. GAROFF. "Dip-coated Films of Volatile Liquids". *Phys.Fluids*, 14 :1154, 2002.

- [81] S. RAFAÏ and D. BONN. Unpublished.
- [82] W.E. RANZ and W.R. MARSHALL. *Chem. Eng. Progress*, 48(141) :173, 1952.
- [83] C. REDON, F. BROCHART-WYART and F. RONDELEZ. "Festoon instabilities of slightly volatile liquids during spreading". *J. Phys II*, 2 :1671, 1998.
- [84] J. ROWLINSON and B. WIDOM. *Molecular theory of capillarity*. Oxford University Press, 1982.
- [85] M.E.R. SHANAHAN. "Simple theory of "stick-slip" wetting hysteresis". *Langmuir*, 11 :1041, 1995.
- [86] E. SULTAN, A. BOUDAUD and M. BENAMAR. "Evaporation of a thin film : Diffusion of the vapour and Marangoni instabilities". *J. Fluid Mech.*, 2005. sous presse.
- [87] L.H. TANNER. "The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces". *J. Phys. D : Applied Physics*, 12 :1473–1484, 1979.
- [88] T. TATE. "On the magnitude of a drop of liquid under different circumstances". *Phil. Mag.*, 27 :176–181, 1864.
- [89] B. TOPLEY and R. WHYTLAW-GRAY. *Phil. Mag.*, 4 :873, 1927.
- [90] F. VANDENBROUCK. "Films minces de cristaux liquides". PhD thesis, Université Paris 6, 2001.
- [91] G. WANG. *AIP Conference proceeding 197, Drops and bubbles*. American Institute of Physics, 1988.
- [92] C. A. WARD and Fei DUAN. "Turbulent transition of thermocapillary flow induced by water evaporation". *Phys. Rev E*, 69(5), 2004.
- [93] C. A. WARD and D. STANGA. "Interfacial conditions during evaporation or condensation of water". *Phys. Rev. E*, 64(5), 2001.
- [94] H. YOKOYAMA, S. KOBAYASHI and H. KAMEI. *J. Applied Phys.*, 61 :6501, 1987.
- [95] T. YOUNG. *Philos. Trans. Soc.*, 95 :65, 1805.

Résumé

Ce présent travail de thèse porte sur l'étude de gouttelettes liquides mouillantes posées sur un substrat solide lorsqu'un autre phénomène se couple à l'étalement spontané.

La première partie, qui constitue l'essentiel du manuscrit, traite du couplage entre étalement et évaporation lorsque le liquide considéré est volatil. Des expériences, datant de plus de dix ans, ont été réalisées par R.D. Deegan avec de l'eau pure s'évaporant sur du mica fraîchement clivé. La dynamique de rétraction apparaissait alors sensiblement différente d'une théorie simple basée sur la physique des aérosols. Sachant que l'eau est un liquide très complexe et que le mica est une surface ionisée, nous avons choisi de reprendre cette étude en utilisant des liquides plus conventionnels (type alcanes volatils) et des substrats dont on sait qu'ils n'ont aucune interaction spécifique avec les liquides utilisés (pastilles de silicium). Ceci afin de vérifier si cette différence était due au système particulier eau/mica ou était caractéristique de l'évaporation d'un liquide en présence d'une surface totalement mouillante. Nos résultats montrent que la dynamique de rétraction du système alcane/silicium est en parfait accord avec la théorie précédemment citée. Nous avons complété cette étude en réalisant des expériences d'évaporation d'eau sur ces mêmes pastilles de silicium (traitées pour être hydrophiles). On observe alors un comportement proche du système eau/mica, ce qui montre que le choix du substrat n'est pas à l'origine du problème. En parallèle à cette étude expérimentale, nous avons également mené une étude plus théorique en considérant des effets tels que la pression de disjonction à l'échelle mésoscopique. Ceci nous a permis d'élargir le modèle théorique existant afin de rendre compte qualitativement du comportement spécifique de l'eau sur un substrat hydrophile.

La seconde partie traite du couplage entre étalement et élasticité nématique dans le cas de gouttes de cristaux liquides. Cette élasticité nématique est due à la présence d'un ancrage antagoniste aux interfaces du cristal liquide. Sur des substrats hydrophiles, le taux d'humidité de l'atmosphère apparaît comme un paramètre pertinent puisqu'il pilote les différentes instabilités apparaissant à la ligne de contact. Les lois d'étalement macroscopiques apparaissent également très anormales par comparaison avec les liquides usuels. Sur substrat hydrophobe, les instabilités ne se développent plus à la ligne de contact. Cependant, les lois d'étalement restent anormales. Cette étude fournit les bases nécessaires pour entreprendre une analyse théorique précise.

Abstract

This work presents the dynamics of liquid microdroplets deposited on a substrate in the case of complete wetting, when another process interferes with spontaneous spreading.

The first chapters, the main part of this manuscript, is devoted to the coupling between spreading and evaporation of a volatile liquid. Experiments were previously done by R.D. Deegan with pure water droplets deposited on freshly cleaved mica ten years ago. The receding dynamics of the contact line cannot be fully explained by a simple theory based on aerosol physics. Water is a very characteristic fluid and mica is a ionized surface, this work was done again with more conventional fluids (like alkanes) and substrates with which they haven't any specific interaction with the liquids used (silica wafer). We have performed this study in order to check if the difference was due to the particular water/mica system or was characteristic of an evaporation process in the presence of a wetting surface. Our results show that the receding dynamic of alkane/silica system is in good agreement with the previously quoted theory. Experiments with pure water on same wafer (with hydrophilic treatment) have completed this study. A behavior close to water/mica system is observed, so the substrate's choice is not the origin of the problem. A theoretical analysis was also done considering phenomena like disjoining pressure at the mesoscopic scale. This allowed to widen the existing model in order to qualitatively describe the specific behavior of water on an hydrophilic substrate.

The second part deals with the coupling between spreading and nematic elasticity in the case of liquid crystal droplets. This nematic elasticity is due to the presence of an antagonist anchoring at liquid crystal interfaces. On hydrophilic substrates, the atmosphere humidity rate is a relevant parameter because it controls the instabilities appearing at the contact line. The macroscopic spreading laws appears very abnormal in comparison with the usual liquid one. On hydrophobic substrate, instabilities at the contact line were not observed. Therefore, the spreading laws are always abnormal. A theoretical analysis can now be performed with the results of this study.