



**HAL**  
open science

# Evaporation, effets Marangoni et dépôts de particules pilotés par chauffage laser

Nicolas-Alexandre Goy

► **To cite this version:**

Nicolas-Alexandre Goy. Evaporation, effets Marangoni et dépôts de particules pilotés par chauffage laser. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0176 . tel-03322994

**HAL Id: tel-03322994**

**<https://theses.hal.science/tel-03322994>**

Submitted on 20 Aug 2021

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

Par **Nicolas-Alexandre GOY**

---

Évaporation, effets Marangoni et dépôts de particules  
pilotés par chauffage laser

---

Sous la direction de : **Jean-Pierre DELVILLE**  
Encadrant : **Ulysse DELABRE**

Soutenue le 29 Juin 2021 devant la commission composée de :

<b>M. Hugues BODIGUEL</b>	Professeur des Universités à Grenoble INP	<b>Président du jury</b>
<b>M. Ludovic PAUCHARD</b>	Directeur de Recherche au FAST	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Pierre COLINET</b>	Directeur de Recherche à l'ULB	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Thomas BICKEL</b>	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux	<b>Examineur</b>
<b>M. Jean-Baptiste SALMON</b>	Directeur de Recherche au LOF	<b>Invité</b>
<b>M. Jean-Pierre DELVILLE</b>	Directeur de Recherche au LOMA	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. Ulysse DELABRE</b>	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux	<b>Co-encadrant</b>

## Évaporation, effets Marangoni et dépôts de particules pilotés par chauffage laser

**Résumé :** Contrôler l'assemblage et le dépôt de particules sur des substrats est essentiel pour créer de nouveaux matériaux et fonctionnaliser des surfaces. L'utilisation de méthodes dites "bottom-up" telle que l'autoassemblage par effet "tâche de café", résultant de l'évaporation d'une suspension de particules, semble prometteuse. Cependant, ces méthodes restent souvent limitées à des géométries relativement simples de dépôt (lignes, anneaux). Le but de cette étude est de dépasser ces limitations en proposant une nouvelle approche, versatile et sans contact, qui permettrait d'assembler et d'organiser de façon dynamique des micro/nano particules. Dans ce travail de thèse, nous utilisons un laser infrarouge afin de chauffer localement une goutte d'une suspension aqueuse déposée sur une lame de verre, dans le but de créer un gradient thermique induisant un effet Marangoni. En plus des effets dominants de l'évaporation aux bords de la goutte, une zone de recirculation apparaît et concentre les particules autour de la zone de chauffage laser. Nous avons analysé expérimentalement les effets de plusieurs paramètres physico-chimiques : composition du solvant, géométrie de la goutte, paramètres du laser sur la zone de recirculation Marangoni et la taille du dépôt final. Nous avons également caractérisé, par une méthode de thermographie infrarouge, l'amplitude et l'évolution du champ de température induit par le laser. Des modèles reliant les aspects thermodynamiques et hydrodynamiques du système permettent de rendre compte des résultats observés. L'utilisation de solutions plus concentrées a également permis de mettre en évidence la formation de dépôts tridimensionnels induits par une instabilité de flambage. Enfin, nous montrons qu'il est possible de structurer la forme du dépôt final en modifiant celle du faisceau laser. L'utilisation d'un chauffage laser ouvre donc une nouvelle voie vers la production de dépôts structurés de micro/nano particules à l'échelle submillimétrique.

**Mots-clés :** Évaporation, Dépôt, Effet Marangoni, Chauffage local, Flambage, Laser

---

### Evaporation, Marangoni effects and particles' deposition driven by laser heating

**Abstract:** Controlling the assembly and deposition of particles on substrates is essential for creating new materials and functionalizing surfaces. The use of so-called "bottom-up" methods such as self-assembly by "coffee stain" effect, resulting from the evaporation of a suspension of particles, seems promising. However, these methods often remain limited to relatively simple deposit geometries (lines, rings). The aim of this study is to overcome these limitations by proposing a new approach, versatile and contactless, which would allow dynamic assembly and organization of micro / nano particles. In this thesis work, we use an infrared laser to locally heat a drop of an aqueous suspension deposited on a glass slide, in order to create a thermal gradient inducing a Marangoni effect. In addition to the dominant effects of evaporation at the edges of the drop, a recirculation zone appears and concentrates the particles around the laser heating zone. We have experimentally analyzed the effects of several physicochemical parameters: composition of the solvent, geometry of the drop, laser parameters on the Marangoni recirculation zone and the size of the final deposit. We have also characterized, by an infrared thermography method, the amplitude and the evolution of the temperature field induced by the laser. Models linking the thermodynamic and hydrodynamic aspects of the system make it possible to account for the observed results. The use of more concentrated solutions also made it possible to demonstrate the formation of three-dimensional deposits induced by a buckling instability. Finally, we show that it is possible to structure the shape of the final deposit by modifying that of the laser beam. The use of laser heating therefore opens a new path towards the production of structured deposits of micro / nano particles at the submillimeter scale.

**Keywords:** Evaporation, Deposition, Marangoni effect, Local heating, Buckling, Laser

---

---

# Remerciements

Ce travail, bien que personnel, n'aurait jamais pu être complet sans la présence d'une multitude de personnes que j'ai croisées ou avec qui j'ai grandi tout au long de ma vie et particulièrement durant ces trois dernières années.

Le plus important est bien sûr représenté par Ulysse Delabre et Jean-Pierre Delville, mes directeurs de thèses qui ont su m'encadrer, m'accorder leur confiance absolue et me former à la recherche dans toutes les bonnes conditions possibles et imaginables, tout en me laissant le temps de m'épanouir complètement dans d'autres activités. Que ce soit dans les moments de tensions ou de speed avec les rapports ou le covid, ou encore dans les moments plus souples, j'ai pu retenir à leurs côtés que rester souriant et positif dans son travail était le plus important tant pour le savoir-faire que pour le savoir-être. Dans une mesure moins intense mais tout aussi importante, je remercie Antoine Aubret et Hamza Chraïbi, autres membres de l'équipe, pour leurs conseils durant les réunions d'équipes ainsi que pour leur accueil chaleureux. Je pense particulièrement à Hamza qui, dans une discussion à la fin d'un cours il y a 7 ans, m'a proposé d'intégrer l'équipe pour mon premier stage. Sans ça, cette thèse n'aurait jamais eu lieu.

Je tiens aussi à remercier mes rapporteurs, messieurs Ludovic Pauchard et Pierre Colinet, pour avoir évalué et accepté mon travail tout en suggérant des axes d'améliorations. Je souhaite remercier aussi messieurs Hugues Bodiguel, Thomas Bickel et Jean-Baptiste Salmon pour avoir fait partie de mon jury.

J'envoie aussi un clin d'oeil très spécial à David, Antoine, Quinggo, Hugo (Gogo) et Raphaël (Rara), anciens doctorants (et maintenant docteurs), avec qui j'ai travaillé de près ou de loin durant mes années d'apprentissage au LOMA. Ces années auraient été bien différentes si vous n'aviez pas été à mes côtés. Dans la continuité je souhaite remercier mes stagiaires Julie, Thomas, Camille, Julien, Bastien, Melvin et Nicolas pour avoir travaillé pour... pardon, avec moi, lors des périodes pré-estivales. Je vous souhaite à tous une bonne continuation et que vos projets deviennent réalité.

D'une autre manière je souhaite remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu interagir durant toutes ces années au laboratoire. Je remercie Fabio Pistolesi pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie aussi, et tout particulièrement, Sophie, Marie-Andrée, Suzanne, et Josianne pour leur dévotion maternelle. Je remercie aussi Annie, Lise et Bernadette pour leur sourire accueillant dès le matin. Je check aussi Romain, Etienne, et Fabien du service optique ainsi qu'Alain du service informatique pour les petites blagues dans les couloirs entre deux gorgées de café. Bien sûr je pense aussi à William, Delphine, Jérôme (Degert), Christine, Thomas (Salez), Yacine, Jérôme (Cayssol), Sébastien (Burdin), Hamid, Rémi, Thomas (Bickel), Julien, Nina, Joseph, et bien d'autres pour les discussions scientifiques et pédagogiques dans les couloirs. J'envoie un clin d'oeil à Thomas Guérin pour pour le nombre de fois où j'ai pu le déranger dans son bureau en allant voir mon co-directeur de thèse. Je check aussi l'ensemble des doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu tisser un lien (de solidarité?) : Mickaël, Bishal, Jérémy, Zaicheng, Frédéric, Gocé, Laeticia, Thomas (Tomtom pour les courses à qui arrivait le premier au labo), Aymen, Léo, Stefano, Marcela, Ahmad, Lorenzo, Gabriel, Martin,

---

et Valérian. Une pensée encore plus particulière pour Alexandre et les discussions à la green cantine, Thibaut pour les questions philosophiques, Louis le punk pour les bons moments dans le bureau, Benjamin (Banban) pour le retour à la réalité constructive, Maxime et Elodie pour leur soutien et leur parentalité-amicale hors-paire et enfin Arthur Alexandre (et non Alexandre Arthur) pour les supers moments.

Je remercie aussi vivement Christine Grauby-Heywang, William Lefrançois, Ulysse Delabre, Ludovic Bonneau, Julien Burgin et surtout Rodolphe Boisgard pour m'avoir confié des enseignements à l'UF de physique. Ces moments où l'on transmet à autrui sont aussi des moments où on apprend de l'autre et où l'on apprend sur soi, ce qui m'a conforté dans l'idée d'enseigner.

Bien sûr, l'environnement hors du travail est tout aussi important pour les moments de décompression. C'est pour cela que je souhaite particulièrement à remercier mes amis de longue date : Pierre-Luc, Perrine, Ayalla, Arthur, Omar et Thibault pour les excellents moments au bar ou dans les salles de répétition. J'envoie de grosses salutations à Manon-Eva, Louis, et Maxime (L) pour les barbecues l'été. Je fais aussi une grosse bise à Clément, Maxime (S), Elliott et Adrien, ainsi que les copains de l'agreg, les copains du badminton, les copains de Final Fantasy et Mario Kart pour les bonnes soirées geek. Et surtout, un énorme remerciement à Alexandre, Agnès (et Lucas), et Quentin pour toute la maturité et la joie qu'ils m'ont apporté.

Un grand merci à la famille, oncles et tantes, parents, cousins pour leur soutien. Et finalement, un merci infini Marie-Amandine et à mes frères Jean-Charles et Jean-Philippe pour m'avoir élevé (non pas en tant que Maître Jedi) et transformé en l'homme que je suis aujourd'hui. Sans vous, rien de cela n'aurait été possible.

*A ma mère et à mon neveu.*

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
I.	Retours sur l'évaporation et les phénomènes capillaires . . . . .	2
A.	L'évaporation . . . . .	2
B.	Capillarité : tension de surface et effet Marangoni . . . . .	2
C.	Retour sur les larmes du vin . . . . .	3
II.	Effet tâche de café . . . . .	4
III.	Exploitation de l'effet tâche de café pour l'assemblage de particules . . . . .	5
A.	L'organisation microscopique des particules au centre des propriétés macroscopiques . . . . .	5
B.	L'effet tâche de café dans l'impression de circuits . . . . .	6
C.	L'évaporation de gouttes pour la chimie et la biologie . . . . .	6
IV.	Suppression de l'effet tâche de café . . . . .	7
A.	Modification des propriétés de la suspension et de l'évaporation ou utilisation de forces externes . . . . .	8
B.	Création de nouveaux écoulements : exploitation des effets Marangoni . . . . .	9
1.	Effets solutaux . . . . .	9
2.	Effets thermiques . . . . .	10
V.	La modulation dynamique des écoulements : utilisation de masques . . . . .	11
VI.	Le travail proposé dans cette thèse . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Systèmes et techniques expérimentaux</b>	<b>15</b>
I.	Montage expérimental . . . . .	15
A.	Description de l'expérience . . . . .	15
B.	Caractéristiques des échantillons . . . . .	17
1.	Les solutions utilisées et la méthode de dépôt . . . . .	17
2.	Le substrat et son nettoyage . . . . .	18
C.	Caractérisation du laser . . . . .	19
1.	Calibration de la puissance et transmission des objectifs . . . . .	19
2.	Profil d'intensité laser et le "waist" dans l'échantillon . . . . .	20
II.	Thermométrie par fluorescence . . . . .	21
A.	Présentation de la méthode de mesure et de la calibration . . . . .	22
B.	Quelques résultats et limitations . . . . .	23
1.	Cas des couches planes . . . . .	23
2.	L'effet Soret ou effet de thermophorèse . . . . .	25
3.	Cas des échantillons qui s'évaporent . . . . .	26
III.	Imagerie thermique . . . . .	28

A.	Calibration de la caméra infrarouge : influence de l'angle de vision . . . . .	28
B.	Vérification de l'influence de l'angle de vision par rapport à la mesure sur des gouttes . . . . .	29
C.	Emissivité et interprétation du signal thermique . . . . .	30
D.	Comparaison Rhodamine B et caméra infrarouge . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Écoulements engendrés dans une goutte par chauffage laser</b>	<b>33</b>
I.	Écoulements engendrés par absorption laser . . . . .	33
A.	Écoulements thermogravitaires ou thermocapillaires? . . . . .	33
B.	L'anneau Marangoni : définition . . . . .	35
1.	Détection et étude dynamique . . . . .	35
2.	Temps d'apparition de l'anneau Marangoni . . . . .	36
C.	L'anneau Marangoni stationnaire . . . . .	39
1.	Effet de la puissance du laser et du taux d'humidité . . . . .	39
2.	Effet du volume de la goutte . . . . .	40
3.	Effet de la taille du faisceau laser . . . . .	40
II.	Étude expérimentale du chauffage laser . . . . .	42
A.	Résultats préliminaires : forme et dynamique du champ de température .	42
B.	Régime stationnaire . . . . .	45
1.	Effet de la puissance du laser . . . . .	45
2.	Effet du volume de la goutte . . . . .	46
3.	Effet de la taille du faisceau laser . . . . .	46
III.	Modélisation des écoulements à partir d'une température empirique . . . . .	48
A.	Estimation des vitesses expérimentales . . . . .	48
B.	Hypothèses de travail . . . . .	50
C.	Évaporation . . . . .	51
1.	Rappel des résultats de la littérature : température homogène .	51
2.	Écoulements évaporatifs en présence d'un gradient de température	53
D.	Écoulements dus à un gradient de température . . . . .	54
1.	Effets minoritaires : thermovisqueux et thermogravitaire . . . . .	54
2.	Effet dominant : thermocapillaire . . . . .	55
3.	Compétition entre les différents effets, ralentissement à l'inter- face et nombre Marangoni effectif . . . . .	56
E.	Comparaison modèle - expériences . . . . .	58
1.	Calcul du rayon Marangoni . . . . .	59
2.	Comparaison avec les expériences . . . . .	60
IV.	Introduction aux dépôts et quelques limitations à forte puissance . . . . .	61
A.	Introduction aux dépôts : le lien avec $r_m$ est-il simple? . . . . .	61
B.	Limitation à trop forte puissance . . . . .	62
1.	Décrochage de la ligne de contact par chauffage . . . . .	62
2.	"Trèfles" et instabilités . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Étude de l'évaporation d'une goutte sous chauffage laser et modélisation du gradient de température</b>	<b>67</b>
I.	Dynamique et temps d'évaporation d'une goutte . . . . .	67

A.	Étude expérimentale de la dynamique d'évaporation . . . . .	68
1.	Méthode d'analyse . . . . .	68
2.	Rappel du résultat sans chauffage laser . . . . .	70
3.	Écart à la linéarité : champ de température instationnaire . . . . .	71
B.	Le temps d'évaporation : influence des conditions expérimentales . . . . .	72
C.	Modélisation et comparaison avec les expériences . . . . .	74
1.	Le modèle diffusif pour l'évaporation . . . . .	74
2.	Effet d'ordre 0 . . . . .	76
3.	Introduction d'une température dépendante du temps et comparaison modèle – expériences . . . . .	77
4.	Discussion sur les autres phénomènes régissant l'évaporation . . . . .	80
II.	Température dans une couche confinée . . . . .	81
A.	Résultats expérimentaux . . . . .	81
1.	Méthode et forme du champ de température . . . . .	81
2.	Effet de la puissance du laser . . . . .	82
3.	Effet de la taille du laser . . . . .	82
4.	Effet de l'épaisseur de l'échantillon . . . . .	83
B.	Une première modélisation du champ de température induit par chauffage laser dans une couche d'épaisseur constante sans évaporation . . . . .	85
1.	Hypothèses et calculs d'ordre "0" . . . . .	85
2.	Étude numérique de l'amplitude et de la largeur du champ de température . . . . .	89
C.	Comparaison modèle - expériences . . . . .	89
D.	Sur les pas d'un modèle pour les gouttes qui s'évaporent . . . . .	92
1.	Position du problème et simplifications . . . . .	92
2.	Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Optimisation des dépôts : ajout de l'effet Marangoni solutal</b>	<b>96</b>
I.	Caractérisation des dépôts . . . . .	97
A.	Méthode et estimation théorique . . . . .	97
1.	Méthode de l'analyse expérimentale . . . . .	97
2.	Estimation théorique de la concentration du dépôt . . . . .	98
B.	Résultats expérimentaux . . . . .	99
1.	Influence du taux d'humidité et de la puissance laser . . . . .	99
2.	Influence de la taille du faisceau laser . . . . .	100
3.	Influence du volume et problème de reproductibilité . . . . .	100
C.	Influence de la concentration en ions sur le dépôt . . . . .	101
II.	Utilisation des tensioactifs, comparaison tensioactifs chargé ou neutre . . . . .	104
A.	Dynamique des écoulements et modification des dépôts . . . . .	105
1.	Utilisation du Sodium-Dodecyl-Sulfate : tensioactif ionique . . . . .	105
2.	Utilisation du Triton X-100 : tensioactif neutre . . . . .	108
B.	Dynamiques de température et d'évaporation . . . . .	110
1.	Effet du tensioactif sur le champ de température . . . . .	110
2.	Effet du tensioactif sur l'évaporation . . . . .	112
C.	Sur les pas d'une modélisation . . . . .	114



III.	Évaporation de mélanges binaires et fluides complexes . . . . .	116
A.	Mélange binaire Eau-Ethanol . . . . .	116
B.	Effet de l'augmentation de la viscosité . . . . .	119
1.	Utilisation d'un liquide : mélange binaire Eau-Glycérol . . . . .	120
2.	Utilisation d'un polymère : mélange avec du Poly-Vinyl-Alcool . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Évaporation de solutions concentrées : instabilités mécaniques</b>	<b>128</b>
I.	Les effets observés pour de fortes concentrations en particules . . . . .	128
A.	Études sans laser et état de l'art : craquelures et flambage . . . . .	129
1.	Évaporation "horizontale" : Craquelures . . . . .	129
2.	Évaporation "verticale" : Flambage . . . . .	129
B.	Modifications dû au chauffage laser . . . . .	131
1.	Présentation des phénomènes : influence du chauffage et des écoulements . . . . .	131
2.	Effet du laser sur les craquelures . . . . .	132
3.	Instabilité de flambage : limitations géométriques et thermiques . . . . .	133
C.	Présentation de l'invagination et influence des écoulements . . . . .	136
II.	Étude de l'instabilité de flambage engendrée par chauffage laser . . . . .	138
A.	Diagramme d'existence . . . . .	139
B.	Dynamique du flambage . . . . .	141
1.	Détection et définition des paramètres à partir de l'étude dynamique . . . . .	141
2.	Influence du waist laser et du taux d'humidité . . . . .	145
3.	Influence de l'angle de contact initial . . . . .	147
4.	Influence de la concentration initiale . . . . .	148
C.	Le dépôt final . . . . .	152
1.	Base du flambage . . . . .	152
2.	Hauteur finale du flambage . . . . .	154
III.	Sur les pas d'un modèle en présence de chauffage laser . . . . .	154
A.	Le modèle sans laser de la littérature . . . . .	154
B.	Une première ré-adaptation du modèle avec laser et comparaison avec les données expérimentales . . . . .	156
<b>7</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>160</b>
I.	Bilan des résultats . . . . .	160
A.	Le champ de température induit par un chauffage laser gaussien . . . . .	161
B.	L'évaporation accélérée par chauffage laser . . . . .	162
C.	Les écoulements thermocapillaires induits par chauffage laser . . . . .	163
D.	Les écoulements solutocapillaires et amélioration du dépôt . . . . .	164
E.	Formation de croûtes de particules en 3D grâce au chauffage laser . . . . .	166
II.	Perspectives : Vers les dépôts structurés de manière dynamique . . . . .	167
A.	Quelques questions . . . . .	167
B.	Vers l'utilisation de masques pour structurer l'illumination . . . . .	171

<b>A Compléments du chapitre 2 : correction infrarouge thermique, Rhodamine 101 et propriétés physiques de l'eau</b>	<b>199</b>
I. Correction du signal infrarouge thermique . . . . .	199
A. Position du problème et hypothèses . . . . .	199
B. Indice et émissivité de l'eau . . . . .	201
C. Opacité d'une lame de verre : estimation . . . . .	203
D. Correction sur les données expérimentales et limitations . . . . .	205
E. Prise en compte des coefficients de réflexion multiple . . . . .	206
II. Vérification de la mesure IR thermique par rapport aux couches planes . . . . .	208
III. La Rhodamine 101 . . . . .	210
IV. Comparaison de plusieurs protocoles de nettoyage . . . . .	211
V. Paramètres de l'eau . . . . .	211
<b>B Compléments du chapitre 3 : Mesures de vitesses et limitations concernant les écoulements et le dépôt</b>	<b>213</b>
I. Discussion sur l'incertitude du calcul de $r_m$ . . . . .	213
II. Effets du chauffage laser asymétrique . . . . .	214
III. Effets du chauffage partiel . . . . .	216
IV. Effets de l'ellipticité de la goutte . . . . .	218
V. Complément de résultats sur le suivi de particules . . . . .	219
<b>C Compléments du chapitre 4 : Mesures de vitesses et limitations concernant les écoulements et le dépôt</b>	<b>220</b>
I. Autres modèles d'évaporation . . . . .	220
II. Récession de la ligne de contact . . . . .	223
III. Vers la modélisation de l'advection dans le transport thermique . . . . .	224
A. Hypothèses : découplage advection-diffusion . . . . .	225
B. Le champ de vitesse dans le fluide . . . . .	225
C. Modification de la température par convection . . . . .	227
IV. Compléments de mesures et de caractérisations thermiques . . . . .	228
A. Présentation de l'offset de température dans une goutte qui s'évapore . . . . .	228
B. Présentation de la dynamique $\Delta T(h(t))$ lors de l'évaporation d'une goutte . . . . .	229
<b>D Compléments du chapitre 5 : évaporation et dépôts avec des fluides complexes</b>	<b>231</b>
I. Estimation plus précise de la concentration du dépôt . . . . .	231
II. Comparaison entre le chlorure de sodium et la soude . . . . .	233
III. Effet de la concentration et de la taille en particules . . . . .	236
IV. Dynamique d'évaporation du goutte binaire Eau - Ethanol . . . . .	236
V. Dynamique d'évaporation du goutte binaire Eau - Glycérol . . . . .	238
VI. Surétalement à forte puissance d'une goutte contenant du PVA . . . . .	240
<b>E Compléments du chapitre 6 : Données complémentaires sur l'étude avec le Ludox TM-50</b>	<b>241</b>
I. Rappel : calcul d'une fraction volumique à partir d'une fraction massique . . . . .	241
II. Coefficient d'absorption d'une solution contenant du Ludox . . . . .	242

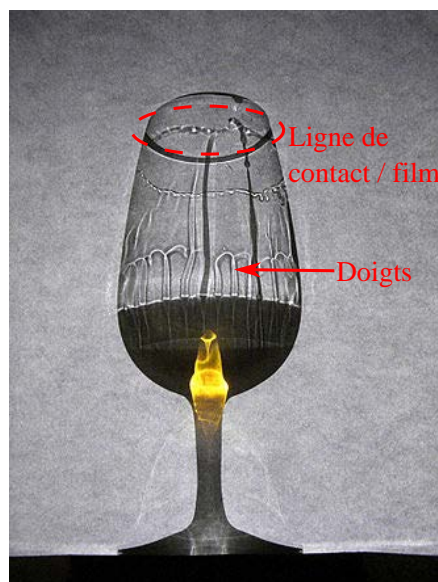
III. Complément de données sur la taille et la dynamique du flambage . . . . .	243
IV. Compléments sur le modèle . . . . .	247

# Chapitre 1

## Introduction générale

---

Prenons un verre de vin et agitions-le délicatement avec un mouvement rotatif afin d'étaler le liquide sur la surface intérieure du verre. Le liquide, un mélange d'eau et d'alcool, s'évapore et une forme spectaculaire apparaît. En effet, des "doigts" de liquide apparaissent au bout d'un moment tandis qu'un film plus transparent reste "accroché" au niveau de la ligne de contact (voir figure 1.1). Ce phénomène est appelé "les larmes du vin" [1, 2] et résulte du couplage entre l'évaporation d'un solvant, ici l'alcool, et des phénomènes capillaires. Ces deux phénomènes, évaporation et capillarité, vont être à la base des travaux présentés dans ce manuscrit. Revenons d'abord en détail sur ces deux aspects, décrits par des notions physiques et se retrouvant à la frontière entre la physique, la chimie et la biologie.

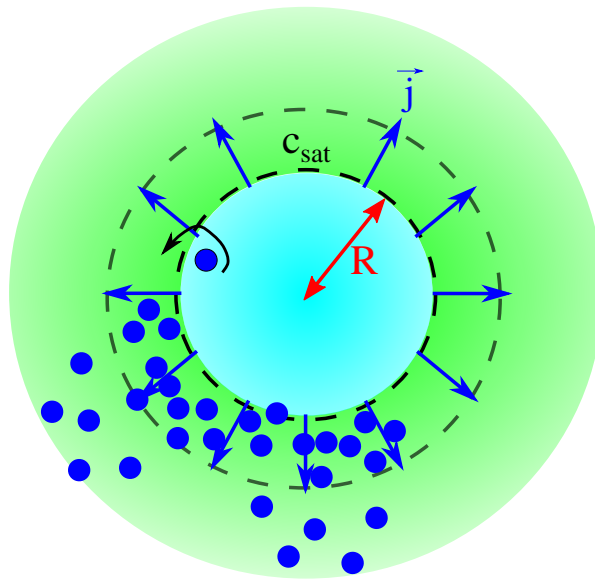


**Figure 1.1** – *Illustration du phénomène des larmes du vin. Image extraite et ré-adaptée de la page wikipédia "Larmes du vin". Le vin est étalé sur la surface du verre par agitation mécanique forcée et des "doigts" de liquide apparaissent suite à l'évaporation de celui-ci.*

# I. Retours sur l'évaporation et les phénomènes capillaires

## A. L'évaporation

L'évaporation est un phénomène du quotidien que nous pouvons ressentir en ouvrant une bouteille de parfum. Le parfum liquide présent dans la bouteille s'évapore puis se diffuse dans l'atmosphère. L'évaporation correspond donc à la transformation hors-équilibre thermodynamique d'une phase fluide dans une autre phase fluide par effet d'insaturation et est associée à un transport de matière [3]. Cela s'explique par le fait que même si une interface présente une barrière énergétique à franchir pour une molécule (chaleur latente de transition de phase), un différentiel de pression peut engendrer une transition de phase à cause de la non-égalité des potentiels chimiques entre les deux phases (liquide et gaz par exemple). Dans le cas d'une phase diluée (gaz par exemple), ce différentiel de pression peut être une conséquence d'un gradient de concentration en molécules comme le montre la figure 1.2. Ainsi, un courant  $j$  se crée par agitation thermique et "pousse" les molécules des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Cela explique alors pourquoi une goutte d'eau peut s'évaporer dans de l'air humide (le cas de gouttes d'eau après une douche par exemple).

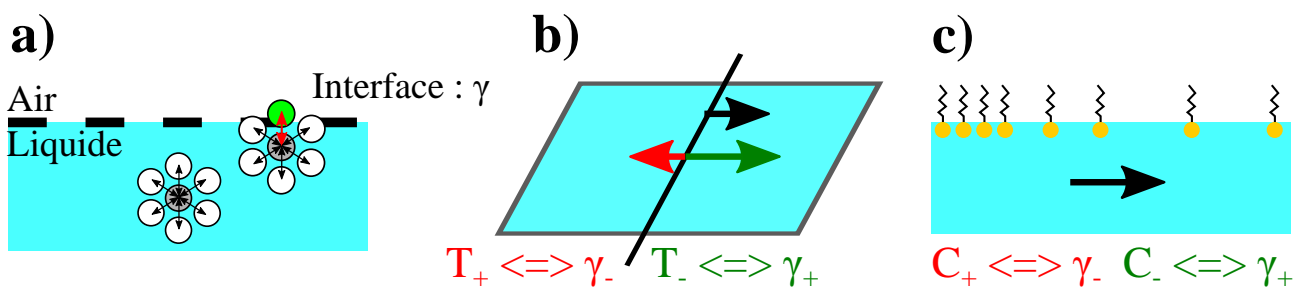


**Figure 1.2** – Illustration du phénomène d'évaporation. Schéma explicatif de l'évaporation d'une goutte sphérique. L'interface liquide (bleu) / gaz (vert) est saturée en molécules. Un courant  $j$  est induit par effet de gradient de concentration.

## B. Capillarité : tension de surface et effet Marangoni

La capillarité est un phénomène que l'on observe au quotidien et est décrit par une grandeur intrinsèque à une interface entre deux phases : la tension de surface  $\gamma$  [4,5]. Cet effet nous explique que les gouttes d'eau projetées sur les pare-brises de voiture ne s'étalent pas complètement et gardent une forme bombée, qu'une éponge s'engorge facilement au contact d'un mince film d'eau, ou encore que les insectes marchent sur l'eau.

La tension de surface est assimilée à une énergie par unité de surface et traduit la cohésion d'une phase face à son entourage. Un schéma explicatif de son origine moléculaire est présenté sur la figure 1.3-a. Une molécule (grisée) en volume d'un fluide est entourée d'un nombre  $N$  de molécules identiques (blanches) où une interaction cohésive (flèches noires) intervient entre elles. Une molécule placée à l'interface voit une de ses comparses être remplacée par une molécule (en vert) de la phase environnante (l'air typiquement) et cet échange intervient comme une modification de l'énergie au travers de l'interaction moléculaire (flèche rouge). Il y a ainsi un déficit d'interaction cohésive lorsqu'une molécule est proche de l'interface. A l'échelle moléculaire, ce coût surfacique est de l'ordre de  $\gamma \sim k_B T / a^2 \sim 10^{-2} \text{ J/m}^2$  où  $k_B T$  est l'ordre de grandeur des interactions moléculaires et  $a$  la taille caractéristique d'une molécule. Pour les fluides "usuels" et à température ambiante, nous avons  $\gamma_{\text{eau-air}} = 70 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  et  $\gamma_{\text{ethanol-air}} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ .



**Figure 1.3** – Illustration des phénomènes capillaires. **a)** Schéma explicatif de la tension de surface  $\gamma$  à l'échelle moléculaire (énergie par unité de surface). Une molécule en surface subit un déficit d'interaction cohésive avec ses semblables. **b)** et **c)** Schémas explicatifs des effets Marangoni thermiques et solutaux respectivement. Ces effets correspondent à l'apparition d'un gradient de tension de surface qui induit une contrainte en surface (flèches noires). Nous avons choisi  $d\gamma/dT < 0$  et  $d\gamma/dC < 0$ , correspondant aux cas usuels.

Lorsqu'un gradient de tension de surface est généré en changeant la température ou la composition du fluide, une force globale apparaît tirant l'interface des zones de plus faible tension vers les zones de plus forte tension comme le montrent les figures 1.3-b et 1.3-c. En effet, la région de plus faible tension de surface coûte moins en énergie et un écoulement surfacique est induit par minimisation de l'énergie. Cet effet est appelé "effet Marangoni" et est qualifié de "thermique" lorsqu'il est induit par un gradient de température, ou de "solutal" lorsqu'il est induit par un gradient de soluté.

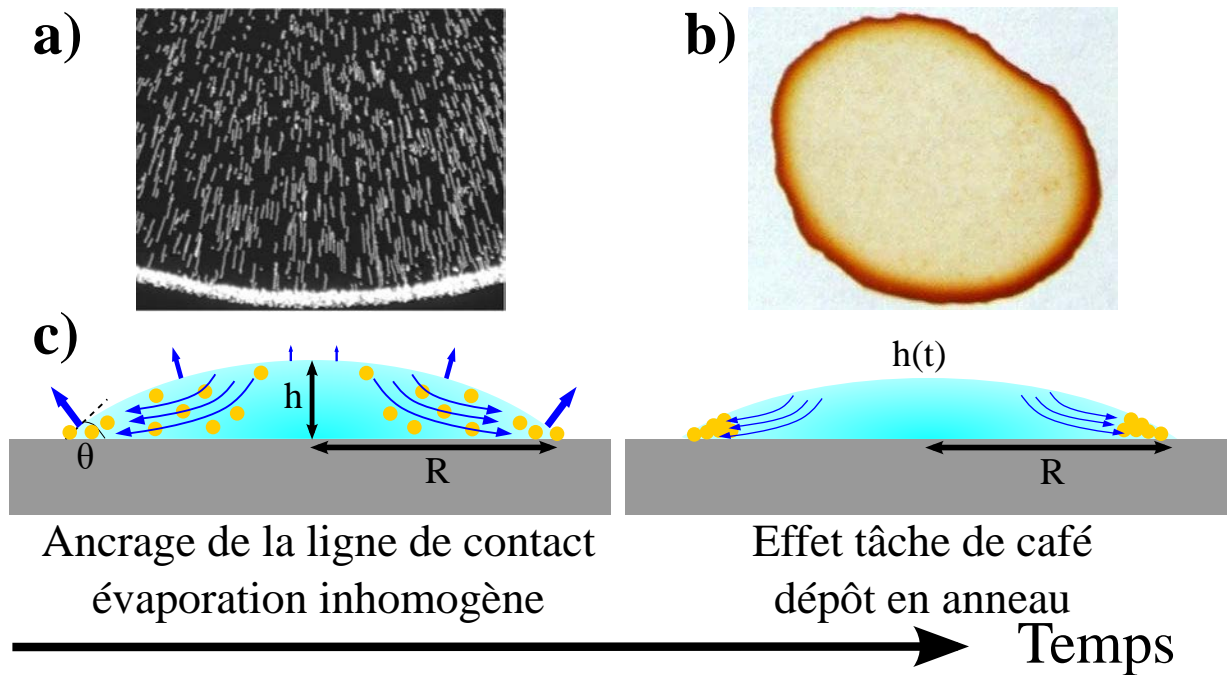
## C. Retour sur les larmes du vin

Cet effet Marangoni est à l'origine du bourrelet formé dans les larmes du vin. En effet, suite à l'évaporation préférentielle et plus rapide de l'alcool en haut du verre, la tension de surface augmente à la ligne de contact puisque  $\gamma_{\text{eau}} > \gamma_{\text{alcool}}$ . Un effet Marangoni solutal apparaît alors et entraîne le film liquide vers le haut. Son accumulation génère un bourrelet qui se déstabilise à cause de la gravité qui le tire vers le bas. Cette instabilité, appelée "instabilité de Rayleigh-Plateau", naît de la compétition entre la gravité (qui tire vers le bas) et la tension de surface induite par l'évaporation (qui tire vers le haut). Cette instabilité instaure alors la forme de "doigts" qui s'écoulent le long du verre.

## II. Effet tâche de café

Un autre effet intéressant du quotidien qui mêle évaporation et capillarité est l'effet "tâche de café" dont une première compréhension expérimentale et théorique a été proposée par Deegan *et. al.* en 1997 [6–8], puis qui a été décrit plus en détails (théoriquement) par Hu et Larson [9,10].

Nous avons tous vu les tâches en forme d'anneaux qu'une goutte de café peut faire sur une table après son évaporation (voir figure 1.4). Cette tâche découle d'une physique extrêmement riche qui ouvre la voie à toute une série d'applications. En effet, une goutte de café déposée sur un substrat n'est qu'une suspension de grains de café dans de l'eau. Néanmoins, à cause de l'incapacité des grains de café à s'évaporer, ceux-ci se déposent sur le substrat. En parallèle, la forme de la goutte provoque une évaporation non-homogène qui est notamment plus grande aux bords. Par conservation de la masse, des écoulements radiaux orientés vers les bords de la goutte sont générés en son sein et transportent les particules vers les bords [11–13].



**Figure 1.4** – Illustration de l'effet tâche de café. **a)** Photo extraite de [6]. Des particules se déplacent vers les bords d'une goutte d'eau à cause de son évaporation. **b)** Image extraite du site : Science étonnante, page "L'origine des ronds de café". **c)** Schéma explicatif de l'effet tâche de café. L'évaporation (flèches bleues) inhomogène en surface de la goutte induit des écoulements dans la goutte transportant les particules (ronds jaunes) vers les bords.

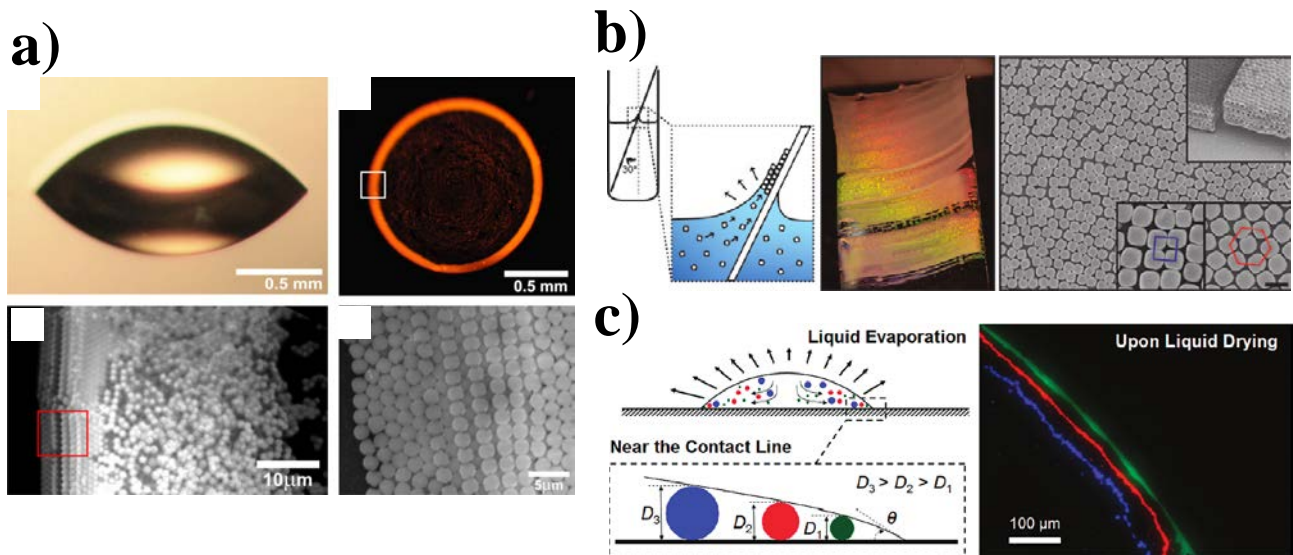
Cela donne ainsi un dépôt de particules en forme d'anneau correspondant à l'empreinte de la goutte qui s'est évaporée. Cet effet démontre que l'association entre évaporation et capillarité permet de contrôler l'auto-organisation de particules passives et de les déposer sur un substrat à partir du moment où on peut contrôler les écoulements qui les agglomèrent. L'exploitation de cet effet a notamment reçu un important intérêt de la part de la communauté scientifique depuis ces deux dernières décennies de par la diversité des phénomènes physiques mis en jeu [14–22].

### III. Exploitation de l'effet tâche de café pour l'assemblage de particules

Cette technique d'auto-assemblage de particules de type "bottom-up" semble représenter une alternative peu coûteuse face à des techniques dites "top-down" telle que la lithographie qui érode une surface pour structurer un matériau [23].

#### A. L'organisation microscopique des particules au centre des propriétés macroscopiques

Un des avantages des effets mis en jeu dans l'effet tâche de café est de pouvoir organiser des particules à l'échelle micrométrique afin de contrôler ou d'améliorer les propriétés macroscopiques des surfaces [24]. En effet, des études ont montré que l'organisation (cubique ou hexagonale par exemple) des particules dépend de la vitesse d'évaporation [25–28] (voir figure 1.5-a-b) et permet de trier des particules de tailles différentes après séchage [29–31] selon la géométrie du système qui s'évapore (voir figure 1.5-c). Un premier exemple d'applications est de pouvoir revêtir des substrats afin d'améliorer leurs propriétés optiques, que ce soit pour l'utilisation de plasmons [32], pour les propriétés de réflexion [33–36] (voir figure 1.5-b) ou afin d'optimiser le rendement des panneaux solaires [37]. D'autres études ont montré que cela permet d'organiser des cristaux liquides entre eux [38, 39].

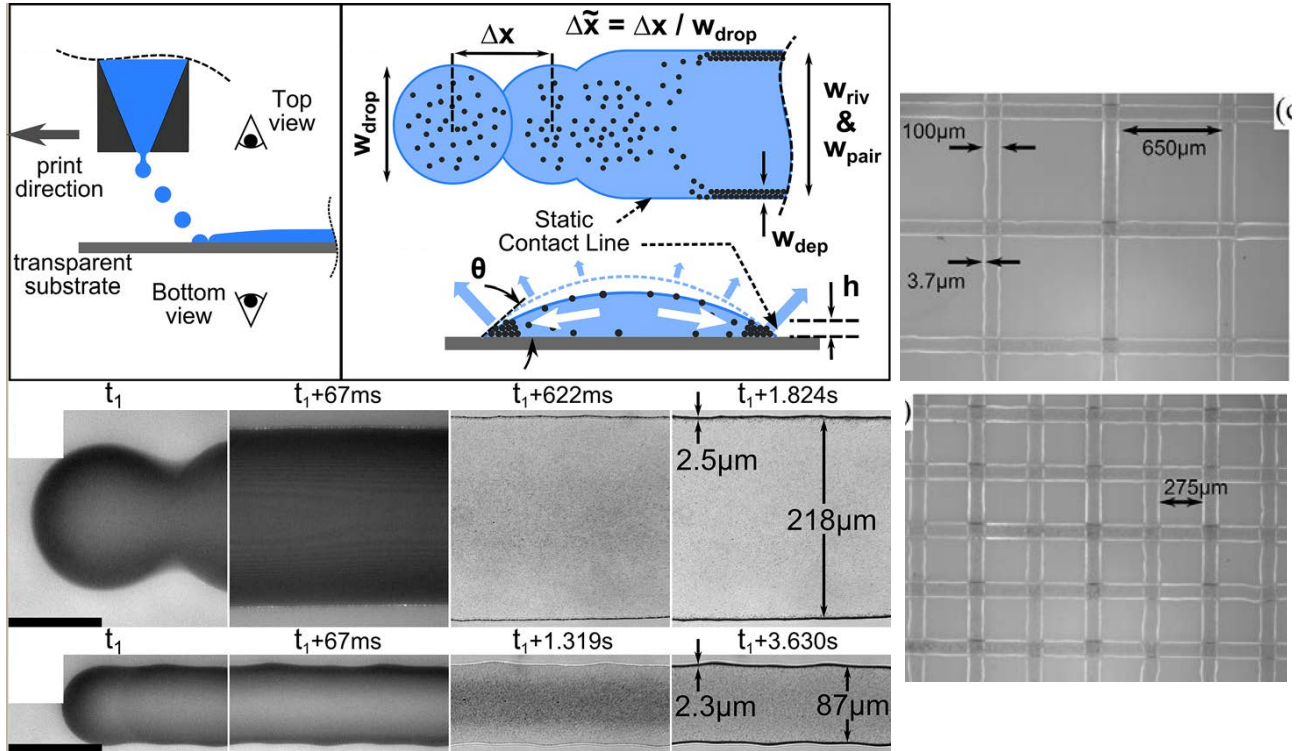


**Figure 1.5** – Illustration de l'organisation microscopique des particules. **a)** Images extraites de [25] où l'organisation des particules à la ligne de contact est observée au microscope et dépend de la position dans l'échantillon. **b)** Images extraites de [33] où une évaporation "verticale" le long d'une plaque est réalisée. L'agencement des particules (cubique ou hexagonal) dépend de la vitesse d'évaporation et modifie les propriétés optiques. **c)** Images extraites de [30]. Une goutte contenant trois types de particules, de couleur et taille différentes, est évaporée. L'organisation à la ligne de contact permet de "trier" les différents types de particules.



## B. L'effet tâche de café dans l'impression de circuits

L'effet tâche de café peut être aussi exploité pour l'impression sur substrat (appelé "ink-jet printing") [40–43]. Le principe est illustré sur la figure 1.6. Une série de gouttes est déposée sur une ligne à l'aide d'un jet afin de former une colonne de fluide. Les particules se déposent sur les bords de la colonne de liquide et il est possible de créer un circuit "imprimé" de cette manière. Pour des particules conductrices, ces circuits peuvent être utilisés en électronique [36, 44–49]. De la même manière, des milieux sélectivement isolants [50, 51] ou poreux [52] (après séchage d'une goutte contenant des céramiques) peuvent être créés.

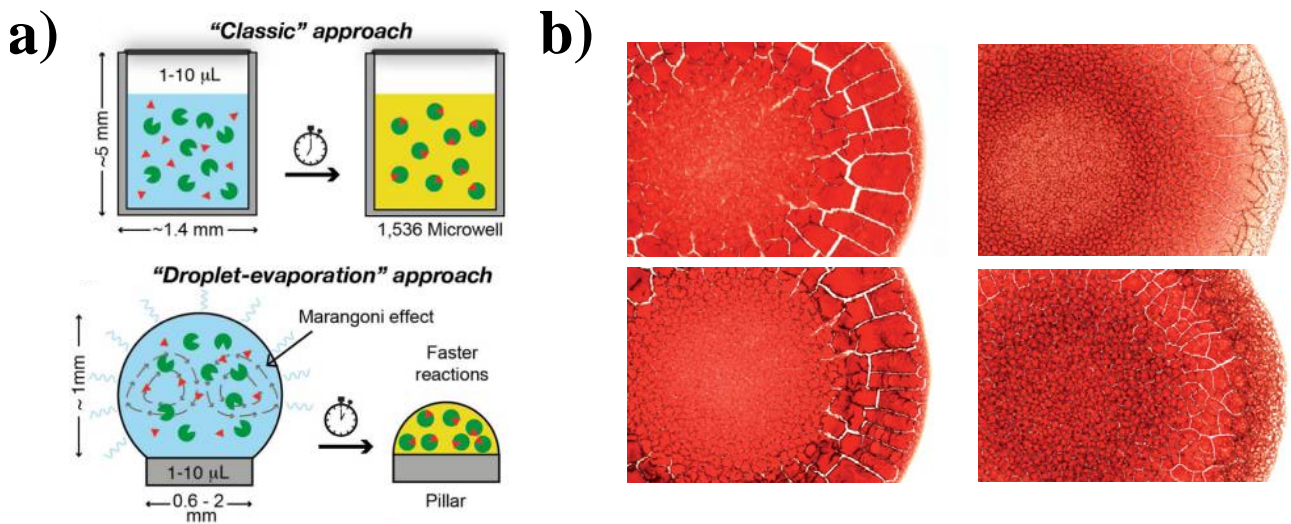


**Figure 1.6** – Illustration du principe de l'impression par effet tâche de café. Les images sont extraites de [44]. Un jet de gouttes est déposé de manière continue sur un substrat. Les particules se déposent sur les bords des colonnes de liquide par effet tâche de café créant ainsi des réseaux de lignes.

En revanche, cette utilisation est limitée à des géométries en forme de lignes. De plus, les dimensions des lignes et dépôts ne sont pas facilement modulables [53] à cause de la taille minimale que les gouttes peuvent avoir au moment de leur génération.

## C. L'évaporation de gouttes pour la chimie et la biologie

L'évaporation d'un solvant contenant des solutés biologiques est aussi intéressante à étudier ou à exploiter. De manière générale, les solutés présents dans des échantillons biologiques peuvent interagir entre eux lors du processus d'évaporation. Leur constitution peut aussi modifier les propriétés de l'interface liquide/air afin de créer des gradients de tension de surface associés à des contraintes mécaniques. Ainsi, des effets Marangoni sont créés à cause des propriétés spécifiques des solutés [54]. Ces effets peuvent alors être exploités pour accélérer une réaction enzymatique [55, 56] comme le montre la figure 1.7-a.



**Figure 1.7 – a)** Accélération d’une réaction enzymatique à l’aide de l’évaporation. Images extraites de [55] expliquant que l’évaporation augmente la concentration en réactif et facilite le déclenchement de réactions enzymatiques. **b)** Séchage de gouttes de sang et application à la détection de maladies. Images extraites de [57] où des gouttes de sang d’individus sains (gauche) et atteints d’hyperlipidaemia (droite) sont comparées : les motifs obtenus sont différents selon si l’individu est sain ou non.

D’un point de vue chimique et de la caractérisation d’échantillons, le fait que les solutés se concentrent au cours de l’évaporation permet de les détecter par spectroscopie RAMAN [58–62] alors même que la concentration initiale en soluté était trop faible pour être déterminée.

L’exploitation et l’analyse des formes de dépôt ont aussi été proposées pour détecter la présence de maladies. Cette idée a initialement été proposée par Bolen en 1942 [63], mais ce n’est que depuis 2010 que des applications plus contrôlées sont apparues [57, 64–68]. Des maladies concernant le sang peuvent être détectées en analysant les craquelures que forment les croûtes de globules rouges séchés (voir figure 1.7-b). Une autre application du séchage et des forces capillaires est de pouvoir étirer, sans contact, un brin d’ADN tout en le fixant sur un substrat [69].

Toutes ces illustrations montrent à quel point l’auto-assemblage par effet tâche de café peut être intéressant même si seuls des organisations simples de dépôts sont possibles.

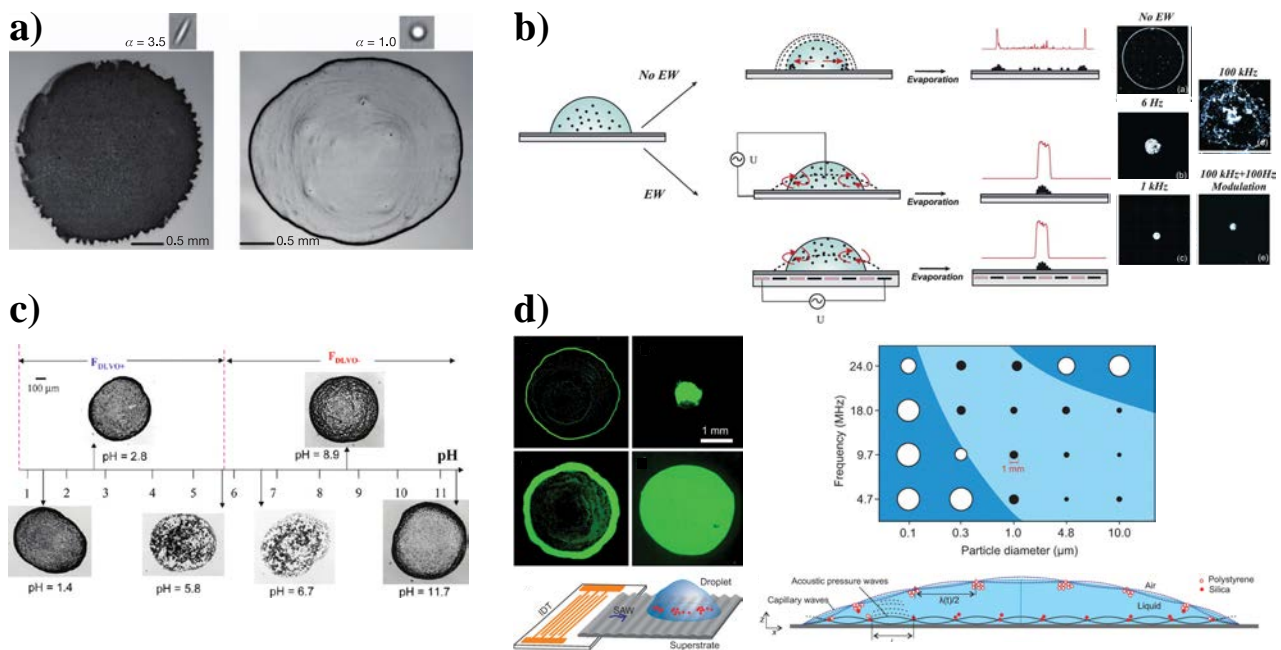
## IV. Suppression de l’effet tâche de café

L’effet tâche de café présente un intérêt pour plusieurs applications comme discuté ci-dessus. Néanmoins, il peut parfois être plus intéressant d’obtenir des dépôts uniformes et non en forme de lignes ou d’anneaux en "supprimant" cet effet de manière contrôlée. Cela veut dire qu’il faut modifier les propriétés du liquide ou de l’évaporation afin de modifier les écoulements engendrant le dépôt [70–72].

## A. Modification des propriétés de la suspension et de l'évaporation ou utilisation de forces externes

Une méthode intéressante pour contrer l'effet tâche de café est de modifier les propriétés de l'évaporation. Un exemple consiste à pré-texturer les surfaces afin d'y déposer des gouttes sur un substrat hydrophobe [73–75] dans le but d'avoir un fort angle de contact et d'obtenir des dépôts plus uniformes [19,76,77]. Cela peut aussi être réalisé en modifiant la concentration initiale en particules, leur taille, ou leur forme [78–82] (voir figure 1.8-a).

L'interaction des particules entre elles, ou avec l'interface et le substrat a aussi une importance capitale pour contrôler la forme des dépôts. Bhardwaj *et. al.* [83] ont montré que lorsque les particules sont chargées, une augmentation de la salinité ou du  $pH$  peut engendrer des dépôts uniformes (voir figure 1.8-c) grâce aux interactions électrostatiques décrites par la théorie DLVO. Une extension de ces observations a été faite pour l'ajout de tensioactifs chargés qui modifient l'état de charge des particules par adsorption [84–87]. Une méthode plus versatile a été proposée par Anyfantakis *et. al.* [88] pour contrôler l'interaction entre les particules chargées et le substrat par modification optique de la configuration de ces tensioactifs.



**Figure 1.8** – **a)** Utilisation de particules ellipsoïdales pour obtenir des dépôts homogènes. Images extraites de [78]. **b)** Exploitation de l'électromouillage pour induire des dépôts centrés. Images extraites de [89]. Ici, une tension alternative est appliquée à la goutte pour faire osciller sa ligne de contact et empêcher l'accrochage des particules aux bords. **c)** Modification des interactions entre particules grâce à la modification du  $pH$ . La géométrie des dépôts (homogènes ou anneaux) dépend de la concentration initiale en ions. Images extraites de [83]. **d)** Utilisation des ondes acoustiques grâce à une plaque vibrante pour piéger les particules dans les noeuds de pression et obtenir des dépôts uniformes. La possibilité d'obtenir un dépôt uniforme dépend de la fréquence des ondes ainsi que de la taille des particules. Images extraites de [90].

La viscosité est également un paramètre important. L'augmentation de la viscosité en ajou-

tant un polymère permet, en plus de solidifier les dépôts en fin d'évaporation, d'obtenir des dépôts tout aussi uniformes ou centrés selon les propriétés du polymère utilisé [91–99]. L'avantage de cette méthode est notamment de pouvoir piéger des particules dans une matrice continue et solide. Néanmoins, si des contraintes mécaniques (dues à des écoulements par exemple [100]) apparaissent, alors le gel de polymères peut se déformer et induire une surface rugueuse qui n'est peut être pas recherchée.

L'utilisation de champs extérieurs pour induire des forces locales sur les particules ou la ligne de contact a aussi été explorée dans la littérature. Par exemple, les effets d'électromouillage ou de migration (electrophorèse par exemple) [89, 101–105] ont été exploités pour recentrer les dépôts et créer des agrégats de particules. Malheureusement, la mise en place de ces techniques nécessite la pré-impression d'un circuit électrique (voir figure 1.8-b), ce qui rend difficile leur exploitation. Les ondes acoustiques peuvent aussi être exploitées [90, 106] car elles permettent de piéger les particules dans les noeuds de pression (voir figure 1.8-d). De la même manière que précédemment, il peut être difficile d'implémenter cet effet de manière dynamique puisque le choix des fréquences acoustiques reste subtile.

## B. Création de nouveaux écoulements : exploitation des effets Marangoni

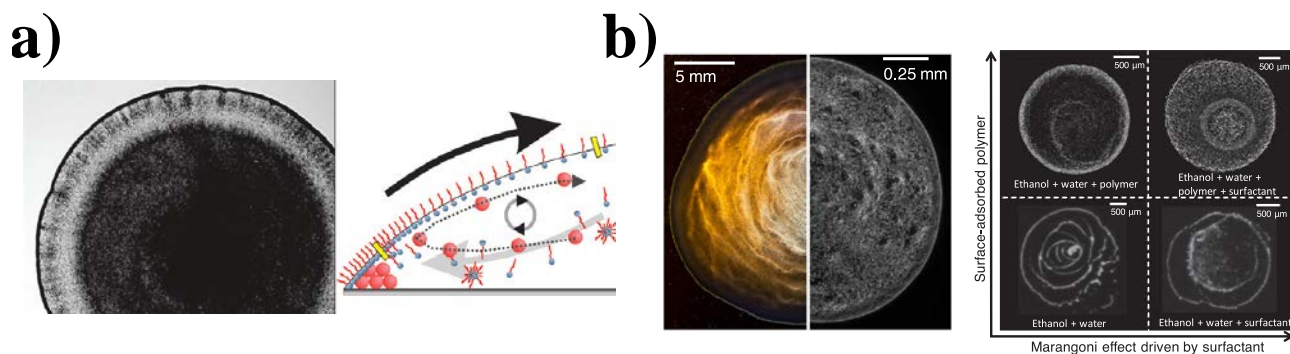
Une méthode intéressante pour pouvoir contrôler le dépôt de particules est la génération de nouveaux écoulements à partir des phénomènes capillaires. En effet, un gradient de tension de surface engendre une contrainte à l'interface entre la goutte et le milieu dans lequel elle s'évapore. Cette contrainte induit alors des écoulements dans la goutte par contraintes visqueuses. Il y a deux façons de modifier la tension de surface : soit par ajout d'un soluté à la surface de la goutte initiale et ayant une tension de surface différente de celle du liquide (effet soluto-capillaire ou Marangoni solutal) ; soit par chauffage local (effet thermocapillaire ou Marangoni thermique).

### 1. Effets solutaux

L'effet Marangoni solutal a été très étudié afin de contrer l'effet tâche de café lorsque la modification de la tension de surface est générée par la présence d'un tensioactif [107–110]. Un tensioactif est une longue molécule organique composée de deux parties : une chaîne carbonée hydrophobe et une tête polaire hydrophile. Les tensioactifs ont alors la faculté de se fixer à l'interface entre deux fluides. Ainsi, les écoulements dus à l'évaporation poussent les tensioactifs insolubles vers les bords de la goutte saturant l'interface et créant une force de réaction opposée aux écoulements évaporatifs comme montré sur la figure 1.9-a. Une démonstration spectaculaire et "quotidienne" de cet effet sur le dépôt de particules a été proposée par Kim *et. al.* [111] lors de l'étude de l'évaporation d'une goutte de whisky. L'association entre l'évaporation préférentielle de l'alcool et la présence de polymères (ici du sucre, le houblon, etc...) a permis d'obtenir un dépôt de particules uniforme (voir figure 1.9-b).

Une extension de ces études correspond à l'utilisation d'une vapeur d'alcool au dessus d'une goutte d'eau (ou inversement) afin de contrôler la dose de composés volatiles à l'in-

terface [112–115]. Un avantage de cette méthode est que le solvant et le soluté s'évaporent en même temps, introduisant une pollution temporaire du système.



**Figure 1.9** – Utilisation de l'effet Marangoni solutal pour le dépôt de particules. **a)** Utilisation d'un détergent durant l'évaporation d'une goutte d'eau. Images extraites de [110]. Le tensioactif se fixe en surface et la sature induisant une contrainte orientée vers le centre de la goutte en surface. **b)** Étude de l'évaporation d'une goutte de whisky et reconstitution du dépôt uniforme en fonction de l'ajout de tensioactifs et de polymères. Images extraites de [111].

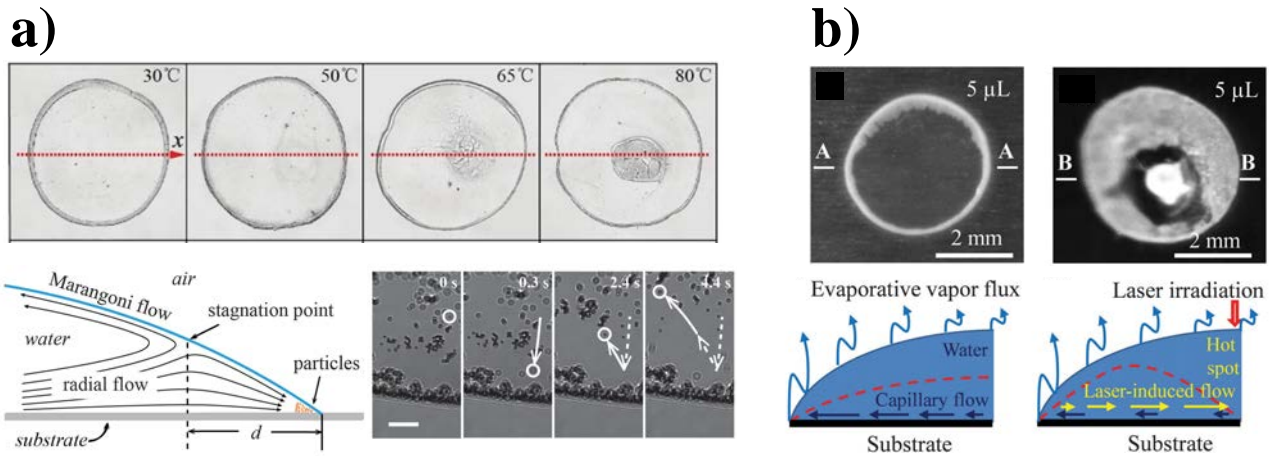
Une alternative très versatile pour contrôler les écoulements est d'utiliser les lasers afin de photoactiver une molécule tensioactive [116–119]. Dans ces articles, des tensioactifs (AzoTab) peuvent passer de leur configuration *cis* à leur configuration *trans* facilement par excitation optique dépendante de la longueur d'onde. Ces premières démonstrations ont notamment prouvé l'utilité et le fort potentiel des lasers dans un futur contrôle dynamique des écoulements.

## 2. Effets thermiques

En parallèle des études réalisées sur l'effet solutal, l'effet thermique a aussi connu un essor très important. Plusieurs recherches ont montré que le chauffage du substrat permet également d'obtenir des dépôts centrés grâce au gradient de température [120–123]. Un exemple de résultats obtenus par Li *et. al.* est présenté sur la figure 1.10-a. Ici, le gradient de température imposé par le substrat génère des rouleaux de recirculation Marangoni qui permettent d'écartier les particules des bords de la goutte. Cela empêche les particules d'être "perdus" par effet tâche de café.

De la même manière que précédemment, la versatilité des lasers peut être exploitée pour chauffer localement et contrôler de manière précise le gradient de température [124–127], et donc les écoulements thermocapillaires. Ces expériences ont à nouveau démontré l'avantage des lasers dans la manipulation des fluides<sup>1</sup>.

1. L'utilisation des lasers a d'ailleurs été étendue pour manipuler des objets uniques tels que des particules [128–131] ou des gouttes [132–134].



**Figure 1.10** – Utilisation de l'effet Marangoni thermique pour le dépôt de particules. **a)** Chauffage d'une goutte par le substrat et recirculation Marangoni. Images extraites de [122]. Des rouleaux de recirculations sont induits par chauffage et une fraction de particules s'écarte des bords de la goutte. **b)** Utilisation d'un laser pour chauffer localement. Images extraites de [124]. Des écoulements sont orientés selon le gradient de température.

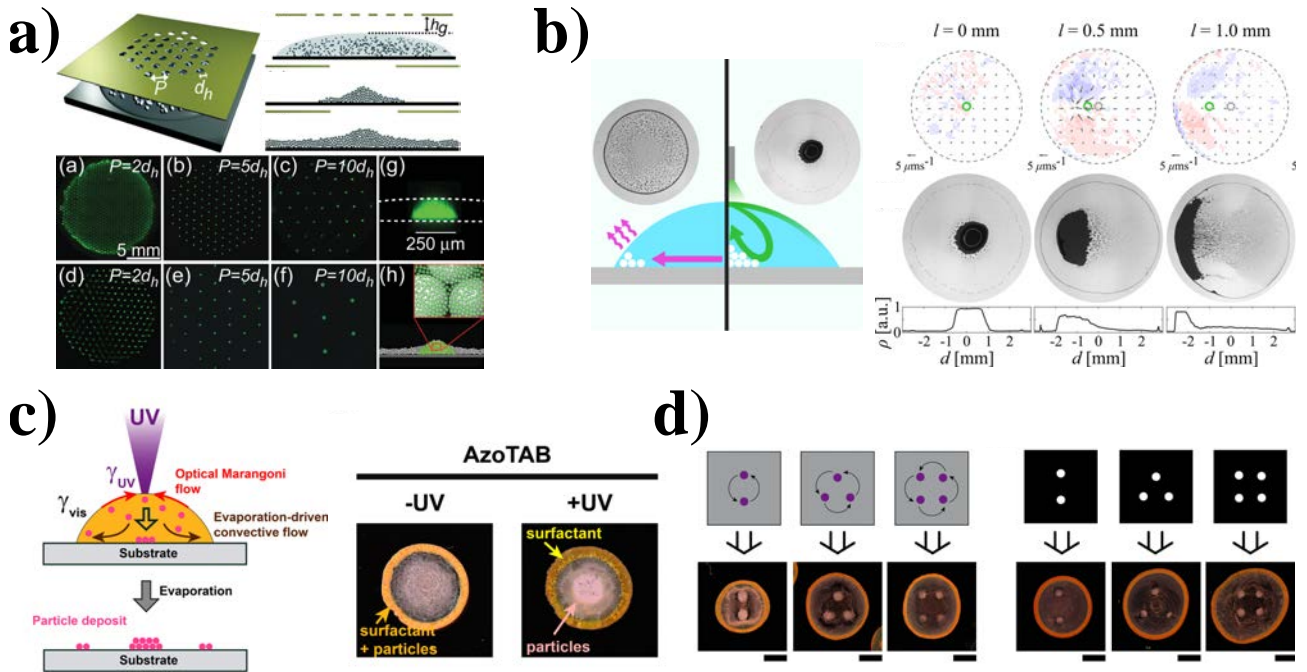
## V. La modulation dynamique des écoulements : utilisation de masques

Toutes ces recherches ont montré que l'association de l'évaporation avec les phénomènes capillaires avait un grand intérêt au niveau applicatif sur l'auto-organisation d'un soluté sur substrat. Un large panel multi-physique de modulations de cette auto-organisation a été proposé et continue d'être exploré de manière intensive. La communauté scientifique cherche alors à déterminer quelle est la meilleure configuration pour contrôler la forme des dépôts de particules de manière dynamique, reproductible et économique. Une première tentative est de préparer un substrat par lithographie afin de remplir les "trous" par les particules [126, 135] (voir figure 1.11-a). Un désavantage de cette méthode provient de la difficulté pour préparer des substrats complexes.

De manière équivalente, l'évaporation peut être modulée spatialement en utilisant des masques pour favoriser l'évaporation au niveau des trous [136, 137] (voir figure 1.11-a). Malheureusement, cette méthode reste limitée à des résolutions de l'ordre du millimètre. Un pendant de cette méthode est d'accélérer l'évaporation par ventilation [138]. Cependant, cette méthode semble être restée cantonnée au niveau théorique.

L'utilisation des masques a été étendue au cas du chauffage laser [125, 139] et reste, à l'heure actuelle, à la même résolution spatiale : dépôts de taille de l'ordre du millimètre. Des dépôts de très petites tailles ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) ont pu être obtenus par chauffage laser suite au chauffage extrême d'une surface plasmonique [140, 141] dans le but de créer une bulle. Cependant, ces configurations restent encore trop particulières pour être exploitées à large échelle.

Des activités similaires ont été réalisées en exploitant l'effet solutocapillaire. D'un côté, l'utilisation d'une vapeur d'alcool a permis d'obtenir des dépôts contrôlés et non pollués [113]



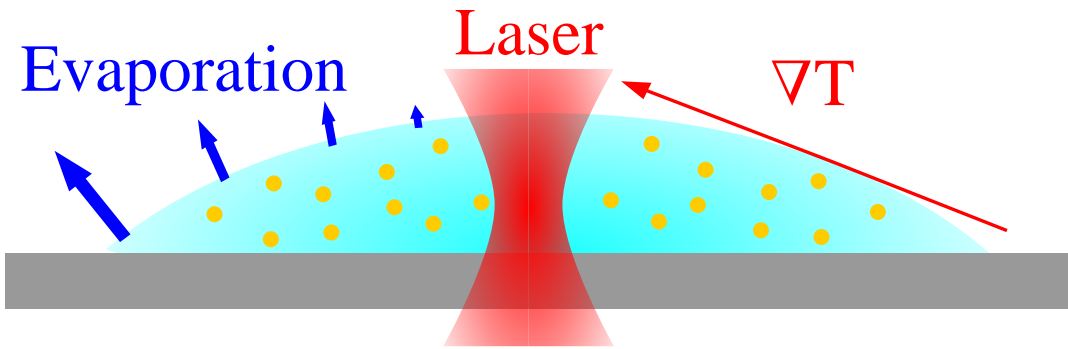
**Figure 1.11** – *Utilisation des masques pour moduler le dépôt de particules. a)* Principe de la lithographie évaporative. Images extraites de [136]. *b)* Utilisation d'une source de vapeur localisée pour induire des effets Marangoni de distribution contrôlée. Images extraites de [113]. *c)* et *d)* Utilisation de tensioactifs photoactivables et des masques pour structurer l'illumination et les écoulements. Images extraites de [116]. Barres d'échelles de *d)* : 2 mm.

(voir figure 1.11-b). Cependant, cette méthode est restée à une résolution de l'ordre du millimètre. D'un autre côté, l'utilisation de tensioactifs photoactivables a donné des dépôts plus modulables [116,142] (voir figure 1.11-c-d). En revanche, les auteurs de ces articles ont montré la complexité du choix des solutions à utiliser. De plus, l'utilisation de ces tensioactifs reste vue comme une "pollution" du substrat qui peut être indésirable pour de futures applications.

La présentation de cet état de l'art a montré que l'effet Marangoni est particulièrement adapté pour contrôler les écoulements. Dans ce contexte, l'utilisation des lasers, qui sont versatiles et faciles à structurer spatialement, apparaît comme très intéressante. Malgré des premières méthodes prometteuses, il n'existe pas, à notre connaissance, d'études détaillées sur les dépôts engendrés par chauffage laser en fonction des paramètres du laser. De plus, en vue de futures applications, il est essentiel de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Un travail de modélisation reste donc à faire.

## VI. Le travail proposé dans cette thèse

Dans cette thèse, nous allons proposer une méthode expérimentale pour déposer, de manière simple et versatile, des particules sur un substrat et de manière contrôlée. Nous allons axer notre étude sur le chauffage laser d'une goutte qui s'évapore (voir figure 1.12) et nous allons particulièrement nous attacher à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Nous allons aussi tester le couplage entre l'effet thermique du laser et d'autres effets spécifiques aux solutions utilisées.



**Figure 1.12** – Schéma du problème : un laser est envoyé dans une goutte posée sur un substrat, qui s'évapore et qui contient des particules.

Suite à cette introduction, qui a montré l'étendue des recherches et des phénomènes impliqués dans l'évaporation de suspensions colloïdales, nous allons décrire les montages et techniques expérimentales employés (chapitre 2).

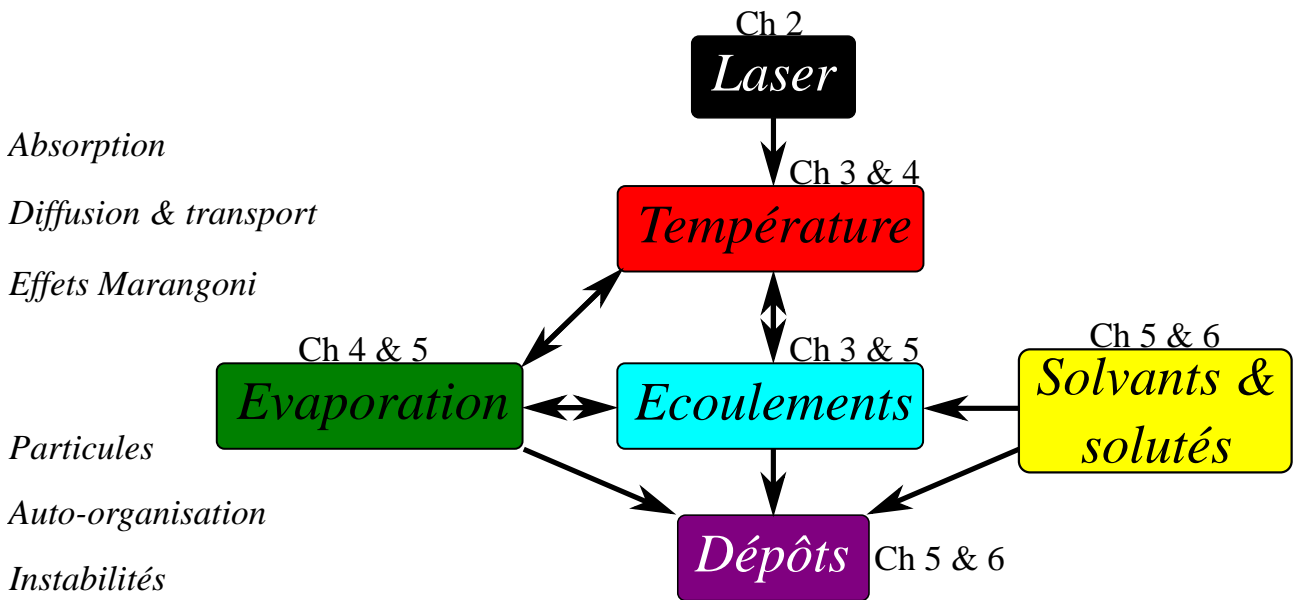
Dans le chapitre 3 de cette thèse, nous allons nous intéresser aux écoulements induits par le chauffage laser, ainsi qu'à la modélisation du lien entre champ de température et écoulements.

Dans le chapitre 4, nous allons modéliser l'évaporation des gouttes étudiées dans le chapitre 3 afin de prédire les temps caractéristiques d'évaporation. Ensuite, nous étudierons en détail le chauffage laser afin de modéliser correctement le lien entre les paramètres du laser et les paramètres de l'élévation de température.

Après ces premières modélisations des écoulements, de l'évaporation et de la température, nous allons nous intéresser au dépôt de particules et particulièrement à sa morphologie dans le chapitre 5. Nous verrons que ce paramètre pourra être amélioré en exploitant d'autres effets (charge des particules, viscosité) et particulièrement dans le cas de l'ajout d'une faible quantité de tensioactifs.

Enfin, nous étudierons au chapitre 6 le cas des solutions fortement concentrées en particules afin d'étudier l'émergence d'effets mécaniques, ainsi que les dépôts en 3D. Une carte mentale décrivant les différentes études présentées dans ce manuscrit est proposée sur la figure 1.13.





**Figure 1.13** – Carte mentale du plan du manuscrit et des différents champs étudiés.

# Chapitre 2

## Systemes et techniques experimentaux

---

Dans ce chapitre, nous allons présenter le montage expérimental qui a été utilisé durant tout le projet, ainsi que les différents types d'échantillons étudiés. Nous nous attarderons ensuite sur la caractérisation des systèmes optiques, et plus particulièrement sur les méthodes de mesure du champ de température. Ce dernier point permettra notamment de comprendre, dans les chapitres suivants, le lien entre l'absorption de l'onde laser et les écoulements résultants.

### I. Montage expérimental

Dans cette section, nous décrivons le montage utilisé pour cette étude. Nous allons ensuite présenter les substrats et solutions utilisés avant de terminer par la caractérisation du laser.

#### A. Description de l'expérience

Une photo du montage expérimental est proposée sur la figure 2.1. Un schéma simplifié de ce montage est représenté sur la figure 2.2. Celui-ci peut se décomposer en trois sous-ensembles qui sont indépendants les uns des autres. Chaque sous-ensemble correspond à une caméra permettant de caractériser une grandeur physique.

Le premier ensemble (figure 2.2-a) concerne le chauffage laser. Une diode laser infrarouge (LUMICS, LuOcean Mini) opérant à la longueur d'onde  $\lambda_0 = 1470 \text{ nm}$  génère un faisceau laser gaussien continu qui est collimaté grâce à un système de fibre/lentille et un système télescope (lentilles  $L_1$ ,  $f = 9 \text{ cm}$  et  $L_2$ ,  $f = 4 \text{ cm}$ , ThorLabs). Le faisceau est ensuite envoyé dans un objectif de microscope  $O_L$ , monté sur une platine de translation suivant l'axe du faisceau (axe  $Z$ ), afin d'être focalisé dans un échantillon. Trois objectifs différents ont été utilisés afin de faire varier la taille du faisceau laser : un objectif 2.5X (Zeiss,  $NA = 0.075$ ), puis un 8X (Nacht Vision,  $NA = 0.25$ ), et enfin un 20X (Olympus LC Plan,  $NA = 0.45$ ). Ces trois objectifs focalisent le faisceau sur des tailles caractéristiques  $w_0 = 320 - 110 - 60 \mu\text{m}$  respectivement. Une caméra infrarouge (FLIR SC7000, gamme spectrale  $\Delta\lambda = 1.5 - 5.1 \mu\text{m}$ , IR Objective FLIR ATS L0905), permet d'observer l'échantillon chauffé sous un angle  $\varphi$  par rapport à la verticale (axe du faisceau). L'angle  $\varphi$  est choisi égal à  $\varphi = 55^\circ$  à cause des contraintes géométriques du

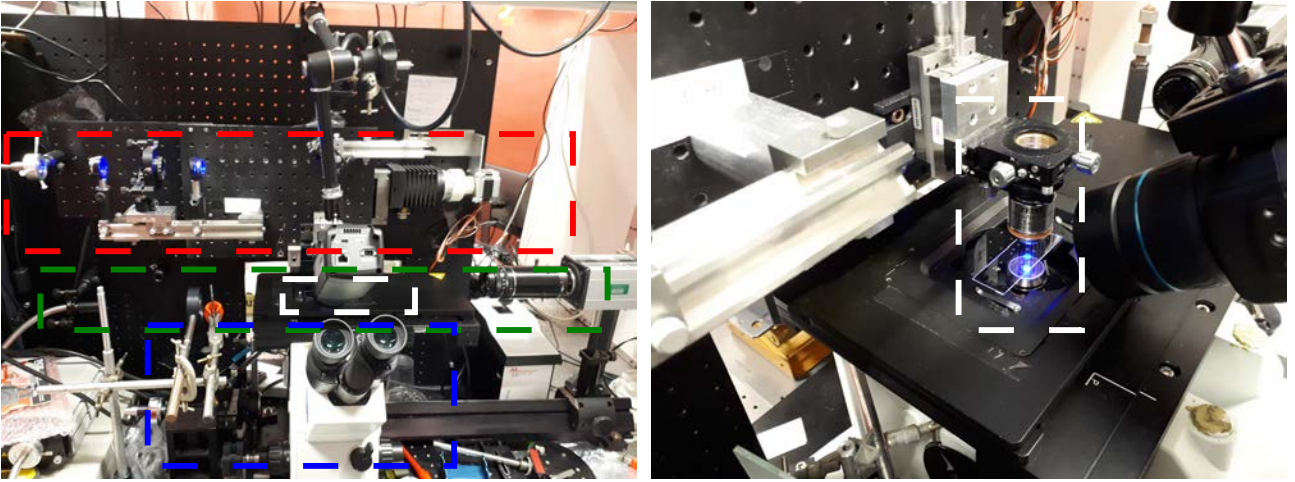
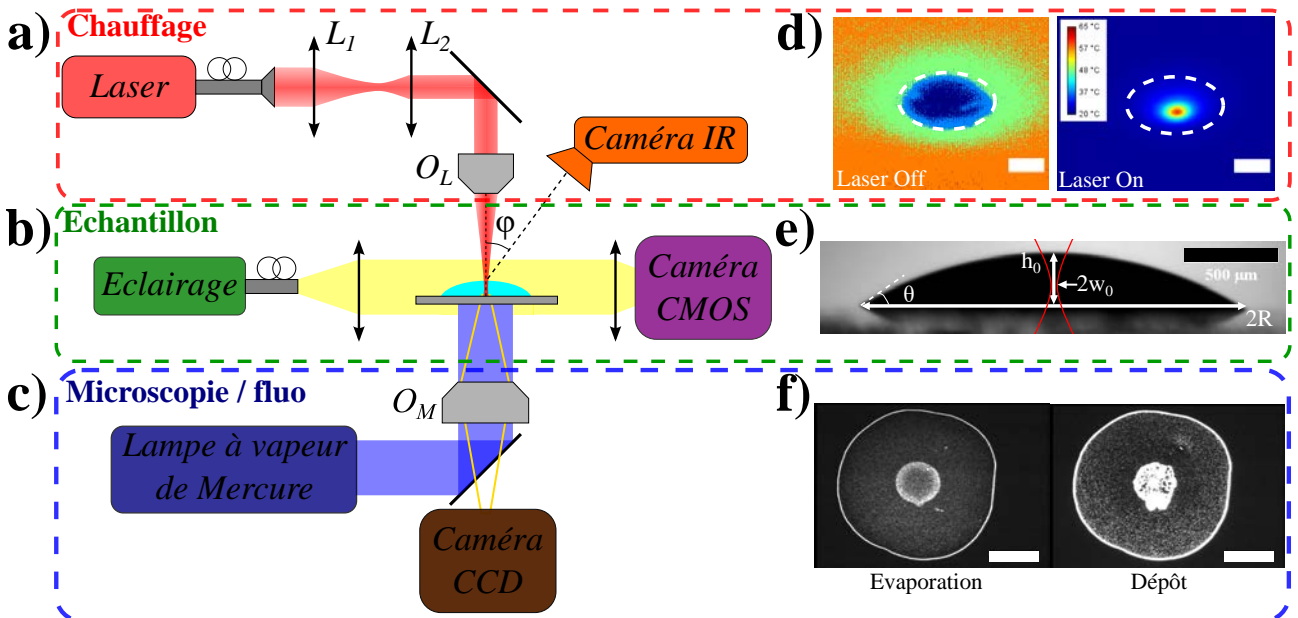


Figure 2.1 – Photo du montage expérimental.



**Figure 2.2** – Schéma du montage expérimental. **a)** Un laser infrarouge est focalisé dans un échantillon dont la température est imagée par une caméra infrarouge. **b)** L'échantillon est observé de côté par transmission à l'aide d'une caméra CMOS. **c)** L'échantillon est aussi observé par le bas à l'aide d'un microscope de fluorescence et d'une caméra CCD. **d)** - **e)** - **f)** Exemples d'images obtenues par les caméras respectivement placées en a), b) et c). Toutes les barres d'échelle sont de  $500\ \mu\text{m}$ .

montage. Nous verrons cependant que, dans notre cas, cette inclinaison a peu d'influence sur les résultats obtenus. Cette caméra permet de cartographier la température dans l'échantillon comme le montrent les deux images proposées sur la figure 2.2-d.

Le second ensemble concerne l'échantillon et la caractérisation de son profil (figure 2.2-b). L'échantillon est constitué d'une goutte de suspension colloïdale qui est déposée sur un substrat transparent. Ce dernier est fixé sur une platine de translation (Markzhauzer Wetzlar). L'échantillon s'évapore à l'air libre et dans les conditions ambiantes de température et de pression (donc

de taux d'hygrométrie variant  $RH = 30 - 75\%$  suivant la météo). L'échantillon est éclairé de côté par une lampe blanche et est imagé par une caméra CMOS (ANDOR Zyla sCMOS, avec un objectif photographique X-Fujimen  $f = 50 \text{ mm}$ ) permettant de caractériser la forme de la goutte au cours du temps. On peut alors définir ses paramètres géométriques : le rayon de la ligne de contact  $R$ , l'épaisseur à l'apex  $h_0$  et son angle de contact  $\theta$  comme le montre l'image de la figure 2.2-e. L'évolution temporelle de ces trois grandeurs permet de relier le volume  $V$  de la goutte au taux d'évaporation  $J$ .

Enfin, le troisième ensemble (figure 2.2-c) constitue un microscope inversé de fluorescence (Olympus, IX71). Une lampe à vapeur de mercure éclaire l'échantillon par le bas et, dans le cas d'une solution contenant des particules fluorescentes, la lumière ré-émise par fluorescence est récoltée par le bas par un objectif  $O_M$  de visualisation ( $X2.5$  Olympus,  $NA = 0.08$  protégé par une densité optique). Cette lumière est filtrée par un miroir dichroïque et l'échantillon est imagé par une caméra CCD (C5405 Hamamatsu), comme l'illustrent les images proposées sur la figure 2.2-f. Cette visualisation permet notamment de caractériser les écoulements et les dépôts de particules obtenus.

Avec ces trois visualisations, nous avons ainsi accès aux trois aspects qui nous intéressent : la température engendrée par l'absorption laser, l'évaporation via l'évolution de la géométrie de la goutte puis les écoulements et les dépôts par l'observation de traceurs fluorescents.

## B. Caractéristiques des échantillons

### 1. Les solutions utilisées et la méthode de dépôt

Les solutions utilisées sont des solutions constituées de billes commerciales. Deux types de particules (une concentrée et une diluée) ont été utilisées en fonction de l'étude. Pour les solutions diluées, la longueur d'onde  $\lambda_0 = 1470 \text{ nm}$  est absorbée avec un coefficient  $\beta = 2356 \text{ m}^{-1}$  correspondant au coefficient d'absorption de l'eau.

Pour les essais effectués sur les solutions diluées (chapitres 3 et 5) une solution composée de billes de latex fluorescentes monodisperses (Polysciences, Fluoresbrite Plain YG<sup>1</sup> @2.5%wt) a été utilisée. Nous avons choisi de travailler principalement avec des particules de diamètre  $D = 1.0 \mu\text{m}$  et diluées à une concentration<sup>2</sup>  $C_\phi = 0.1 \text{ \%wt}$ . D'autres variantes de cette suspension ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la concentration et de la taille des particules sur le dépôt final. Avant chaque série d'expériences, les particules passent 20 minutes dans une cuve à ultrason afin d'éviter la formation d'agrégats<sup>3</sup>.

Dans le cas de l'étude portant sur les solutions concentrées (chapitre 6), une solution TM-50 (Sigma-Aldrich) de Ludox (billes de Silice  $SiO_2$ ) commerciale a été utilisée. Ici, la concentration en particules est  $C = 40 \text{ \%wt}$  à l'origine<sup>4</sup> pour un diamètre de particules  $D = 22 \text{ nm}$ . Elles sont chargées négativement et stabilisées par un contre-ion de Sodium pour un pH d'utilisation

1.  $\lambda_{absorb} = 441 \text{ nm}$  et  $\lambda_{emise} = 485 \text{ nm}$ ;  $CV = 3\%$

2. La notation "%wt" signifie : fraction massique.

3. Les particules sont chargées négativement et la solution est stabilisée avec 0.05% de SDS selon le fabricant.

4. Densité  $d = 1.4 \text{ g/cm}^3$  par rapport à l'eau à température ambiante.

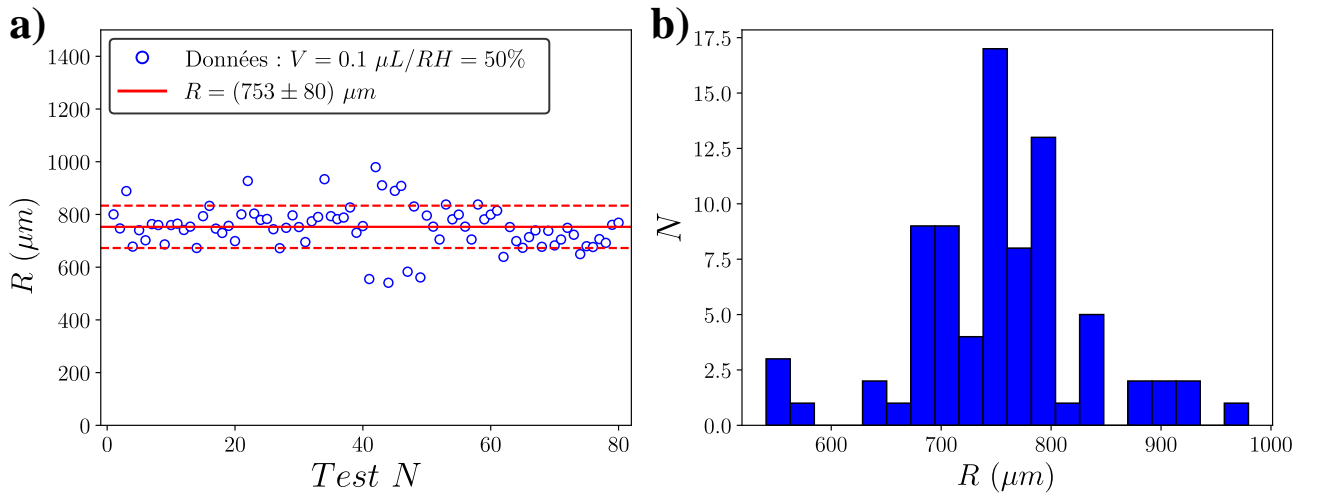
aux alentours de 9.

Toutes les dilutions ont été effectuées avec de l'eau Millipore ultra-pure (Type 1, conductivité  $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$ ). Dans certains cas (chapitre 5) de l'éthanol (Sigma Aldrich), du glycérol (Accross Organics), ou du Poly-Vinyl-Alcool (PVA, fourni par Fluka) peuvent être ajoutés dans le solvant. Des tensioactifs peuvent aussi être ajoutés afin d'étudier l'effet d'un gradient de soluté. Nous avons étudié notamment : le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS, fourni par USB)<sup>5</sup> et le Triton X-100<sup>6</sup> (Sigma-Aldrich). Ces deux tensioactifs sont respectivement chargé et neutre.

Le dépôt de gouttes est fait à l'aide de deux seringues de précision permettant de déposer des volumes de l'ordre du  $\mu\text{L}$  avec une bonne répétabilité. Pour des solutions diluées, nous utilisons une seringue SGE  $1\mu\text{L}$ . Pour les solutions concentrées de Ludox, nous utilisons une micropipette Eppendorf  $2.5 \mu\text{L}$ . Ces deux outils ont une précision constructeur d'environ 1% en volume.

## 2. Le substrat et son nettoyage

Le principal substrat utilisé est une série de lames de microscope en verre d'épaisseur  $h_s = 1 \text{ mm}$  (Thermo Scientific / Menzel-Gläser). Avant chaque série d'expériences, le substrat est lavé suivant un protocole défini et dont la reproductibilité des résultats (faible dispersion de l'angle de contact) a été évaluée via une étude statistique de plusieurs dépôts de gouttes. Les différents tests sont explicités en annexe A. Le protocole de nettoyage est répété deux fois et consiste en un rinçage avec de l'acétone puis avec de l'eau puis avec de l'éthanol puis un séchage avec de l'Argon.



**Figure 2.3** – Étude statistique du rayon de la ligne de contact pour des dépôts de gouttes de  $V = 0.1 \mu\text{L}$  sur une lame de verre nettoyée selon un rinçage Acétone-Eau-Ethanol puis séchage à l'Argon répété deux fois. L'humidité relative est  $RH = 50\%$ . **a)** Données tracées en fonction du numéro du test et **b)** en histogramme.

Malgré ces procédures, une dispersion de l'angle de contact existe malgré tout. Ceci est dû à de potentielles inhomogénéités de nettoyage qui sont incontrôlables à l'échelle de l'expérimenta-

5.  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ,  $M = 288.4 \text{ g/mol}$ ,  $s = 100 \text{ g/L}$ ,  $\text{CMC} = 8 \text{ mmol/L}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$

6.  $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{O}_{10}$ ,  $M = 624.8 \text{ g/mol}$ ,  $s = 100 \text{ g/L}$ ,  $\text{CMC} = 0.5 \text{ mmol/L}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$

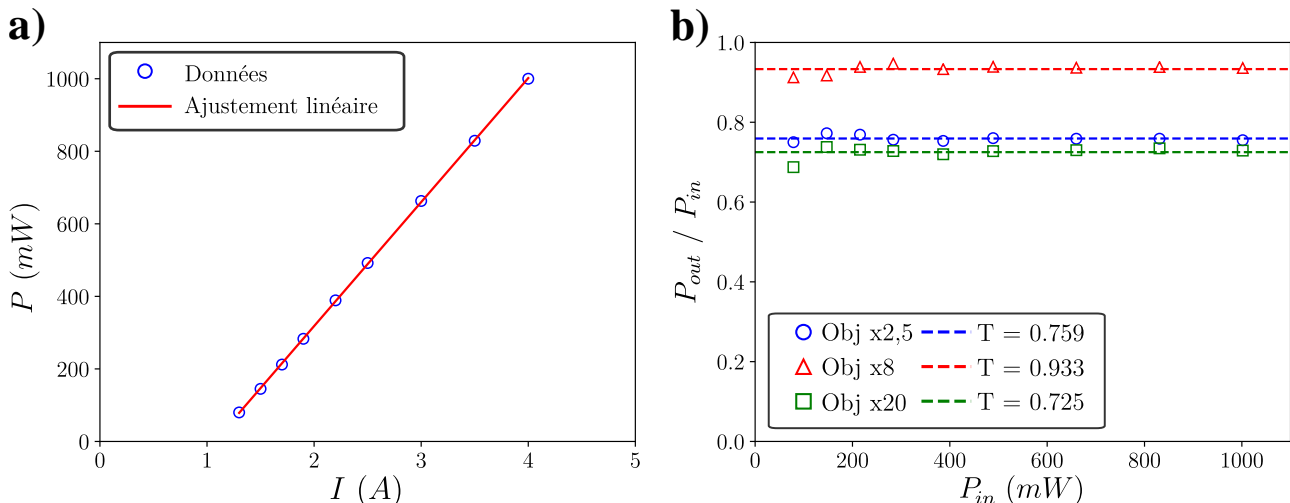
teur. Toutes ces incertitudes entraînent donc une dispersion du rayon de la goutte à la ligne de contact. Cette dispersion se répercute sur l'épaisseur de la goutte, ce qui influe directement sur la puissance laser absorbée par l'échantillon. La dispersion typique sur le rayon d'une goutte de volume  $V = 0.1 \mu L$  est représenté sur la figure 2.3. Sur 80 essais, il en ressort que le rayon moyen est de  $R = (753 \pm 80) \mu m$ , soit une dispersion de 11%. À cette échelle, la dispersion sur l'épaisseur de la goutte est environ deux fois plus grande. Les rayons de ligne de contact étudiés peuvent monter jusqu'à une valeur de  $R = 1500 \mu m$  lorsque l'on dépose des volumes de  $1 \mu L$ . Ce rayon reste inférieur à la longueur capillaire  $L_c$ <sup>7</sup>, ce qui permet de négliger les effets de gravité. La goutte est donc assimilée à une calotte sphérique de volume  $V = \frac{\pi}{2} R^2 h_0$  avec  $h_0 = R \tan \frac{\theta}{2}$ .

## C. Caractérisation du laser

La caractérisation du laser est importante pour évaluer correctement l'élévation de température induite par absorption laser, afin de la relier aux écoulements et à la dynamique d'évaporation des gouttes.

### 1. Calibration de la puissance et transmission des objectifs

Le laser utilisé est une diode laser infrarouge qui opère à la longueur d'onde  $\lambda_0 = 1470 \text{ nm}$  dans le vide. Celle-ci fonctionne en lui appliquant un courant  $I$ . Au-delà d'un seuil de courant, une onde laser de puissance totale  $P$  à la sortie du système optique (fibre + système afocal de la figure 2.2-a)<sup>8</sup> est alors émise. La puissance de sortie est calibrée en fonction du courant appliqué à l'aide d'un puissance-mètre, et montre une relation linéaire comme l'illustre la figure 2.4-a. La transmission en énergie des objectifs utilisés est présentée sur la figure 2.4-b et est indépendante de la puissance du laser dans la gamme exploitée.



**Figure 2.4 – a)** Puissance délivrée par le laser en amont de l'objectif  $O_L$  en fonction du courant qui lui est appliqué. Une relation linéaire ajuste les points expérimentaux :  $P(\text{mW}) = aI(\text{A}) + b$  où  $a = (342 \pm 1) \text{ mW/A}$  et  $b = (-366 \pm 3) \text{ mW}$ . **b)** Transmission des objectifs en fonction de la puissance injectée.

7.  $L_c = \sqrt{\gamma/\rho g} = 2.8 \text{ mm}$  pour l'eau pure

8. et juste avant l'entrée de l'objectif  $O_L$

## 2. Profil d'intensité laser et le "waist" dans l'échantillon

Afin de correctement modéliser l'action du laser sur un fluide, il est nécessaire de connaître la forme et les dimensions caractéristiques du laser. Pour ce faire, un analyseur de faisceau (BeamProfiler DataRay R2) est placé à la sortie de l'objectif  $O_L$ . L'analyseur de faisceau est un système composé de fentes ( $5 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) de InGaAs scannant la surface ( $5 \text{mm}$  de rayon) du détecteur. Cela permet donc de reconstruire le profil transverse ( $X, Y$ ) du faisceau comme l'illustre la figure 2.5-a. A titre d'exemple, l'analyse du faisceau laser après focalisation par l'objectif 2.5X montre que le profil s'ajuste par une gaussienne :

$$I = I_{max} e^{-2\frac{(r-r_0)^2}{w^2(z)}} \quad (2.1)$$

où  $r - r_0$  est la position par rapport au maximum d'intensité dans le plan ( $X, Y$ ) et  $w$  la largeur du profil comme montré sur la figure 2.5-b. Ici  $w(z) = (855 \pm 5) \mu\text{m}$  correspond à la demi-largeur du faisceau et dépend de la position  $Z$  sur l'axe de propagation à cause de la diffraction.

En translatant l'analyseur de faisceau suivant la direction  $Z$ , il est possible de déterminer le profil longitudinal du faisceau, et d'en déterminer la position  $z_0$  où sa largeur  $w_0$  (appelé "col du faisceau" ou "waist" en anglais) est la plus petite. Cette analyse est présentée sur la figure 2.5-c pour l'objectif  $O_L \equiv 2.5X$ . L'ajustement effectué provient de la théorie de la diffraction des ondes gaussiennes :

$$w^2(z) = w_0^2 + \left( \frac{M^2 \lambda}{\pi w_0} \right)^2 (z - z_0)^2 \quad (2.2)$$

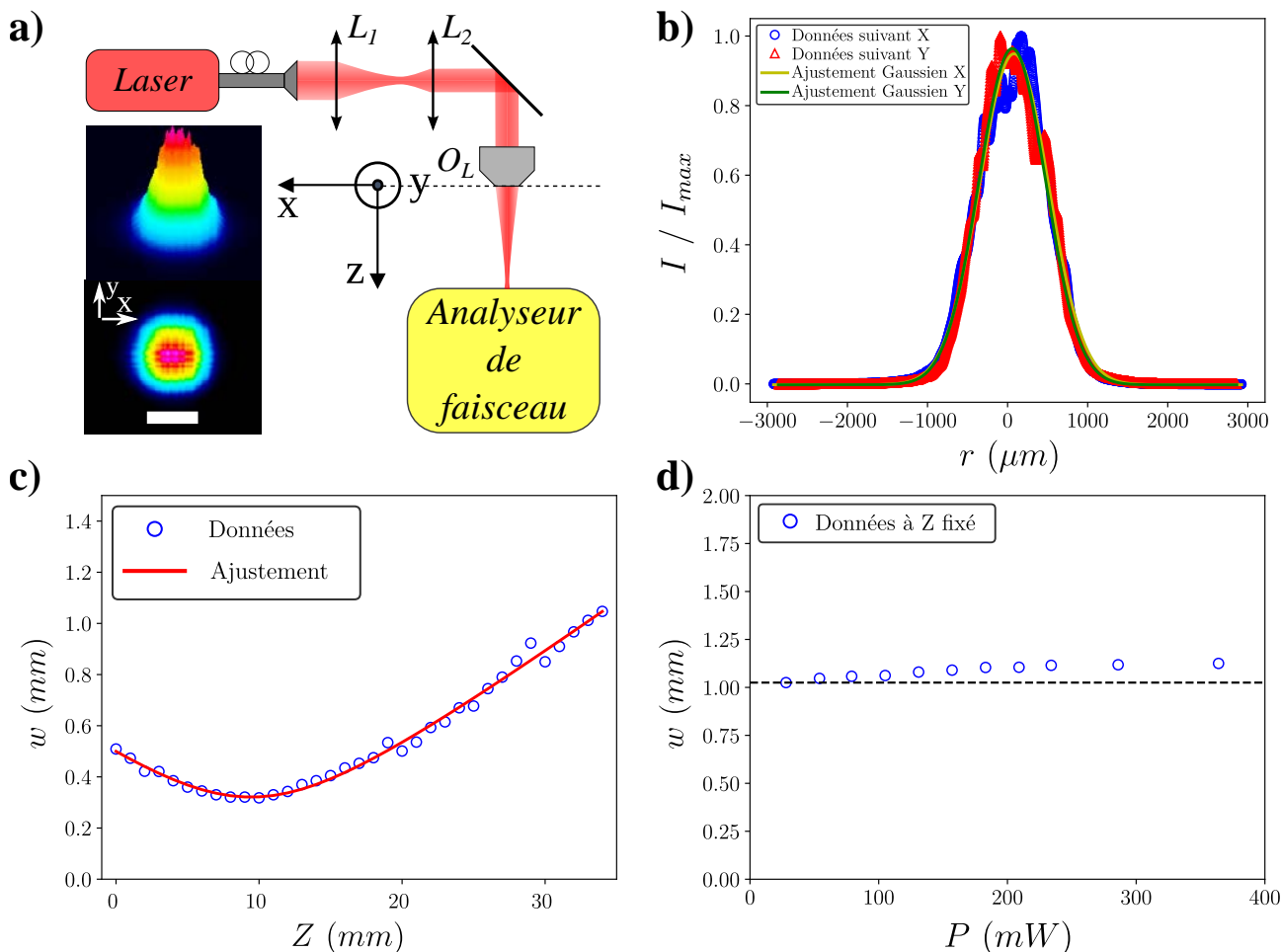
Il est alors possible d'en déduire la distance de travail  $z_0$  de l'objectif utilisé, ainsi que le waist  $w_0$  associé. Le paramètre  $M^2$ , qui quantifie la qualité intrinsèque du laser (faisceau gaussien monomode), est indépendant de l'élément optique<sup>9</sup> focalisant l'onde lumineuse et se rapproche de l'unité pour un faisceau de très bonne qualité. L'ensemble des caractérisations utilisant cette méthode donnent :  $M^2 = (26 \pm 2)$ , ce qui est éloigné des données constructeur à cause de l'utilisation de la fibre optique sortante du laser. Enfin, il est possible de définir la distance de Rayleigh  $z_R = \pi w_0^2 / M^2 \lambda$  qui correspond à la zone autour de  $z_0$  sur laquelle la taille du faisceau varie d'un facteur  $\sqrt{2}$ . Le faisceau peut alors être considéré comme cylindrique dans cette zone. Un tableau résumant les mesures est présenté ci-dessous.

Paramètre / Objectif	$w_0 (\mu\text{m}) \pm \Delta w_0 (\mu\text{m})$	$z_0 (\text{mm}) \pm \Delta z_0 (\text{mm})$	$z_R (\text{mm}) = \frac{\pi w_0^2}{M^2 \lambda}$
2.5X Zeiss, NA = 0.075	$320 \pm 10$	$9.4 \pm 0.3$	7.3
8X Nacet, NA = 0.25	$110 \pm 15$	$2.5 \pm 0.5$	0.9
20X Olympus, NA = 0.45	$60 \pm 10$	$5.1 \pm 0.1$	0.2

**Tableau 2.1 :** Demi-largeur du faisceau laser après focalisation et distance de travail pour chaque objectif utilisé.

Enfin, nous avons vérifié que la taille du faisceau à  $Z$  donné dépendait peu de la puissance injectée dans l'objectif (voir figure 2.5-d).

9. Il peut se déterminer à partir de ce graphique ou en utilisant une lentille convergente de focale connue à la place de l'objectif  $O_L$ .



**Figure 2.5** – **a)** Schéma du montage permettant de caractériser le faisceau. Un analyseur de faisceau permet de cartographier son profil comme le montre les deux images à gauche du schéma. **b)** Un profil renormalisé typique (suivant X et Y) du laser pour une puissance injectée  $P = 30$  mW, et à une distance  $Z = 30$  mm de la sortie de l'objectif  $O_L \equiv X2.5$ . Ce profil est ajusté par une gaussienne  $I / I_0 = \exp(-2r^2 / w^2)$  de demi-largeur  $w(z) = (855 \pm 5) \mu\text{m}$ . **c)** Évolution de la largeur du faisceau en fonction de la distance par rapport à l'objectif. **d)** Rayon du faisceau en fonction de la puissance injectée dans l'objectif  $O_L$ .

Dans les sections qui suivent, nous allons comparer deux méthodes largement utilisées dans la littérature pour caractériser la température dans l'échantillon. Cela nous permettra d'utiliser ensuite la méthode la plus adaptée pour la mesure dynamique de la température au sein de gouttes qui s'évaporent.

## II. Thermométrie par fluorescence

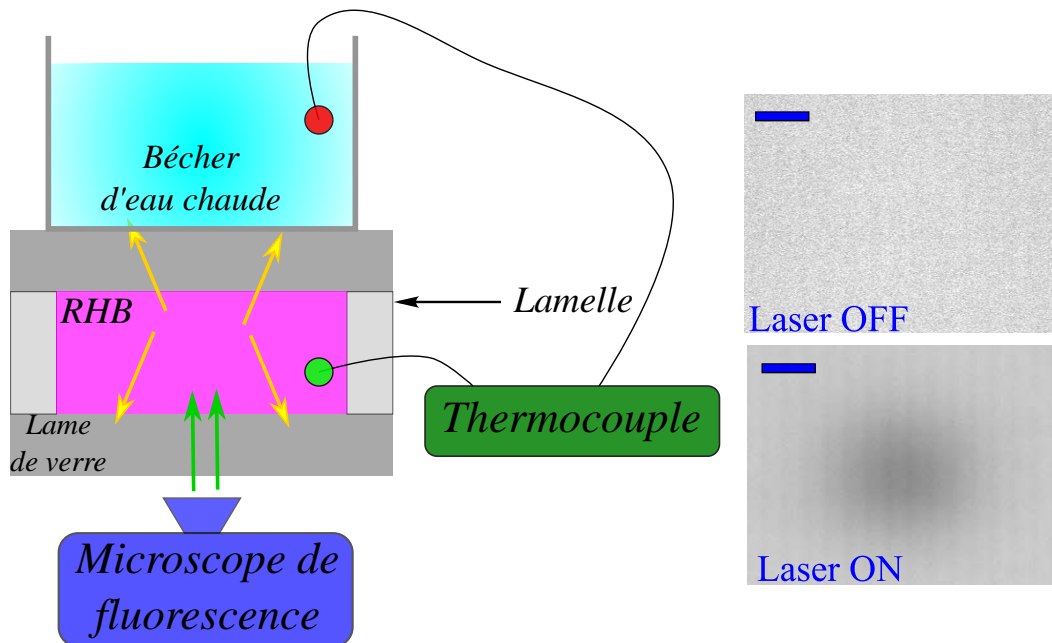
Pour mesurer la température dans un échantillon d'épaisseur microscopique [143, 144], ou la température d'un système biologique par marquage [145, 146], la littérature propose une technique de thermométrie par fluorescence. Nous allons tout d'abord présenter les principes et les molécules utilisées, puis nous allons exposer une première partie des résultats obtenus ainsi que les limitations de cette technique.



## A. Présentation de la méthode de mesure et de la calibration

La technique de thermométrie par fluorescence consiste à rajouter dans l'échantillon une petite fraction de molécules dont les propriétés de fluorescence (ici l'intensité) dépendent de la température locale de l'échantillon. Le candidat qui ressort de la littérature est la Rhodamine B [147, 148].

La Rhodamine B<sup>10</sup> (Sigma-Aldrich) est une molécule fluorescente<sup>11</sup> dont le rendement quantique de fluorescence diminue lorsque la température augmente comme le suggère la figure 2.6. Une zone sombre apparaît autour du point de chauffage laser, et la comparaison de cette zone avec l'image à température ambiante permet de quantifier la différence de température. La Rhodamine B est préparée à une concentration  $C_B = 5 \text{ mg/L}$  par dilution dans une solution aqueuse d'HEPES<sup>12</sup> à concentration  $C_H = 50 \text{ } \mu\text{M}$  (utilisé comme tampon de  $\text{pH} = 7$ ). Ces protocoles sont présentés dans [148–150].



**Figure 2.6** – Schéma de l'expérience de calibration de la Rhodamine B. La solution est confinée entre deux lames de verre, et le signal thermique extrait de la fluorescence est comparé à la température mesurée par un thermocouple.

L'expérience permettant de calibrer cette méthode avec ces molécules est présentée sur la figure 2.6. On observe la fluorescence des molécules au sein d'un échantillon confiné entre deux lames de verre espacées d'une distance  $H = 1 \text{ mm}$  par des lamelles. Un thermocouple permet de déterminer la température dans l'échantillon. Le chauffage se fait par transfert thermique via un béccher d'eau chaude posé sur l'échantillon<sup>13</sup>. Pour plusieurs températures enregistrées par

10.  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ;  $M = 479 \text{ g/mol}$ ;  $s = 50 \text{ g/L}$  à  $20^\circ\text{C}$  dans l'eau.

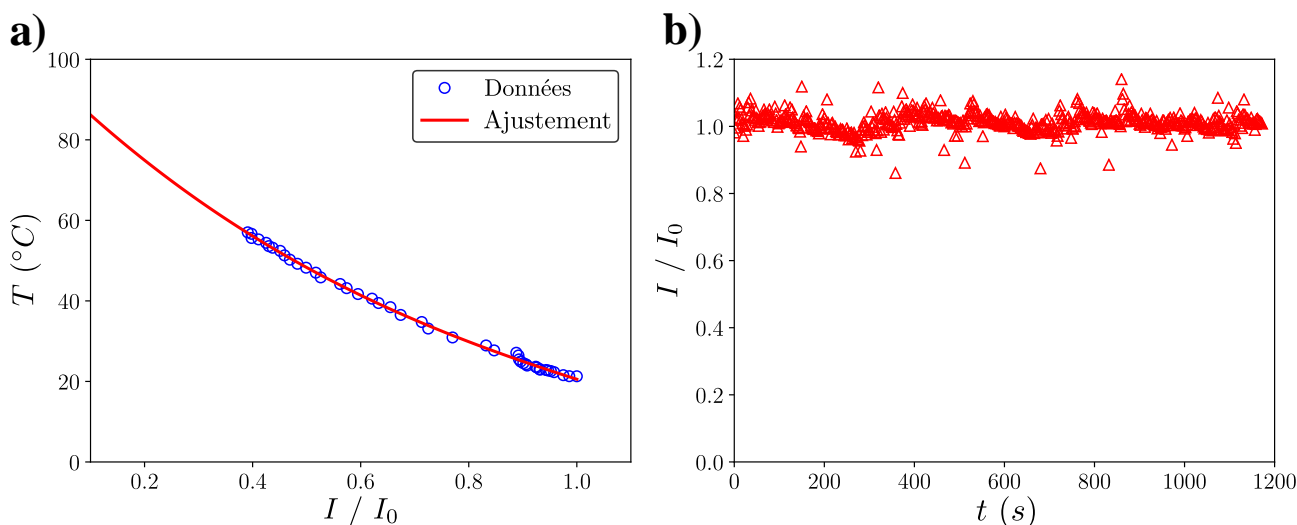
11.  $\lambda_{exc} = 546 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 568 \text{ nm}$ .

12.  $C_8H_{18}N_2O_4S$ ;  $M = 238.305 \text{ g/mol}$ ;  $s = 400 \text{ g/L}$ ;  $\text{pKa} = 7.55$  à  $20^\circ\text{C}$  dans l'eau.

13. Une méthode plus adéquate aurait été d'utiliser un système de chauffage par module peltier. La méthode présentée a été choisie compte tenu des contraintes géométriques de l'expérience. Néanmoins, les résultats obtenus sont identiques à [148, 149].

le thermocouple, une image de fluorescence de la zone chauffée de manière homogène est enregistrée. Pour éviter tout problème de dégradation de l'échantillon (photoblanching), ce dernier est éclairé uniquement le temps de procéder à la capture d'une image. De cette image est extraite l'intensité moyenne  $I$  (niveau de gris) qui est renormalisée par l'intensité moyenne d'une image prise à température ambiante  $I_0 \equiv T_a$ . Cette renormalisation permet de s'affranchir des problèmes associés à la variation d'éclairage ou de paramètres de la caméra, de l'épaisseur de l'échantillon ou encore de la concentration en molécules fluorescentes.

Les résultats de la calibration sont présentés sur la figure 2.7-a. La variation de l'intensité de fluorescence avec la température est monotone et est ajustée par un polynôme d'ordre 3.



**Figure 2.7** – Calibration de la Rhodamine B. **a)** Température mesurée en fonction de l'intensité de fluorescence renormalisée. Un ajustement polynomial  $y = -13x^3 + 54x^2 - 105.5x + 85.5$  décrit les points expérimentaux. **b)** Évolution de l'intensité de fluorescence renormalisée d'une solution de Rhodamine B en fonction du temps sans chauffage laser.

Il est possible que les molécules se dégradent (photoblanchiment) au cours de l'expérience à cause d'une excitation trop forte ou trop longue. Pour évaluer ce problème potentiel, nous avons placé un échantillon confiné de Rhodamine (épaisseur  $H = 1 \text{ mm}$ ) sous éclairage constant et en fluorescence durant 20 minutes, mais sans chauffage extérieur. En utilisant le même protocole que précédemment, des images sont prises à intervalle de temps régulier. L'intensité moyenne est renormalisée par l'intensité initiale. Les résultats présentés sur la figure 2.7-b montrent que la Rhodamine B ne semble pas être affectée par un éclairage continu.

## B. Quelques résultats et limitations

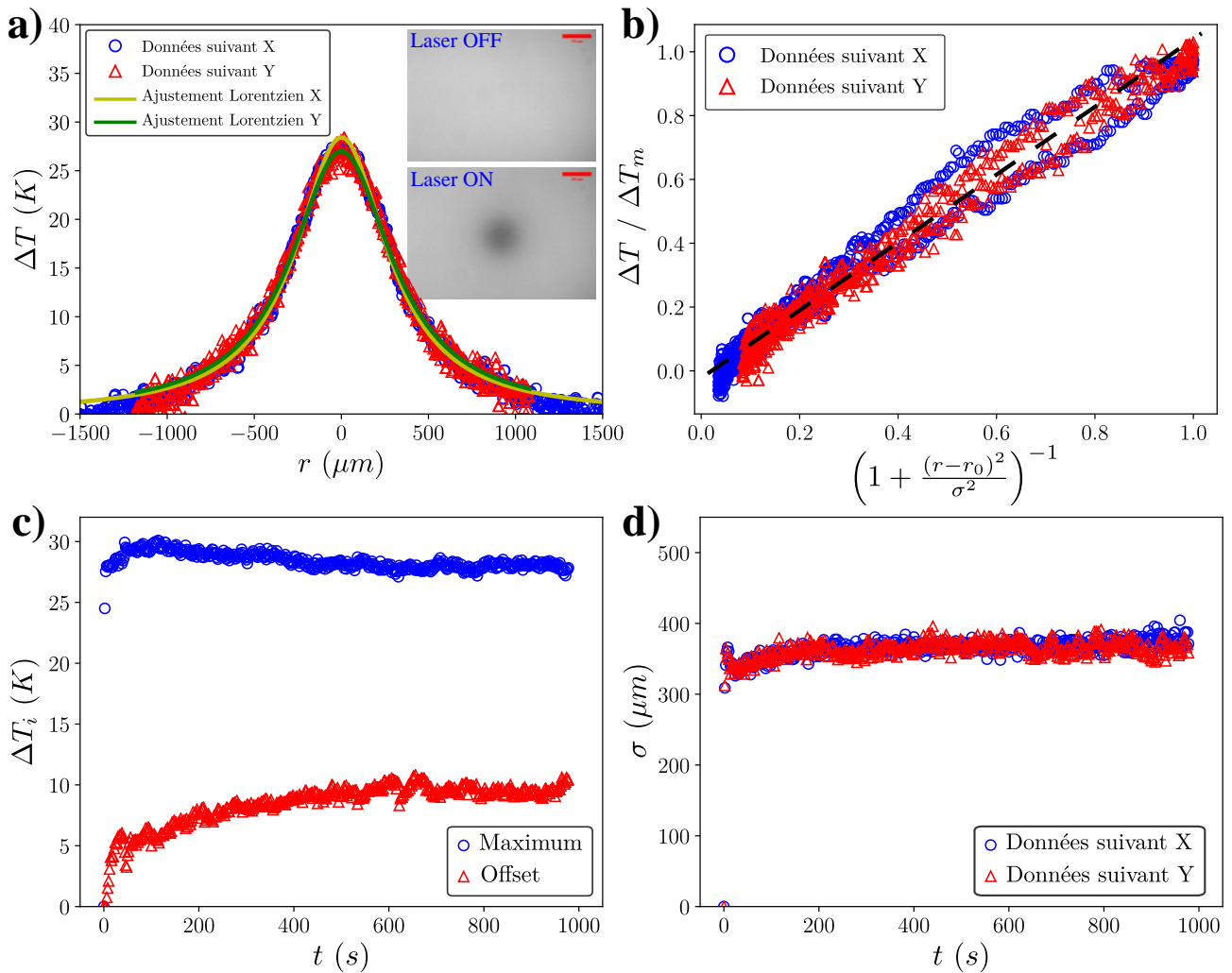
### 1. Cas des couches planes

La technique de thermométrie par fluorescence permet de déterminer la température dans une couche plane chauffée localement en analysant le profil d'intensité lumineuse émis par l'échantillon. Un exemple d'analyse est présenté sur la figure 2.8-a. L'élévation de température  $\Delta T = T(r) - T_a$ ,  $T_a$  étant la température ambiante, représente une courbe en cloche. La litté-

ture [148–150] a maintes fois proposée de décrire empiriquement ces élévations de température, générées par des faisceaux gaussiens, par des lorentziennes d'équation :

$$\Delta T = T(r) - T_a = T_{offset} + \frac{\Delta T_m}{1 + \left(\frac{r-r_0}{\sigma}\right)^2} \quad (2.3)$$

où  $\Delta T_m$  est l'amplitude du pic,  $\sigma$  sa largeur à mi-hauteur,  $r_0$  la position de son centre, et  $T_{offset}$  une constante traduisant un chauffage global. Cet ajustement décrit très bien les profils expérimentaux et ceci est confirmé par la tendance linéaire observée sur la figure 2.8-b où l'on a tracé  $\Delta T/\Delta T_m$  en fonction de  $1/(1 + r^2/\sigma^2)$ . Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau 2.2 et montrent que le champ de température a une répartition symétrique suivant  $X$  et  $Y$ .



**Figure 2.8 – a)** Profil d'élévation de température pour un échantillon de Rhodamine B d'épaisseur  $H = 160 \mu\text{m}$  et irradié par une onde laser de waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et de puissance incidente  $P_{in} = 235 \text{ mW}$ . Un ajustement lorentzien  $\Delta T = T_{offset} + \Delta T_m / (1 + (r - r_0)^2 / \sigma^2)$  décrit les points expérimentaux suivant les deux tranches horizontales  $X$  et verticales  $Y$ . En insert : images analysées, barres d'échelle = 500  $\mu\text{m}$ . **b)** Représentation des données en a) pour vérifier leur caractère lorentzien. La droite en pointillés noirs sert de guide. Évolution de l'amplitude et de l'offset en **c)** et de la largeur en **d)** de l'élévation de température au cours du temps

Ajustements lorentziens	Amplitude $\Delta T_m$ (K)	Largeur $\sigma$ ( $\mu m$ )
Analyse Horizontale (X)	$(27.2 \pm 0.2)$	$(342 \pm 6)$
Analyse Horizontale (Y)	$(27.3 \pm 0.2)$	$(345 \pm 4)$

**Tableau 2.2 :** Paramètres d'ajustement d'une fonction lorentzienne sur les profils de la figure 2.8.

On peut donc conclure que le champ de température généré par l'absorption laser peut être décrit par une lorentzienne. Les évolutions temporelles de l'amplitude de la lorentzienne de température et de la constante d'ajustement sont présentées sur la figure 2.8-c. Après une rapide augmentation, l'amplitude  $\Delta T_m$  reste constante au cours du temps, tandis que la constante  $T_{offset}$  augmente au cours du temps puis sature. Cette dernière saturation traduit un chauffage global de la solution qui doit, à long terme, commencer à dégrader les molécules. L'évolution temporelle de la largeur du pic de température est présentée sur la figure 2.8-d. Comme  $\Delta T_m$ , la largeur  $\sigma$  atteint une valeur stationnaire très rapidement.

**Conclusion partielle :** Ces résultats constituent une première caractérisation du profil expérimental de l'élévation de température engendrée par l'absorption de notre laser dans le cas d'une couche plane confinée. Une modélisation et une étude expérimentale plus approfondie seront présentées dans le chapitre 4. En revanche, il est important de noter que le champ de température mesuré par cette méthode est un champ moyenné sur l'épaisseur (suivant l'axe  $Z$ ) de l'échantillon.

## 2. L'effet Soret ou effet de thermophorèse

Un effet qui n'a pas été pris en compte dans le traitement précédent est l'effet de thermophorèse dit "effet Soret" [151]. Celui-ci intervient comme un effet de migration d'un soluté engendré par gradient de température. Le courant de particules s'écrit  $\vec{j} = -D(\vec{\nabla}c - S_T c \vec{\nabla}T)$  où  $S_T = 0.7 K^{-1}$  pour la Rhodamine B typiquement. Braun *et al.* [128,152–154] ont montré que cet effet, lorsqu'il est induit par chauffage laser très localisé (avec des waist  $w_0 < 10 \mu m$ ), était capable de piéger des brins d'ADN. Ce contrôle a d'ailleurs été étendu jusqu'à la manipulation d'objets plus gros et denses telles que les particules Janus [155,156].

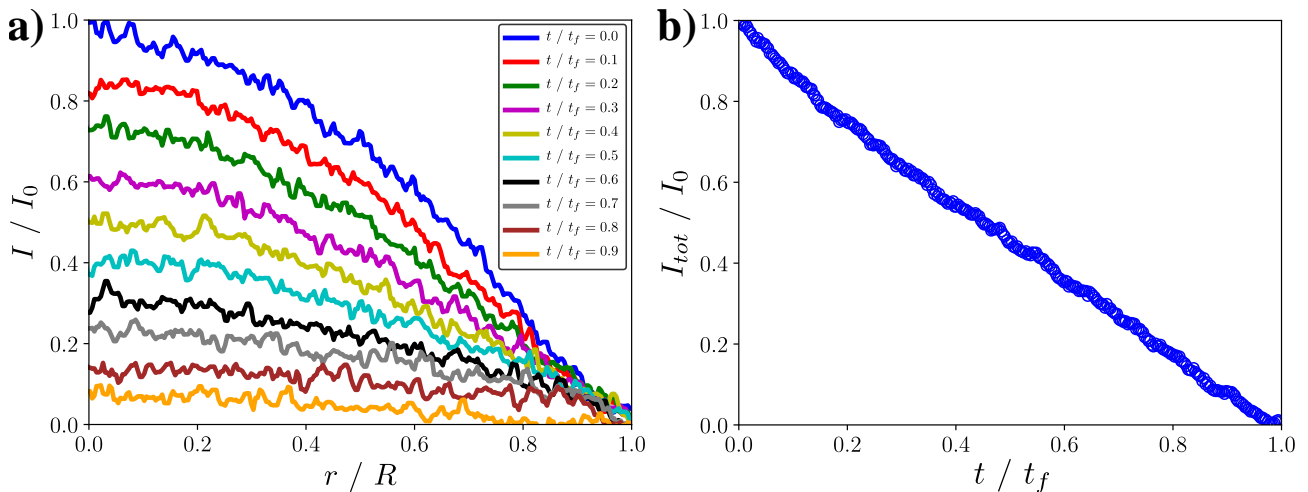
Dans notre cas, l'effet Soret peut être problématique quant à l'analyse du signal associé à la Rhodamine B. En effet, le chauffage laser peut, par thermophorèse, créer un gradient de concentration de Rhodamine B dans l'échantillon. Il serait alors naturel qu'une contribution due à la surconcentration (ou déplétion) de Rhodamine B apparaisse dans le signal de fluorescence. Cette correction a été proposée par Cordero *et al.* [150] avec un waist  $w_0 = 10 \mu m$ . Ces derniers ont alors utilisé la Rhodamine 101 pour pallier à ce problème en renormalisant le signal de la Rhodamine B par celui de la Rhodamine 101. En effet, la Rhodamine 101 possède une configuration similaire à celle de la Rhodamine B, mis à part la présence d'une double liaison entre deux groupes empêchant la variation de l'intensité de fluorescence avec la température.

Nous avons essayé de réaliser la même expérience, mais la Rhodamine 101 disponible au laboratoire n'a pas pu vérifier cette propriété d'insensibilité face à la température (voir en annexe A), rendant impossible la prise en compte de cette correction. Néanmoins, compte

tenu des géométries étudiées dans cette thèse ( $H \sim w_0 \approx 300 \mu\text{m}$ ) comparées aux géométries proposées dans la littérature pour quantifier cet effet ( $H \sim w_0 \approx 10 \mu\text{m}$ ), nous avons conclu que l'effet Soret était négligeable dans nos expériences. En effet, le nombre de Péclet :  $Pe \sim UH/D \approx 10^4$  est très grand dans notre cas, avec  $U \approx 100 \mu\text{m}/\text{s}$  (discuté dans le chapitre 3),  $H \approx 100 \mu\text{m}/\text{s}$  et  $D \approx 2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . Cet argument peut se compléter d'une part par le fait qu'à des épaisseurs d'échantillons plus grandes, des effets d'advection dues à de la convection<sup>14</sup> [148,149] peuvent compenser les inhomogénéités diffusives de concentration ; et d'autre part sur le fait que les gradients de température sont beaucoup moins intenses pour nos waists.

### 3. Cas des échantillons qui s'évaporent

L'utilisation de la technique de thermométrie par fluorescence peut être étendue aux gouttes qui s'évaporent mais avec certaines limitations. Une première limitation concerne le profil d'épaisseur de l'échantillon. En effet, une goutte en forme de calotte sphérique est observée par dessous présente nécessairement un profil d'intensité lumineuse bombé. Ceci s'explique par le fait que sur la profondeur de champ associée à l'objectif de visualisation  $O_M$ , une plus grande quantité de Rhodamine B est observée au centre de la goutte par rapport aux bords.



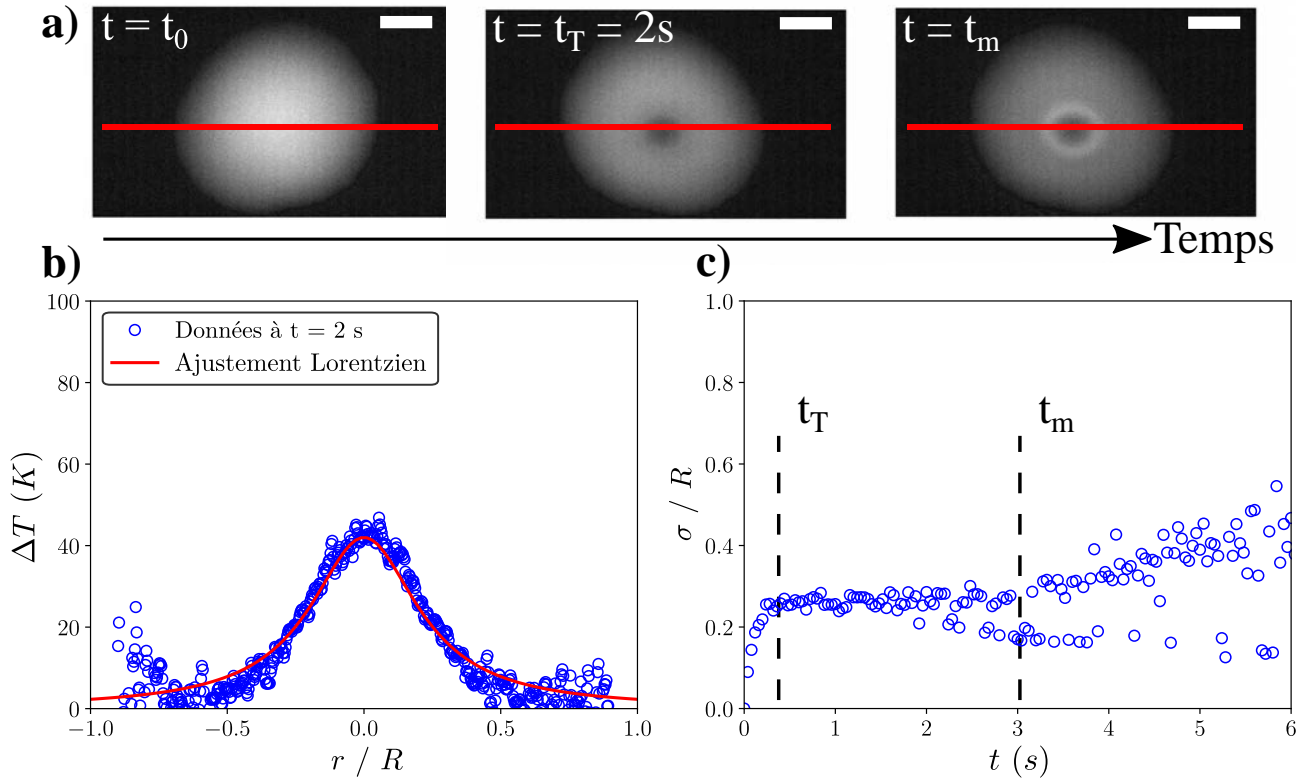
**Figure 2.9** – Évolution de l'intensité de fluorescence émise par une goutte de Rhodamine B de volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$  s'évaporant sans chauffage. **a)** Profil d'intensité de fluorescence renormalisé ( $I_0$  étant l'intensité à l'instant  $t = 0$  et en  $r = 0$ ) pour plusieurs instants de l'évaporation ( $t_f$  étant le temps d'évaporation). Le rayon de contact est  $R = 638 \mu\text{m}$  et le temps d'évaporation est  $t_f = 156 \text{ s}$ . **b)** Fluorescence intégrée et renormalisée au cours du temps.

Cet effet est illustré par la courbe bleue de la figure 2.9-a où un profil transverse de l'intensité de fluorescence renormalisée<sup>15</sup> est analysé sans chauffage laser. Une image équivalente est proposée sur la figure 2.10-a.

Une seconde limitation concerne la modification de l'intensité de fluorescence liée à l'évaporation du solvant. L'évolution temporelle du profil d'intensité est présentée sur la figure 2.9-a. La fluorescence diminue en tout point au cours du temps à cause de l'augmentation de la concentration au cours du temps (on parle alors de "quenching" de fluorescence). L'intensité

14. Écoulements dus à un gradient de masse volumique  $\rho(T)$ .

15. Renormalisation par l'intensité au centre de la goutte à l'instant initial.



**Figure 2.10** – Caractérisation du champ de température engendré par chauffage laser pour une goutte dans les conditions  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $w_0 = 110 \mu\text{m}$ ,  $P_{in} = 120 \text{ mW}$  et où  $R = 781 \mu\text{m}$  et  $t_f = 65 \text{ s}$ . **a)** Une série d’images de la goutte à plusieurs instants. **b)** Champ de température issu de la renormalisation de la deuxième image par la première. Un ajustement Lorentzien décrit les points expérimentaux (amplitude  $\Delta T_m = 42 \text{ K}$  et largeur  $\sigma = 0.24 R$ ). **c)** Évolution de la largeur du champ de température renormalisée par le rayon de la goutte au cours du temps.

de fluorescence intégrée sur toute la goutte évolue linéairement au cours du temps comme le montre la figure 2.9-b, indiquant ainsi qu’elle suit l’évolution de l’épaisseur de la goutte [9] à rayon de contact fixe.

Afin de pouvoir analyser le champ de température à l’aide de la Rhodamine B, la renormalisation du profil d’intensité de fluorescence associée à la conversion  $T \Leftrightarrow I$  doit se faire point par point et non suivant une moyenne spatiale. Une tentative de caractérisation est présentée sur la figure 2.10. La figure 2.10-a propose trois images : une prise à l’instant initial  $t_0 = 0 \text{ s}$  juste avant l’allumage du laser, une deuxième à l’instant  $t_T = 2 \text{ s}$ , et une dernière à l’instant  $t_m = 4 \text{ s}$ . La première image renvoie à une goutte sans laser comme proposé ci-dessus, tandis que les deux autres renvoient à une goutte chauffée en son centre comme l’indique la déplétion de fluorescence. Néanmoins, au bout d’un certain temps, un halo lumineux apparaît autour de la zone de chauffage (voir figure 2.10-a à  $t = t_m$ ). Ceci est dû aux écoulements engendrés par le laser, qui seront discutés dans le chapitre 3.

L’analyse de la deuxième image (renormalisée par la première) permet de déterminer le champ de température engendré par chauffage laser comme montré sur la figure 2.10-b. Un ajustement Lorentzien permet à nouveau de décrire les points expérimentaux. En revanche,

l'étude des paramètres du pic de température devient difficile à mettre en oeuvre à cause des problèmes de surconcentrations engendrés par divers écoulements. En effet, les écoulements sont plus longs à se mettre en place comparé à la réponse très rapide en température de la Rhodamine B. Cela influe notamment sur la détermination de la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne qui devient imprécise par la suite comme le montre la figure 2.10-c notamment dès que  $t > t_m$ . Une méthode utilisant la Rhodamine 101 aurait permis de retrancher le profil dû aux écoulements, mais n'a pas pu être réalisée.

**Conclusion partielle :** Toutes ces expériences nous amènent à conclure que la thermométrie par fluorescence est une méthode plutôt adaptée pour des échantillons confinés (*i.e.* qui ne s'évaporent pas) ou aux temps courts dans le cas de l'évaporation de goutte. Nous utiliserons cette méthode dans le chapitre 4 afin d'étudier le chauffage laser dans un cas simple.

### III. Imagerie thermique

Une autre technique pour cartographier le champ de température est d'utiliser le rayonnement thermique [157–161]. Cette méthode<sup>16</sup> a déjà été exploitée pour étudier qualitativement les ondes thermiques dans des gouttes d'éthanol [157, 164–169] ou la température en surface de gouttes d'eau [159, 160, 170–172]. Pour cela, une caméra infrarouge (FLIR SC700) a été utilisée. Néanmoins, l'information recueillie par la caméra est une information énergétique globale, c'est-à-dire que l'information que la caméra reçoit et qu'elle traduit en "température" provient de l'échantillon à caractériser et dépend de sa géométrie (volume et forme) et de son environnement. Pour comprendre le signal reçu, il est nécessaire de bien calibrer ce signal afin de garantir une bonne interprétation des données.

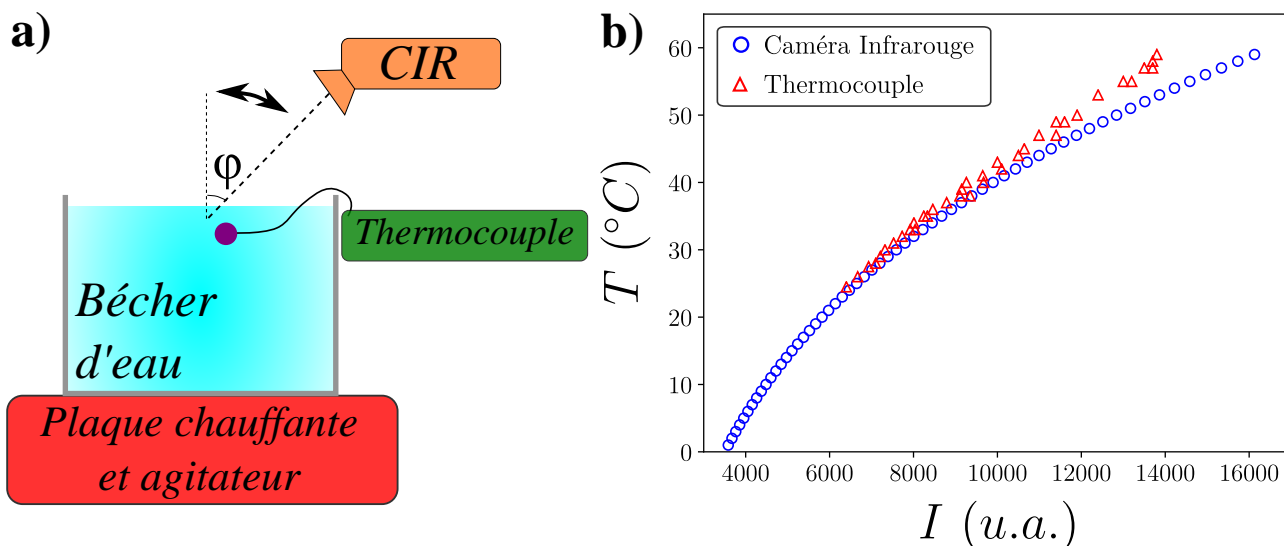
#### A. Calibration de la caméra infrarouge : influence de l'angle de vision

Comme expliqué en début de chapitre, la caméra infrarouge est utilisée avec un angle  $\varphi$  par rapport à la verticale. L'axe de la caméra n'est donc pas aligné par rapport à l'axe de la goutte étudiée (et donc normal à la surface de la goutte). Cette déviation peut avoir une influence sur la quantité d'énergie reçue par le détecteur et donc fausser la mesure de température. Pour vérifier cela, l'expérience proposée sur la figure 2.11-a a été réalisée.

Un bécher d'eau est chauffé par une plaque chauffante. La température est homogénéisée par un agitateur magnétique. La température en surface est mesurée par un thermocouple placé juste en dessous de l'interface. La caméra infrarouge est orientée avec un angle  $\varphi = 55^\circ$  par rapport à la verticale afin de correspondre à la contrainte imposée par le montage expérimental de la figure 2.2. Cette dernière visualise l'interface juste au dessus du thermocouple. La figure 2.11-b compare la température mesurée par le thermocouple avec la température prédite par la calibration initiale de la caméra en fonction du niveau de gris indiqué par celle-ci. Sur la plage de températures exploitées, les deux courbes sont très proches malgré un léger écart à partir de  $T = 50^\circ\text{C}$  (erreur de 5%). Ce changement a été pris en compte par la suite.

---

16. D'autres techniques estimant la température par le taux d'évaporation, peuvent être utilisées [162, 163], mais elles sont moins adaptées à notre système à cause du chauffage local.



**Figure 2.11** – Calibration de la caméra infrarouge et vérification de l’influence de l’angle de vision par rapport à la normale d’une surface. **a)** Schéma du montage expérimental. **b)** Température mesurée en fonction du niveau de gris indiqué par la caméra : comparaison entre le résultat donné par la caméra et la mesure du thermocouple.

## B. Vérification de l’influence de l’angle de vision par rapport à la mesure sur des gouttes

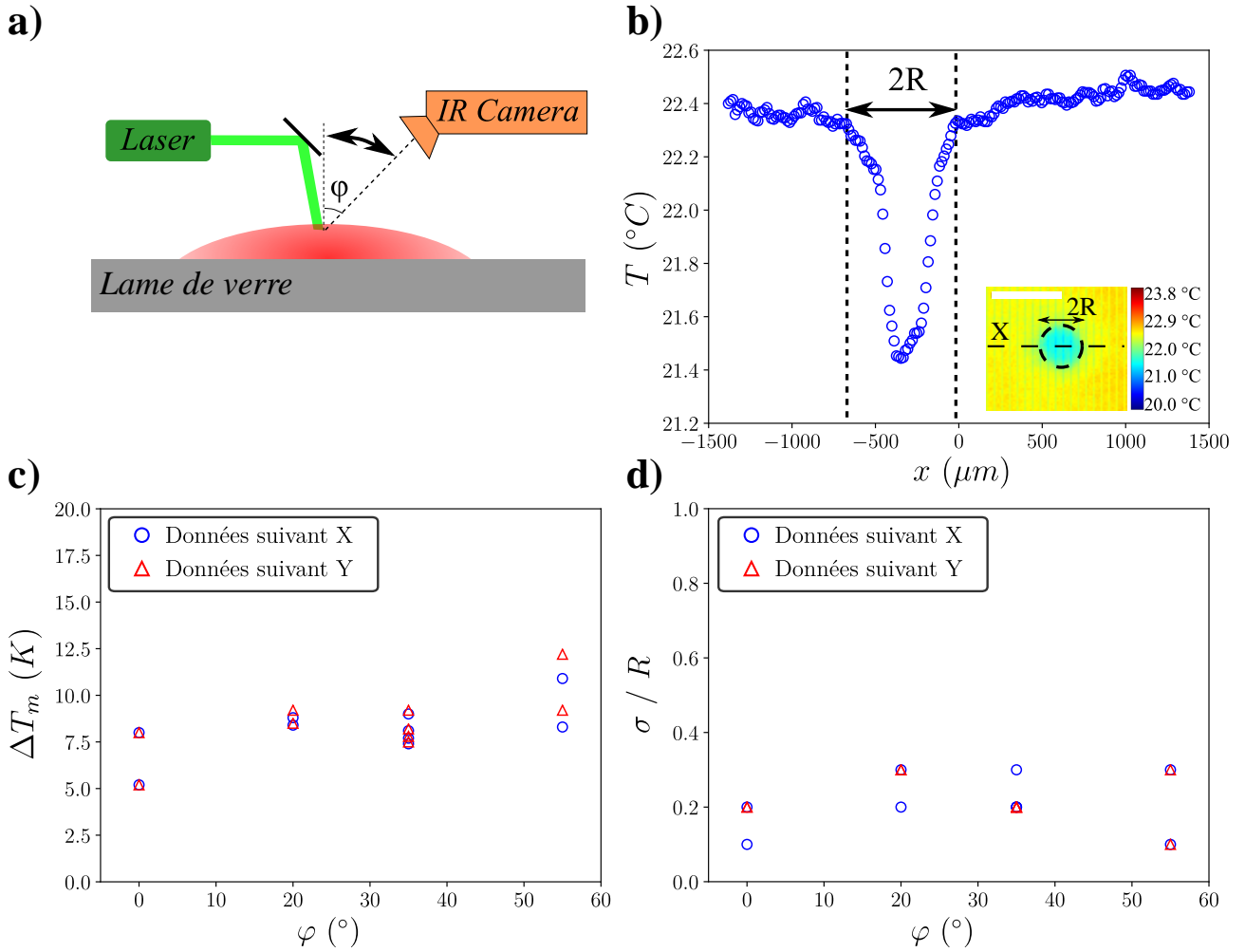
Enfin, il est nécessaire de vérifier que l’angle de visualisation n’influe pas sur la détermination de la largeur du champ de température caractérisé. Pour vérifier cela, l’expérience proposée sur la figure 2.12-a a été réalisée.

Une goutte de colorant alimentaire rouge, de volume  $V = 0.2 \mu L$ , est déposée sur une lame de verre. Un laser Nd :YAG doublé ( $\lambda_{NdYAG} = 532 \text{ nm}$ ) de puissance  $P_{in} = 10 \text{ mW}$  est envoyé au centre de la goutte et la température est imagée par la caméra infrarouge orientée avec un angle  $\varphi$  variable par rapport à la verticale. Comme le rayon de contact peut être différent selon la goutte, il est nécessaire de le connaître afin de renormaliser la taille du champ de température. Ceci permettra de comparer deux échantillons différents entre eux. Une méthode pour le déterminer est d’observer la goutte déposée avec le laser éteint. Comme prédit par Hu et Larson [173, 174], une goutte composée essentiellement d’eau qui s’évapore dans une atmosphère ambiante voit sa température de surface chuter d’environ  $\delta T \approx 1 \text{ K}$  à cause de sa chaleur latente de vaporisation<sup>17</sup>. C’est ce qui est observé sur la figure 2.12-b [175] où la zone correspondant à cette chute de température a une largeur égale au diamètre de la goutte.

Pour plusieurs angles de visualisation l’élévation de température par rapport au moment où le laser est éteint est analysée. Chaque expérience est répétée deux fois, et l’analyse se fait en prenant un profil suivant les directions horizontales  $X$  et  $Y$ . Cette dernière coordonnée correspond à la direction déformée par le fait que la caméra ait un angle  $\varphi$  non nul avec la verticale. L’influence de l’angle de visualisation sur l’amplitude et la largeur renormalisée du champ de température sont représentées sur les figures 2.12-c et -d respectivement. Les résultats

17. Énergie à fournir pour la vaporisation qui coûte en énergie thermique.





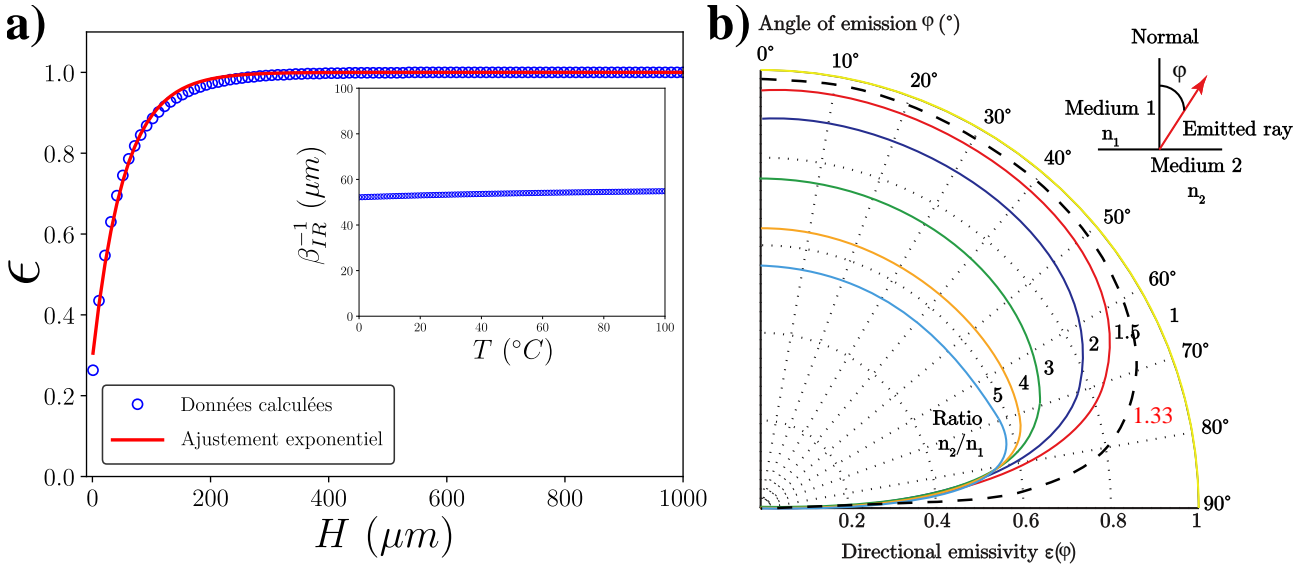
**Figure 2.12** – Vérification de l'influence de l'angle de visualisation sur l'analyse du champ de température. **a)** Schéma de l'expérience réalisée : un laser vert chauffe à une puissance  $P_{in} = 10 \text{ mW}$  une goutte de colorant rouge de volume  $V = 0.2 \text{ } \mu\text{L}$ . **b)** Profil de température typique d'une goutte pour  $\varphi = 0^\circ$  avant allumage du laser. Une chute de température d'environ  $1 \text{ K}$  prédite par la littérature [173, 174] permet de déterminer la dimension de la goutte. En insert : image en couleur du champ de température analysé : bar d'échelle =  $500 \text{ } \mu\text{m}$ . **c-d)** Amplitude et largeur (normalisée par le rayon de la goutte) du champ de température en fonction de l'angle de visualisation respectivement.

montrent que le signal de température mesuré ne dépend pas significativement de l'inclinaison de la caméra, du moins tant que  $\varphi < 60^\circ$ .

### C. Emissivité et interprétation du signal thermique

En réalité, le signal thermique reçu est plus complexe que ce qui a été supposé précédemment. En effet, le signal reçu est la superposition du signal de l'environnement, de celui du substrat et de celui de la goutte. Une grandeur importante qui caractérise le rapport entre tous ces signaux est l'émissivité du liquide dont on cherche à caractériser la température. L'émissivité est une grandeur intrinsèque à un corps condensé et rend compte de sa capacité à absorber et ré-émettre une radiation. Ce paramètre dépend de la longueur d'onde, de l'épaisseur de l'échantillon et de l'angle de visualisation. Le calcul de l'émissivité moyenne sur la plage  $\Delta\lambda$

pour l'eau en fonction de l'épaisseur  $h$  de l'échantillon est détaillé dans l'annexe A. Le résultat final est présenté sur la figure 2.13-a. Lorsque l'émissivité tend vers 1, le signal reçu par la caméra est essentiellement constitué du signal émis par la surface de l'échantillon. Lorsque  $\epsilon < 1$ , la température renvoyée prend en compte également la température du substrat. L'effet de l'angle de visualisation est plus complexe et est représenté sur la figure 2.13-b, tirée de [165]. L'émissivité "effective" dépend du rapport d'indice entre les deux surface en contact, ici : l'eau et l'air. Pour un rapport d'indice expérimental d'environ 1.3, l'angle de visualisation n'a une influence sur l'émissivité qu'à partir d'un seuil  $\varphi = 60 - 65^\circ$ .



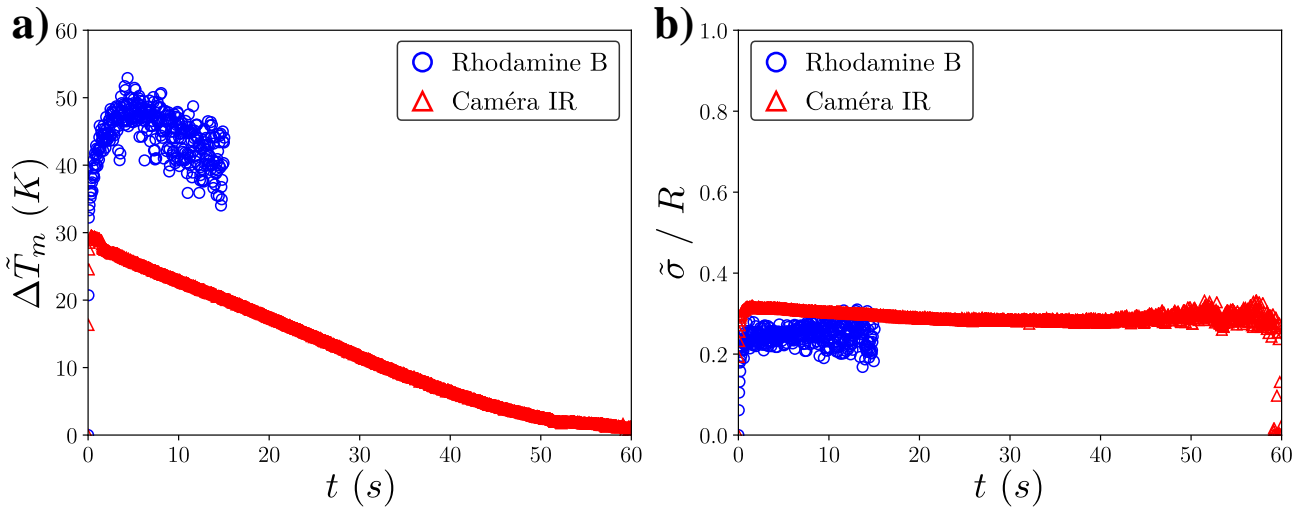
**Figure 2.13** – Simulation de l'émissivité de l'eau. **a)** Calcul de l'émissivité sur la plage  $\Delta\lambda = 1.5 - 5.1 \mu\text{m}$  à partir de la méthode proposée dans [157]. Un ajustement exponentiel permet de déterminer le coefficient d'absorption de l'eau sur  $\Delta\lambda$  :  $\beta_{IR}^{-1} \approx 55 \mu\text{m}$ . En insert : évolution de  $\beta_{IR}$  en fonction de la température. **b)** Figure adaptée de [165] indiquant la dépendance de l'émissivité par rapport à l'angle entre la normale à une surface et la position de vision.

**Conclusion partielle :** L'ensemble de ces informations indique que l'angle de visualisation  $\varphi = 55^\circ$  imposé par les contraintes du montage expérimental ne semble pas avoir une influence importante sur la mesure du champ de température. En revanche, une attention particulière doit être portée lorsque l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre ou inférieure à la longueur de pénétration des infrarouges thermiques dans le liquide :  $\beta_{IR}^{-1} \approx 55 \mu\text{m}$ . Au dessus de cette valeur, la mesure effectuée par la caméra infrarouge représente correctement la température de la goutte en surface.

## D. Comparaison Rhodamine B et caméra infrarouge

La comparaison entre les données obtenues par l'utilisation de la Rhodamine B et la cartographie infrarouge est présentée sur la figure 2.14. L'amplitude de température n'est pas la même, et diffère d'un facteur 2, selon la méthode de mesure. En revanche, la largeur du champ de température mesurée ne semble pas dépendre de la méthode. La thermométrie par imagerie infrarouge est bien plus adaptée aux expériences de gouttes qui s'évaporent malgré, selon le cas, la complexité du signal mesuré. Malheureusement, la thermométrie infrarouge ne pourra pas

être utilisée dans le cas d'échantillons confinés entre deux lames de verre à cause de l'opacité du verre aux radiations infrarouges.



**Figure 2.14** – Comparaison de **a)** l'amplitude de température et **b)** la largeur de température obtenues par les deux techniques de thermométrie pour le chauffage d'une goutte de volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$  irradiée par une puissance  $P_{in} = 120 \text{ mW}$  et un waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ .

## Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le montage expérimental utilisé pour ce travail de thèse. Nous avons vu qu'il sera possible de déterminer simultanément le champ de température en surface d'une goutte chauffée par absorption laser infrarouge de caractéristiques contrôlables, de déterminer le taux d'évaporation au travers de l'étude de la géométrie de la goutte et d'examiner les écoulements au sein de la goutte. Nous avons vu par la même occasion que pour des échantillons confinés entre deux lames de verre, la technique de thermométrie par fluorescence est préférable, tandis que l'imagerie thermique est bien mieux adaptée pour les gouttes qui s'évaporent. Dans le prochain chapitre, nous allons étudier les écoulements induits par le chauffage laser d'une suspension colloïdale aqueuse.

# Chapitre 3

## Écoulements engendrés dans une goutte par chauffage laser

---

Dans ce chapitre, nous allons étudier le cas de gouttes d'eau qui s'évaporent à l'air libre et chauffées par irradiation laser. Ce chauffage local va engendrer des écoulements que nous allons exploiter pour assembler des particules grâce à l'évaporation du solvant [22, 176, 177]. Des expériences similaires ont été réalisées dans la littérature en chauffant la goutte par le substrat [122, 178–180]. Cependant, ce processus n'a pas dégagé une versatilité intéressante pour modifier dynamiquement la forme des écoulements. Nous discuterons dans un premier temps de l'origine physique de ces écoulements et nous caractériserons leur dynamique. Dans un deuxième temps, nous présenterons une caractérisation du champ de température par thermographie infrarouge. Nous proposerons, dans un troisième temps, une modélisation des écoulements engendrés par ce gradient de température afin de relier sa forme à celle des écoulements. Et enfin nous présenterons quelques limitations du modèle et de l'expérience. Toutes ces études permettront de comprendre quels sont les paramètres clés, et leur lien, pour déposer des particules sur un substrat.

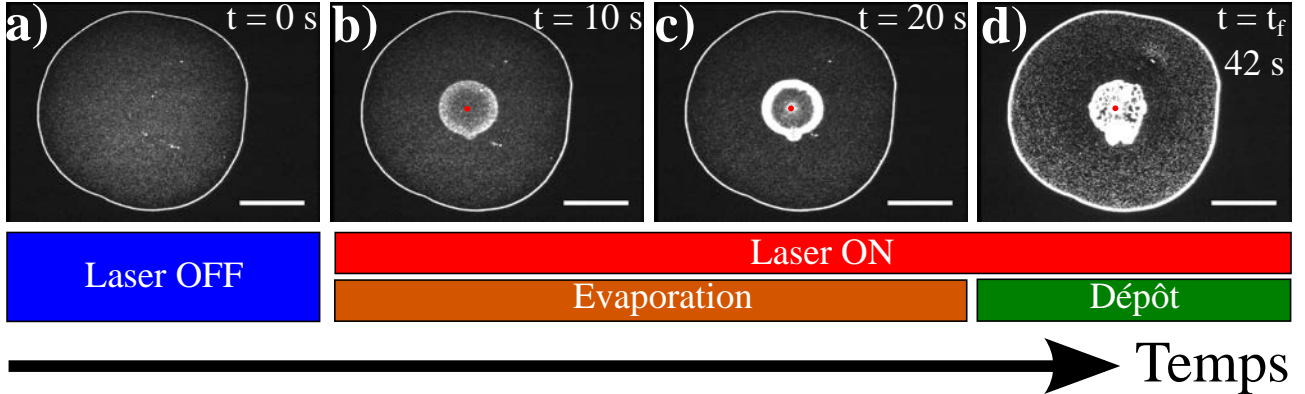
### I. Écoulements engendrés par absorption laser

Dans cette partie nous allons présenter les résultats expérimentaux concernant les écoulements engendrés par absorption laser dans des gouttes d'eau qui s'évaporent.

#### A. Écoulements thermogravitaires ou thermocapillaires ?

La figure 3.1 présente une séquence typique d'images obtenues lors de l'évaporation d'une goutte d'eau chauffée par irradiation laser. La goutte présentée est une suspension colloïdale de billes en latex fluorescentes de taille  $D = 1 \mu m$  et en fraction initiale  $C_\phi = 0.1 \%wt$ . À l'instant  $t = t_0 = 0 s$  juste avant l'allumage du laser, la goutte a un volume  $V_0 \equiv V \approx 0.1 \mu L$ . Cette dernière est chauffée par le laser infrarouge durant tout son temps d'évaporation  $t_f$ , sous une puissance  $P_{in} = 250 mW$  et une exposition de rayon  $w_0 = 320 \mu m$ . Dans ces conditions et dans une atmosphère à taux d'humidité ambiant  $RH = 50\%$ , le temps d'évaporation est  $t_f = 42 s$ .

Ce temps correspond à l'instant où le dépôt final est formé comme le montre la figure 3.1. Nous nous attendons alors à ce que la taille et la dynamique des écoulements aient un lien avec la forme du dépôt final.



**Figure 3.1** – Séquence d’images d’une goutte qui s’évapore sous irradiation laser. Une goutte d’eau de volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$  contenant des billes en latex fluorescentes de diamètre  $D = 1 \mu\text{m}$  en concentration  $C_\phi = 0.1 \text{ \%wt}$  est déposée sur une lame de verre. Celle-ci est irradiée en son centre (point rouge) par un laser infrarouge de puissance  $P_{in} = 250 \text{ mW}$  sur un rayon  $w_0 = 250 \mu\text{m}$ . Elle s’évapore dans un environnement à température ambiante  $T_a = 20^\circ\text{C}$  et avec un taux d’humidité  $RH = 50\%$ . Le temps d’évaporation est  $t_f = 42 \text{ s}$ . Barres d’échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

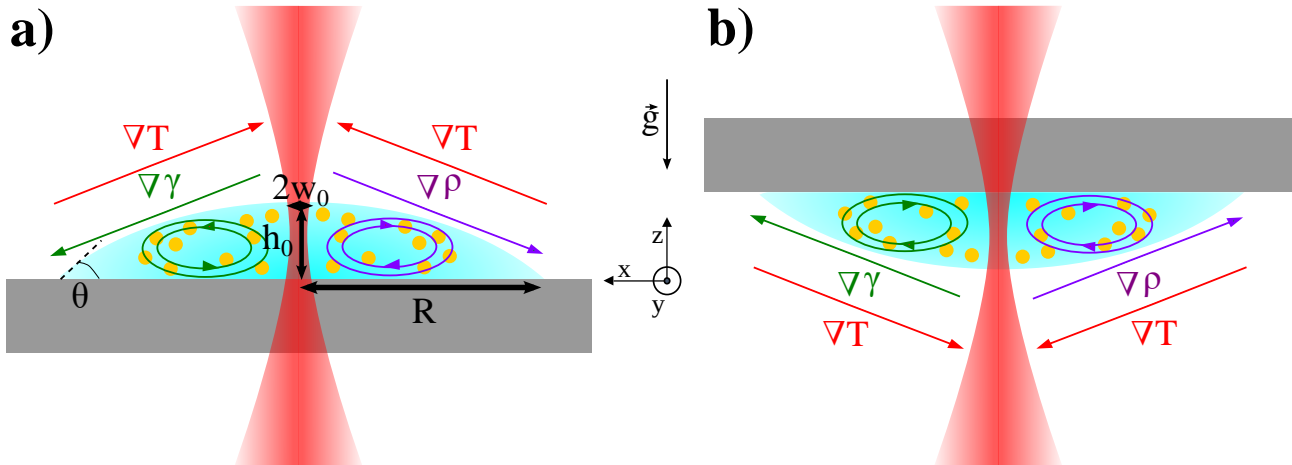
A l’instant initial, *i.e.* sans laser, seul l’effet tâche de café standard est observable. Un anneau lumineux caractérise le dépôt de particules à la ligne de contact comme illustré sur la figure 3.1-a. L’allumage du laser  $t > 0 \text{ s}$  engendre un chauffage local et un anneau de recirculation de particules apparaît (voir figures 3.1-b-c-d) autour du point de chauffage. Au cours du temps, les particules s’accumulent dans ce rouleau de recirculation axisymétrique et se déposent dans cette zone à la fin de l’évaporation (*c.f.* figure 3.1-d). Avant d’étudier les caractéristiques de cet anneau de recirculation, il est nécessaire d’en comprendre son origine physique.

Lorsqu’une couche ou une goutte de fluide présente un gradient de température, un effet de gradient de masse volumique<sup>1</sup> [181] et un effet de gradient de tension de surface<sup>2</sup> [182] peuvent apparaître. Dans les deux cas et à cause de la taille finie du système, des rouleaux de recirculation émergent et se stabilisent. Le sens de circulation dépend de la géométrie du système [179, 183], des propriétés du fluide [184] et du sens du gradient de température. Pour l’effet thermocapillaire, le sens des écoulements est directement donné par celui du gradient de température. En revanche, l’effet thermogravitaire peut, quant à lui, changer de sens en fonction de l’orientation de la goutte par rapport à la gravité [184–186]. Pour des gouttes chauffées qui s’évaporent, les deux effets peuvent être présents et entrent parfois en compétition [187].

La figure 3.2 propose le schéma d’une expérience permettant de vérifier quel est l’effet dominant dans notre situation. Le schéma de la figure 3.2-a montre une goutte déposée sur un substrat et chauffée par laser. En plus de l’évaporation transportant les particules vers le bord, le gradient de température provoqué par le laser engendre, dans notre cas, des rouleaux

1. Effet volumique : ici sus-nommé effet thermogravitaire.  
 2. Effet de surface : ici sus-nommé thermocapillaire.

vers les bords de la goutte en surface. Dans cette configuration, les effets thermocapillaires et thermogravitaires sont dans le même sens. En revanche, lorsque la goutte est renversée / suspendue (comme proposé sur la figure 3.2-b), les deux effets sont dans des sens contraires. En effet, le gradient de tension de surface tire le fluide vers la zone la plus froide en surface : c'est-à-dire vers les bords ; tandis que le gradient de masse volumique fait aller le fluide en volume dans le sens opposé à la gravité par contrainte normale volumique. Au final, l'effet thermogravitaire s'oppose à l'effet thermocapillaire. La réalisation de l'expérience proposée sur la figure 3.2 a montré que les particules à l'interface vont vers les bords de la goutte.



**Figure 3.2** – Schéma d'une goutte sessile sous irradiation laser. On définit  $R$  le rayon de contact de la goutte,  $h_0$  son épaisseur (apex) et  $\theta$  l'angle de contact. Les écoulements thermogravitaires sont représentés en violet tandis que les écoulements thermocapillaires sont représentés en vert. La goutte **a)** est orientée selon la gravité tandis qu'elle est opposée à la gravité en **b)**.

**Conclusion partielle :** Nous pouvons donc conclure que l'anneau de recirculation engendré par absorption laser dans une goutte d'eau est un effet thermocapillaire.

## B. L'anneau Marangoni : définition

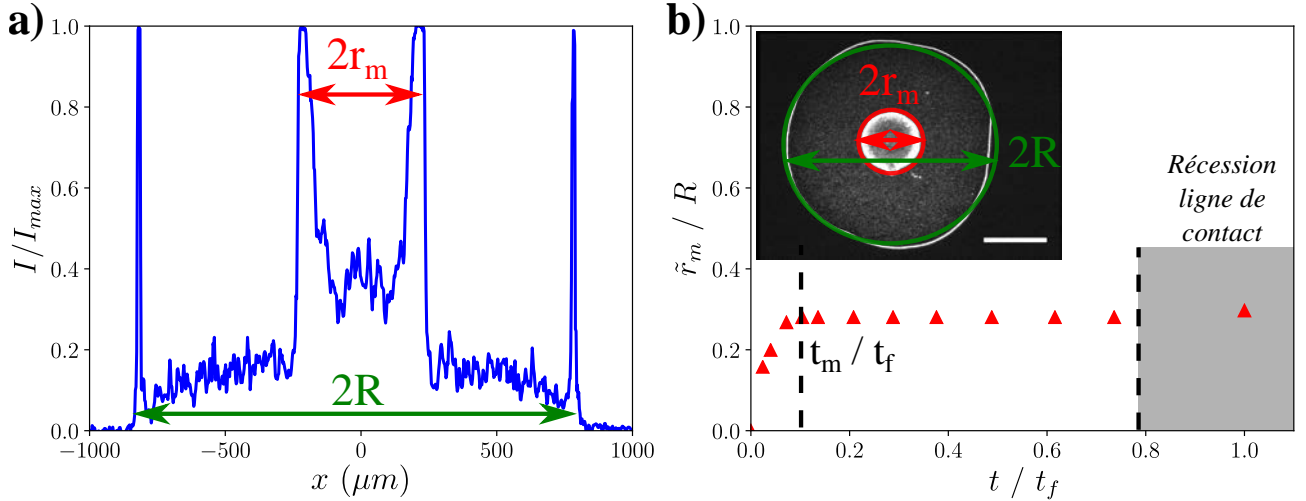
Dans cette sous-section, nous nous intéressons à la dynamique du rouleau de recirculation présenté sur la figure 3.1. Nous allons appeler ce rouleau, dans la suite de ce manuscrit, "anneau Marangoni" par abus de langage.

### 1. Détection et étude dynamique

L'analyse du profil horizontal de l'intensité de fluorescence de l'image de la figure 3.1-b où l'anneau Marangoni est présent est proposée sur la figure 3.3-a. Le profil (renormalisé) d'intensité présente deux paires de pics. Les deux pics extérieurs représentent les bords de la goutte. Ceux-ci proviennent de l'accumulation de particules due à l'effet "tâche de café". Ainsi, nous pouvons déterminer précisément le rayon  $R$  de la goutte. Deux pics plus proches du centre apparaissent au cours du temps en présence du chauffage laser. Ceux-ci représentent l'accumulation de particules due à l'effet Marangoni. Nous notons  $r_m$  la moitié de la distance entre les extérieurs de ces deux pics<sup>3</sup>. Par la suite, nous noterons avec un  $\tilde{\cdot}$  les grandeurs qui

3. Déterminés par la méthode du maximum du gradient de lumière.

dépendent du temps (par exemple :  $\tilde{r}_m = r_m(t)$ ).



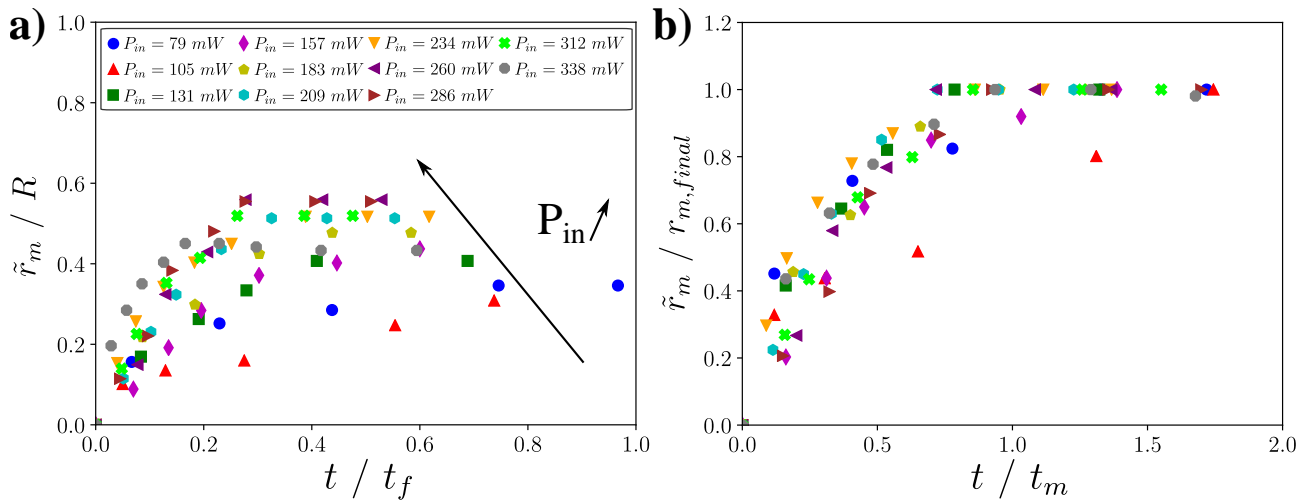
**Figure 3.3** – *Détection de l'anneau Marangoni. a)* Profil d'intensité de fluorescence renormalisé lorsque l'anneau Marangoni est apparu pour la goutte présentée sur la figure 3.1-b. **b)** Rayon Marangoni renormalisé  $\tilde{r}_m/R$  en fonction du temps renormalisé  $t/t_f$  pour la même goutte. En insert : image explicative tirée de la figure 3.1.

Le graphique présentant l'évolution de la taille renormalisée de cet anneau Marangoni en fonction du temps renormalisé est montré sur la figure 3.3-b. L'anneau Marangoni augmente pendant un temps transitoire noté  $t_m$  puis reste constant jusqu'à la récession de la ligne de contact. Ce dernier point est contre intuitif puisqu'il est coutume de voir que la taille des rouleaux de recirculation est de l'ordre de la taille caractéristique [181, 182] du système : ici l'épaisseur. Ainsi nous nous attendrions à un anneau diminuant au cours du temps à cause de l'évaporation, ce qui n'est pas le cas ici. Enfin, en  $t = t_f$  le solvant s'est totalement évaporé et les particules sont déposées. D'après le résultat présenté ici (voir figure 3.1), il est possible d'anticiper que la taille de l'anneau Marangoni va être cruciale dans la formation du dépôt final.

Comme nous pouvons nous y attendre, la puissance du laser a une influence sur la dynamique de l'anneau Marangoni. En effet, une puissance plus grande est susceptible de chauffer davantage, et donc de générer des gradients plus intenses. Plusieurs études ont été réalisées en modifiant la puissance injectée. La figure 3.4-a résume la dynamique temporelle de l'anneau Marangoni pour plusieurs puissances injectées. Lorsque la puissance augmente, le temps transitoire  $t_m$  diminue indiquant des écoulements plus rapides. La taille finale de l'anneau Marangoni augmente en parallèle. Ainsi une grande puissance permet d'accumuler une plus grande quantité de particules sur une plus grande zone et de manière plus rapide. La figure 3.4-b représente les mêmes points expérimentaux mais renormalisés par le temps d'apparition  $t_m$  (le temps pour lequel la valeur stationnaire  $r_{m,final}$  est atteinte) et renormalisés par la valeur stationnaire. Pour l'ensemble des puissances proposées, la dynamique reste identique, confirmant que nous sommes dans le cas d'une réponse linéaire du système.

## 2. Temps d'apparition de l'anneau Marangoni

Pour implémenter la méthode dans des applications, il est important de comprendre les temps caractéristiques des processus. Par exemple, si l'anneau Marangoni ne se stabilise que



**Figure 3.4** – **a)** Taille de l’anneau Marangoni en fonction du temps pour plusieurs puissances injectées. Les gouttes sont de volume  $V = 0.1 \mu L$ , s’évaporant dans une atmosphère avec un taux d’humidité  $RH = 50\%$ , et sous une exposition de taille  $w_0 = 320 \mu m$ . **b)** Renormalisation du graphique précédent.

très tard dans tout le temps d’évaporation ( $t_m \approx t_f$ ), cela aura pour conséquence qu’une faible fraction de particules sera ramenée au point de chauffage laser. Nous allons donc caractériser l’effet des conditions expérimentales sur ce temps transitoire.

L’effet de la puissance laser est montré sur la figure 3.5-a pour un cas de goutte (volume initial, taux d’humidité et waist laser fixés). Ici nous avons choisi de travailler avec la puissance absorbée initiale qui s’obtient via la loi de Beer-Lambert :

$$P_{abs} = P_{in} (1 - e^{-\beta h_0}) \quad (3.1)$$

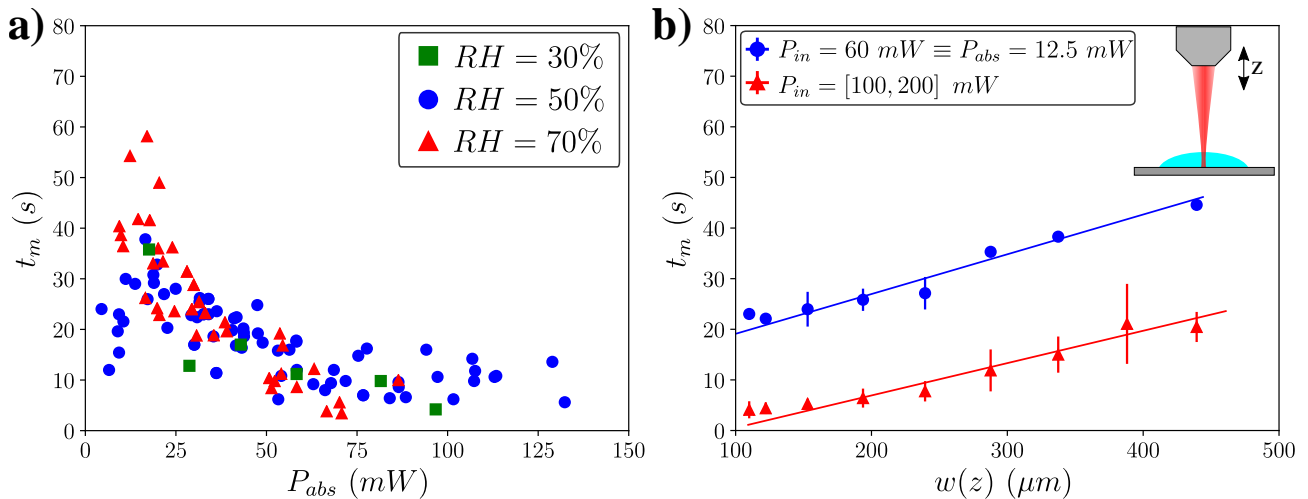
où  $P_{in}$  est la puissance injectée,  $\beta$  le coefficient d’absorption<sup>4</sup>, et  $h_0$  la hauteur initiale de la goutte. Nous avons vu que le temps d’apparition de l’anneau Marangoni diminue avec la puissance absorbée. Cela indique donc que les écoulements sont plus rapides. De plus, la comparaison de plusieurs séries de données obtenues pour différents taux d’humidité  $RH$  indique que ce temps d’apparition ne semble pas dépendre du taux d’humidité. Cela montre que les effets dus à l’évaporation sont négligeables dans la zone où l’effet Marangoni est présent.

L’influence de la taille du faisceau laser sur le temps d’apparition  $t_m$  est analysée sur la figure 3.5-b. La variation "continue" du waist laser est réalisée en translatant l’objectif de focalisation par rapport à l’échantillon suivant l’axe de propagation du faisceau. Le temps d’apparition de l’anneau Marangoni semble évoluer linéairement avec le waist du laser comme l’indiquent les lignes guides sur la figure 3.5-b.

Il est possible de comprendre ce comportement par analyse dimensionnelle. Le temps d’apparition doit se comporter comme le rapport entre la taille caractéristique de la goutte (ici  $h_0$  car nous travaillons à faibles angles de contact) sur la vitesse caractéristique de l’effet Marangoni,

4. Pour l’eau à  $\lambda_0 = 1.47 \mu m$ ,  $\beta^{-1} = 425 \mu m$ .





**Figure 3.5** – **a)** Temps d'apparition de l'anneau Marangoni en fonction de la puissance absorbée pour plusieurs taux d'humidité et de paramètres fixes :  $V = 0.1 \mu\text{L}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . **b)** Temps d'apparition de l'anneau Marangoni en fonction du waist du laser (dépendant de la position de l'objectif  $O_L$ ) pour deux gammes de puissances incidentes différentes (ici  $V = 0.1 \mu\text{L}$  et  $RH = (55 \pm 5)\%$ ).

soit :

$$t_m \sim h_0/U_m \quad (3.2)$$

La vitesse Marangoni typique se comporte comme :

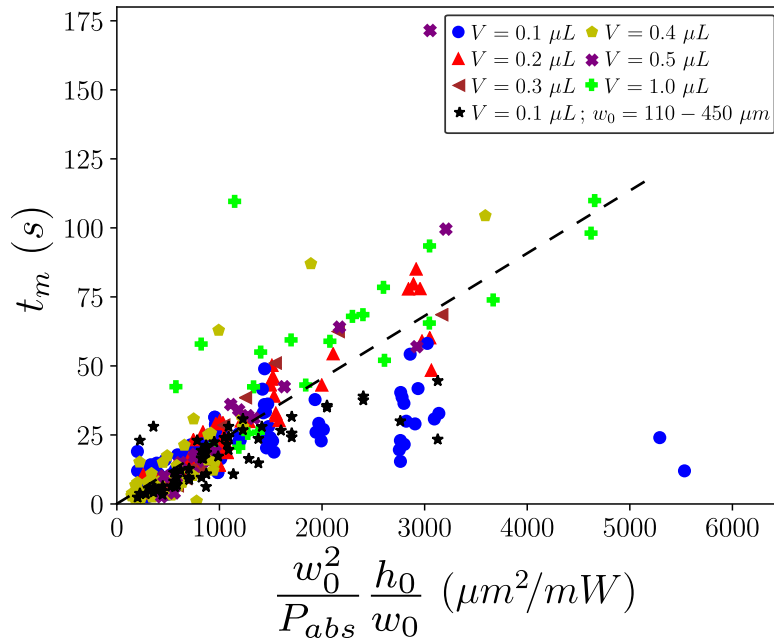
$$U_m \sim \frac{h_0}{\eta} \Gamma \frac{\Delta T_m}{\sigma} \quad (3.3)$$

où  $\eta$  est la viscosité,  $\Gamma = d\gamma/dT$  la variation de la tension de surface avec la température,  $\Delta T_m / \sigma$  est le gradient de température caractéristique ( $\Delta T_m$  l'amplitude et  $\sigma$  sa largeur caractéristique). Nous allons voir dans la prochaine section que l'amplitude du champ de température est en général proportionnelle à la puissance laser :  $\Delta T_m \sim P_{in}$  injectée, tandis que la largeur du champ de température dépend essentiellement du waist laser :  $\sigma \sim w_0$ . En ré-écrivant en développement limité ( $\beta h_0 \ll 1$ ) l'équation (3.1) :  $P_{abs} \sim P_{in} \beta h_0$ , on en déduit que :

$$t_m \sim \frac{\eta w_0 h_0}{\Gamma P_{abs}} \propto \frac{w_0^2}{P_{abs}} \frac{h_0}{w_0} \quad (3.4)$$

La figure 3.6 traçant le membre de gauche de l'expression précédente en fonction du membre de droite pour plusieurs volumes montre qu'une relation linéaire entre ces deux paramètres semble raisonnable en première approximation. Néanmoins, une déviation existe pour quelques points à faible puissance et volume. Cela peut venir du fait que les écoulements Marangoni ne sont pas assez rapides pour l'emporter (et donc se stabiliser) face aux écoulements dus à l'évaporation.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que le chauffage laser d'une goutte engendre des écoulements Marangoni qui s'établissent sur un temps caractéristique  $t_m$  inversement proportionnel à l'intensité laser modifiée par un facteur d'échelle  $h_0 / w_0$  dans la gamme de puissances et vo-



**Figure 3.6** – Temps d’apparition de l’anneau Marangoni en fonction de l’inverse de l’intensité lumineuse corrigée du facteur  $h_0/w_0$  pour plusieurs volumes. Les gouttes s’évaporent dans un environnement de taux d’humidité  $RH = (55 \pm 5)\%$ . La ligne en pointillés est présente pour guider le lecteur.

lumes étudiés. Dans la suite, nous allons nous intéresser au régime stationnaire de ces rouleaux de recirculation. Ce régime devrait, à priori, donner des informations quant à l’état du dépôt final.

### C. L’anneau Marangoni stationnaire

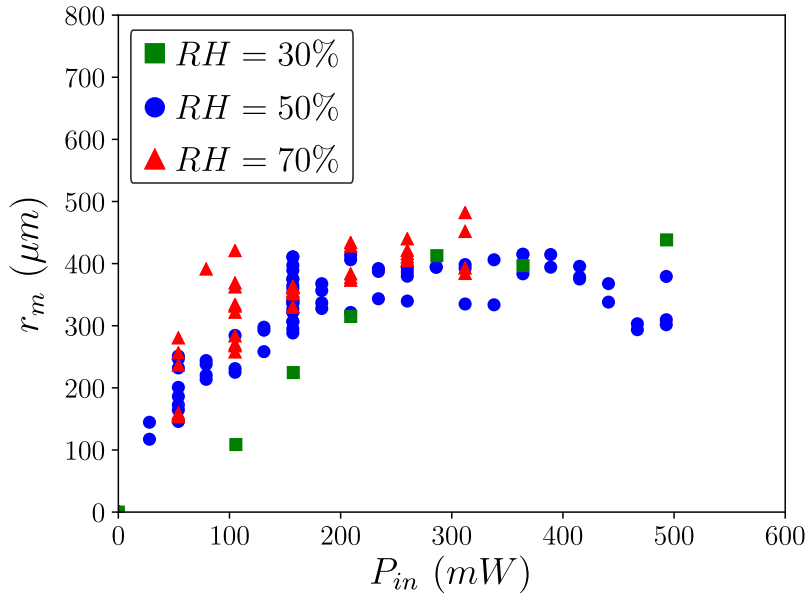
La phase stationnaire de la taille de l’anneau Marangoni correspond à 50 – 70% du temps d’évaporation pour des puissances modérées et revêt donc une importance particulière pour de futures applications.

#### 1. Effet de la puissance du laser et du taux d’humidité

Comme nous l’avons vu dans la section précédente, le taille stationnaire (équivalente à la taille maximale) dépend de la puissance injectée dans la goutte. La figure 3.7 représente la taille de l’anneau en fonction de la puissance injectée pour plusieurs taux d’humidité. La taille de l’anneau augmente avec la puissance puis sature pour  $P_{in} > 200mW$  (soit  $P_{abs} \approx 40 mW$  pour ce volume<sup>5</sup> de goutte).

Ce premier point se comprend par le fait que la vitesse Marangoni est proportionnelle à l’épaisseur de la goutte (comme on le démontrera dans la section III de ce chapitre). Plus on s’éloigne du centre, plus l’effet Marangoni est affaibli par la géométrie de la goutte et plus l’écoulement dû à l’évaporation prend le dessus. Ainsi, pour de faibles puissances, les écoulements Marangoni n’ont pas le temps de s’établir et d’atteindre le régime stationnaire.

<sup>5</sup>. Dans notre configuration, une goutte de volume  $V = 0.1 \mu L$  donne un rayon de contact moyen de  $R \approx 800 \mu m$ , soit une épaisseur typique de  $h_0 \approx 100 \mu m$ .



**Figure 3.7** – Taille de l’anneau en fonction de la puissance injectée pour des gouttes de volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$  sous une exposition de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  pour plusieurs taux d’humidité.

En ce qui concerne la saturation mentionnée plus haut, celle-ci peut s’expliquer par un effet de taille finie de la goutte. Des phénomènes non-linéaires et d’étalement de goutte peuvent aussi apparaître à fortes puissances et seront discutés dans la dernière section de ce chapitre. Ce comportement se retrouve aussi par rapport au taux d’humidité  $RH$ . À forte puissance, l’anneau Marangoni a la même taille quel que soit le taux d’humidité comme nous l’avons montré précédemment pour son temps d’apparition. En revanche, il est notable que la taille de l’anneau Marangoni augmente légèrement avec le taux d’humidité dans le régime linéaire à faible puissance, indiquant l’intervention des écoulements évaporatifs qui deviennent non négligeables.

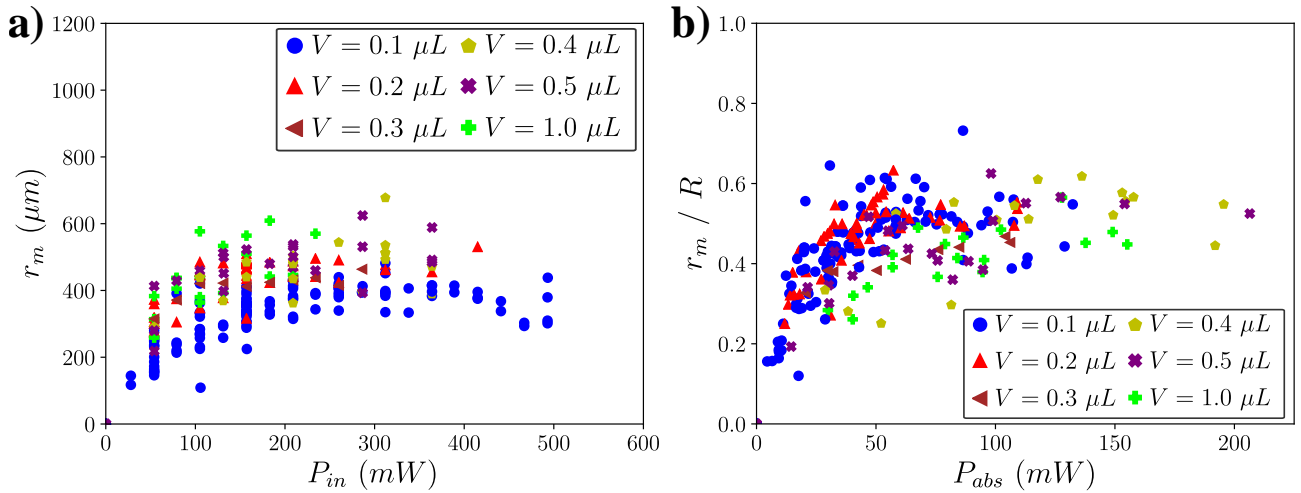
## 2. Effet du volume de la goutte

L’étude précédente peut s’étendre à des volumes plus gros comme le montre la figure 3.8-a. Il est clair que la taille de l’anneau Marangoni augmente avec le volume. Pour tenir compte du facteur volumique, nous avons renormalisé la taille de l’anneau par la taille de la goutte et nous avons choisi de représenter les données en fonction de la puissance absorbée par la goutte. Le résultat est présenté sur la figure 3.8-b où les points se regroupent selon cette renormalisation dans cette gamme de volumes  $V = 0.1 - 1.0 \mu\text{L}$  étudiée malgré la dispersion des données.

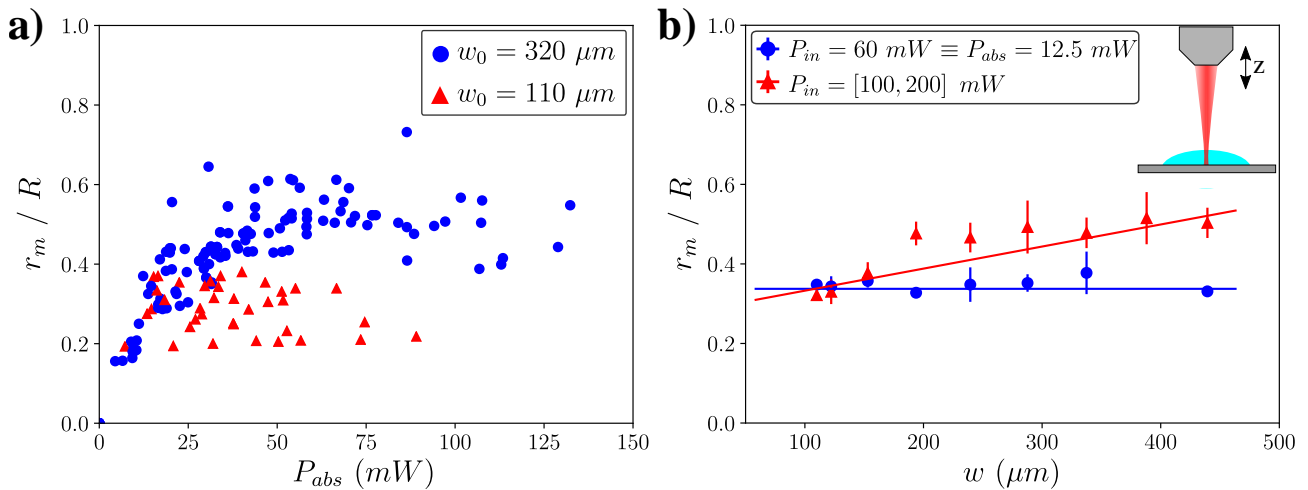
## 3. Effet de la taille du faisceau laser

Nous avons vu que le temps d’apparition de l’anneau Marangoni dépendait fortement de la taille du faisceau laser (voir figure 3.5). La figure 3.9-a présente l’évolution renormalisée de la taille de l’anneau Marangoni en fonction de la puissance absorbée pour deux waists. À faible puissance absorbée, les tailles d’anneau sont identiques tandis que le plateau obtenu à forte puissance dépend du waist.

Cette dernière observation est vérifiée par les résultats présentés sur la figure 3.9-b où nous



**Figure 3.8** – **a)** Taille de l’anneau Marangoni en fonction de la puissance injectée pour plusieurs volumes pour les paramètres fixes :  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . **b)** Même graphique que précédemment mais avec le rayon Marangoni renormalisé par rapport à la taille de la goutte et en fonction de la puissance absorbée :  $P_{abs} = P_{in}(1 - \exp(-\beta h_0))$ .



**Figure 3.9** – **a)** Taille renormalisée de l’anneau en fonction de la puissance absorbée pour des conditions :  $V = 0.1 \mu L$  et  $RH = 50\%$ . **b)** Taille renormalisée de l’anneau en fonction du waist laser pour les mêmes conditions et pour plusieurs gammes de puissance. Les lignes sont dessinées pour guider le lecteur.

avons tracé la taille renormalisée de l’anneau en fonction du waist pour deux gammes de puissance (comme dans la section I-B-2). A faible puissance, la taille de l’anneau ne dépend pas du waist, tandis qu’à forte puissance la taille de l’anneau semble varier linéairement<sup>6</sup> avec le waist laser. Cela confirme la dépendance de  $r_m$  en régime stationnaire avec le waist laser qui régit les écoulements Marangoni en l’absence d’évaporation à forte puissance.

**Conclusion partielle :** En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que l’absorption d’une onde laser par une goutte qui s’évapore à l’air libre engendre des rouleaux de recirculation. L’origine de ces rouleaux provient d’un effet de gradient de tension de surface (effet Marangoni).

6. Les lignes sont présentes pour guider le lecteur.

Ces rouleaux grandissent au cours du temps jusqu'à un temps  $t_m$  où ils arrivent à une valeur stationnaire  $r_m$ . Nous avons vu que leur dynamique est universelle. Les paramètres  $r_m$  et  $t_m$  sont indépendants du taux d'humidité (particulièrement à forte puissance) mais dépendent du volume, de la puissance du laser et du waist laser. Les grandeurs  $r_m$  et  $t_m$  diminuent linéairement avec le waist laser. L'évolution de ces tendances est indépendante du volume dans la gamme étudiée lorsqu'on renormalise  $t_m$  par l'épaisseur de la goutte et  $r_m$  par le rayon de la goutte. Enfin, le temps d'apparition évolue inversement avec la puissance absorbée, tandis que la taille de l'anneau augmente avec la puissance puis atteint un plateau. Nous allons donc chercher à comprendre plus en profondeur quel est le lien entre ces écoulements et le laser à travers l'étude du champ de température.

## II. Étude expérimentale du chauffage laser

Dans cette partie nous allons présenter les résultats expérimentaux préliminaires concernant le profil de température engendré par absorption laser dans des gouttes d'eau qui s'évaporent. Cette caractérisation est importante pour comprendre la forme des écoulements Marangoni étudiés précédemment.

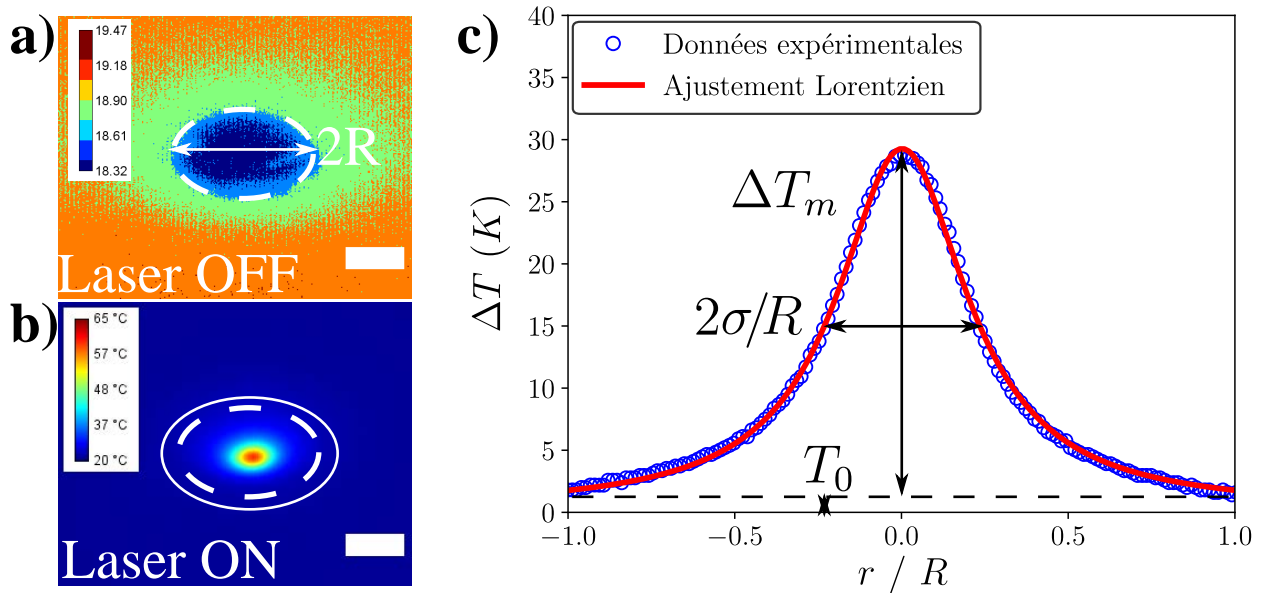
### A. Résultats préliminaires : forme et dynamique du champ de température

Un exemple d'images thermiques obtenues pour une goutte chauffée est présenté sur la figure 3.10. Les deux images de la figure 3.10 représentent respectivement la cartographie de la température de la goutte et du substrat juste avant le chauffage laser et à  $t = 2$  s après l'allumage du laser. L'ellipse en pointillés représente le diamètre de la goutte tandis que l'ellipse en trait-plein représente une zone où le substrat est chauffé par diffusion aux bords de la goutte. Le traitement du signal proposé dans le chapitre précédent permet d'obtenir le profil de température présenté sur la figure 3.10-c. En suivant les modèles empiriques proposés dans la littérature [149, 188, 189], nous avons choisi d'ajuster les points expérimentaux avec une fonction lorentzienne, de forme :

$$\Delta T = T_0 + \frac{\Delta T_m}{1 + \frac{(r-r_0)^2}{\sigma^2}} \quad (3.5)$$

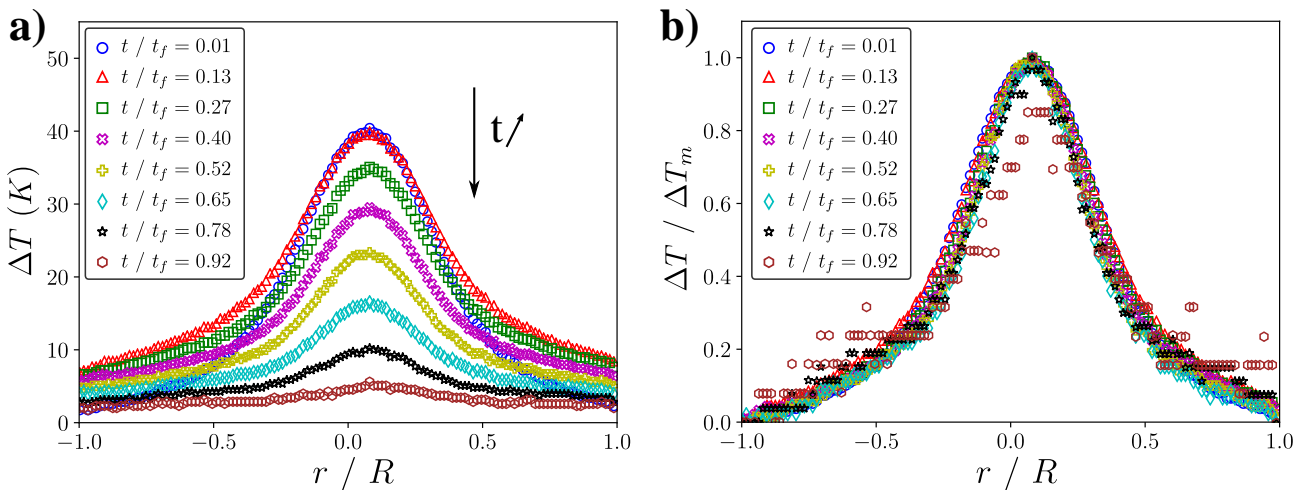
où  $\Delta T_m$  représente l'amplitude du pic,  $\sigma$  sa largeur à mi-hauteur,  $r_0$  son centre et  $T_0$  un éventuel "offset" traduisant un chauffage global. Cet ajustement décrit correctement les points expérimentaux. Nous allons par la suite, continuer de décrire la forme du champ de température par cette fonction, et nous allons étudier son évolution au cours du temps et en fonction des paramètres laser.

Il a été montré dans la thèse de D. Rivière [148, 149] que l'amplitude et la largeur du chauffage pour un échantillon confiné entre deux lames de verre dépendaient notamment de l'épaisseur de l'échantillon. Ici, l'épaisseur diminue au cours du temps à cause de l'évaporation, ce qui va modifier la puissance absorbée instantanée. Un exemple de superposition du profil de température à plusieurs instants de l'évaporation est présentée sur la figure 3.11-a. Comme attendu, l'amplitude décroît au cours du temps. La renormalisation de ces profils par rapport



**Figure 3.10** – *Imagerie thermique d'une goutte dans les conditions expérimentales  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $R = 760 \mu\text{m}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $P_{in} = 150 \text{ mW}$  (soient  $t_f = 62 \text{ s}$  et  $P_{abs} = 31 \text{ mW}$ ) et  $w_0 = 120 \mu\text{m}$ . **a)** et **b)** images traitées sans et avec laser respectivement en échelle de couleur (barres d'échelle de  $500 \mu\text{m}$ ). **c)** Le profil de l'élévation de température horizontale est obtenu en faisant la soustraction des images b-a (intervalle de temps  $\Delta t = 2 \text{ s}$ ) et en détectant les bords de la goutte. Un ajustement lorentzien :  $\Delta T = T_0 + \Delta T_m / (1 + r^2/\sigma^2)$  décrit bien les points expérimentaux. Nous obtenons  $\Delta T_m = 29 \text{ K}$ ,  $T_0 = 1 \text{ K}$  et  $\sigma/R = 0.24$ .*

à leur amplitude maximale est proposée sur la figure 3.11-b. A chaque instant la largeur du champ de température  $\tilde{\sigma}$  semble être identique.

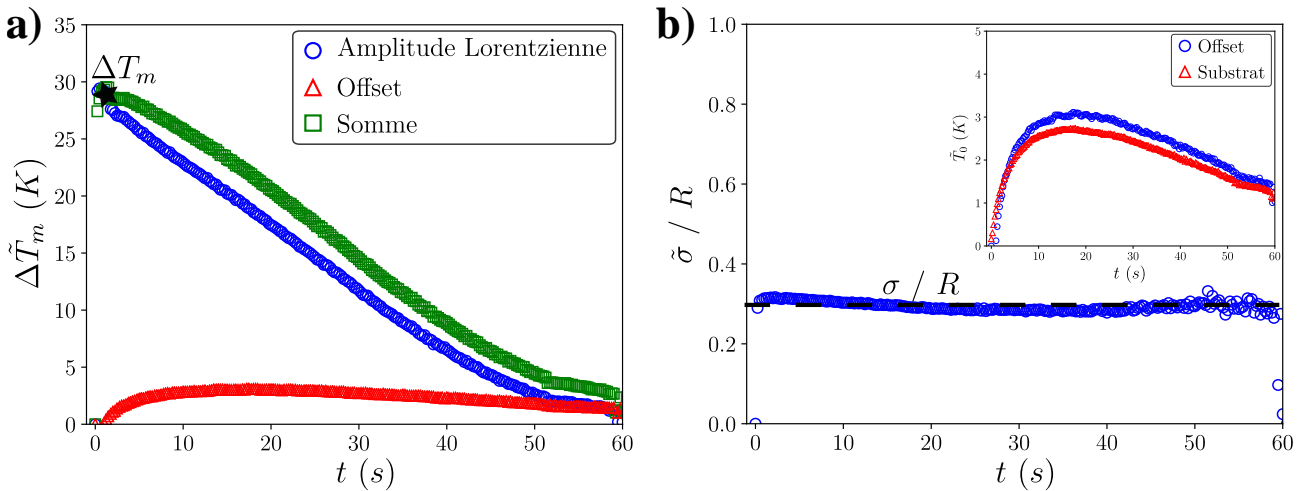


**Figure 3.11** – **a)** Superposition du profil de température à plusieurs instants pour une goutte sous conditions expérimentales :  $V = 1.0 \mu\text{L}$ ,  $R = 1280 \mu\text{m}$ ,  $RH = 60\%$ ,  $P_{in} = 105 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 120 \mu\text{m}$  soient :  $P_{abs} = 63 \text{ mW}$  et  $t_f = 167 \text{ s}$ . **b)** Profils renormalisés par leur amplitude maximale.

Ces deux observations sont reportées sur la figure 3.12 pour la goutte étudiée sur la figure 3.10. La figure 3.12-a montre l'évolution de l'amplitude  $\Delta T_m$  (en bleu) de la lorentzienne, de la

constante  $T_0$  d'ajustement (en rouge) et de la somme des deux<sup>7</sup> (en vert) au cours du temps avec  $t = 0$  s l'instant où le laser est allumé. L'amplitude de la lorentzienne croît tout d'abord sur un temps très court  $\delta t \approx 1$  s puis semble diminuer linéairement au cours du temps. Cette première augmentation très rapide de la température vient de la diffusion de température dans l'échantillon. Un temps caractéristique de diffusion thermique est  $\delta t \sim \frac{h_0^2}{\kappa} \approx 0.1$  s où  $h_0 \approx 100$   $\mu\text{m}$  et  $\kappa = 1.5 \cdot 10^{-7}$   $\text{m}^2/\text{s}$  la diffusivité thermique de l'eau. La variation d'amplitude observée ensuite provient de l'évaporation et sera étudiée ultérieurement.

Dans le cas de la largeur à mi-hauteur, celle-ci augmente sur le même temps caractéristique puis atteint un régime stationnaire tout au long de l'évaporation comme le montre la figure 3.12-b.

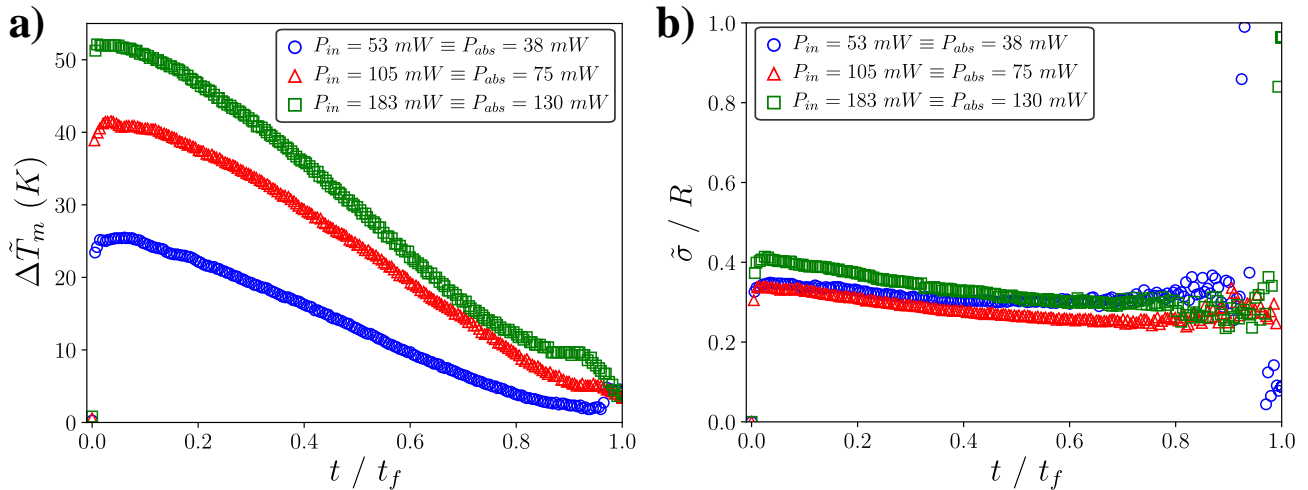


**Figure 3.12** – Évolution des paramètres de la lorentzienne de la figure 3.10 au cours du temps : **a)** Les amplitudes et **b)** la largeur renormalisée du pic. En insert de b) : Comparaison de la température mesurée du substrat par rapport au paramètre d'offset  $T_0$  de la lorentzienne de la figure 3.10 au cours du temps.

Un paramètre intéressant à observer est le chauffage global qu'apporte le laser au cours du temps. Comme le montre la figure 3.11-a, les ailes de la lorentzienne s'écartent d'une valeur nulle au cours du temps. Ceci est représenté par les points rouges de la figure 3.12-a. Ces points sont obtenus par l'ajustement lorentzien (équation 3.5) par le paramètre  $T_0$ . Pour vérifier si ce paramètre a une origine physique, nous l'avons comparé à la température mesurée sur une couronne de rayon  $\delta r \approx 0.1 R$  autour de la goutte comme indiqué sur la figure 3.10-b. A priori cette mesure correspond à la mesure de la température du substrat et représente à une condition aux limites qui influe indirectement sur la température de la goutte [183, 190]. Le graphique montrant cette comparaison est proposé sur l'insert de la figure 3.12-b où les deux dynamiques ( $T_0$  de l'ajustement et  $T_{substrat}$ ) sont quasi-identiques. Ainsi, l'ajout du paramètre  $T_0$  dans la description du champ de température décrit le chauffage indirect du substrat.

Enfin, la figure 3.13 montre la comparaison de ces dynamiques pour -a- l'amplitude de la température, et -b- la largeur du pic de température, pour plusieurs puissances injectées. L'am-

7. Ce dernier paramètre nous sera utile notamment dans le chapitre suivant.



**Figure 3.13** – Comparaison des dynamiques de **a)** l’amplitude de température, et de **b)** sa largeur pour trois gouttes de volume  $V = 1.0 \mu\text{L}$  s’évaporant dans une atmosphère à  $RH = 60\%$  sous une irradiation de taille  $w_0 = 120 \mu\text{m}$  et de différentes puissances.

plitude croît avec la puissance injectée, ce qui est en accord avec ce qui a été obtenu dans la littérature [149] pour des couches de liquide confinées, tandis que la largeur reste indépendante de la puissance.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que le champ de température engendré par absorption d’un faisceau laser gaussien au sein d’une goutte s’ajuste correctement avec une fonction lorentzienne. L’amplitude de la distribution de température semble suivre la diminution du volume tandis que la largeur est constante au cours du temps. La valeur constante ajoutée ("offset") de cette lorentzienne se raccorde avec la température du substrat qui chauffe par conduction thermique.

## B. Régime stationnaire

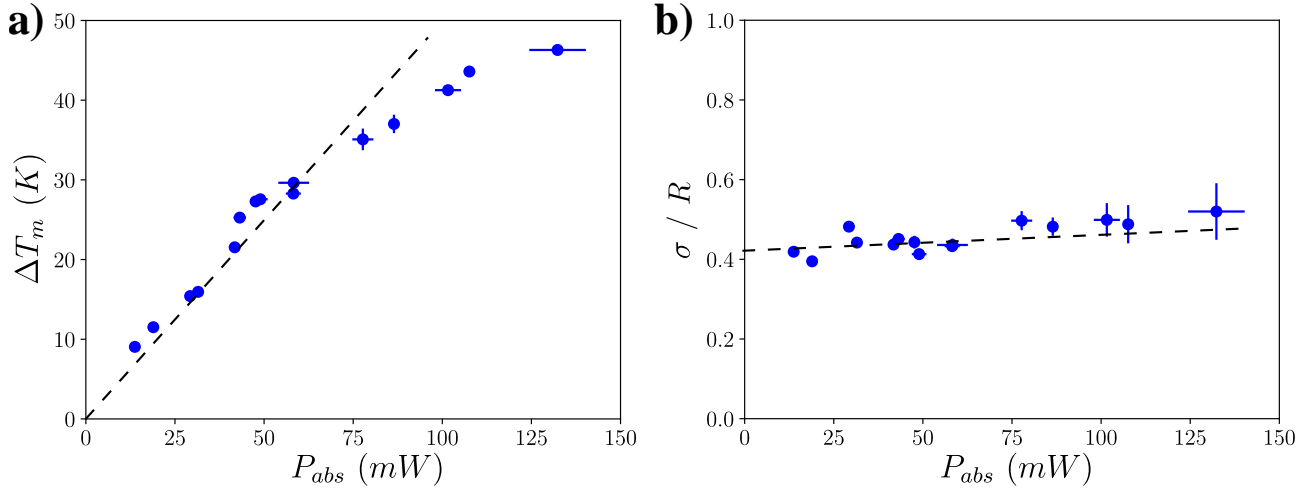
Dans cette sous-section, nous allons nous intéresser aux paramètres de la lorentzienne et notamment à l’influence des paramètres contrôlables du laser. Dans la suite, nous allons définir par  $\Delta T_m$  la valeur maximale de  $\Delta\tilde{T}_m(t)$  (où en général  $\tilde{T}_0 \approx 0$  K), ainsi que  $\sigma$  la valeur du plateau associé à  $\tilde{\sigma}$  comme indiqué sur la figure 3.12 respectivement par une étoile noire (figure 3.12-a) et une ligne en pointillés noire (figure 3.12-b).

### 1. Effet de la puissance du laser

L’effet de la puissance sur l’amplitude et la largeur de la température est présenté sur la figure 3.14. L’amplitude  $\Delta T_m$  varie linéairement avec la puissance absorbée comme l’indique le guide en pointillés noirs de la figure 3.14-a. À forte puissance, on observe une transition vers un régime de saturation. Cela peut s’expliquer par le fait qu’à forte puissance les écoulements deviennent de plus en plus rapides ce qui fait tendre le transfert thermique vers un régime plutôt advectif (non linéaire) que diffusif. Pour la largeur renormalisée du champ de température, celle-ci augmente très légèrement avec la puissance absorbée comme le montre la figure 3.14-b. Par la suite, nous considérerons comme constant ce dernier paramètre. Avant de réaliser une étude



plus poussée de la largeur de la distribution de température, il est important de noter que, comme la taille  $r_m$  des écoulements, la valeur de  $\sigma$  est limitée par la taille finie du système, ce qui n'était pas le cas pour les couches confinées [149] pour les fortes puissances.



**Figure 3.14** – **a)** Amplitude et **b)** largeur du champ de température en fonction de la puissance absorbée pour des paramètres expérimentaux :  $V = 0.1 \mu L$ ,  $w_0 = 120 \mu m$  et  $RH = 50\%$ . Les pointillés sont là pour guider le lecteur dans l'analyse.

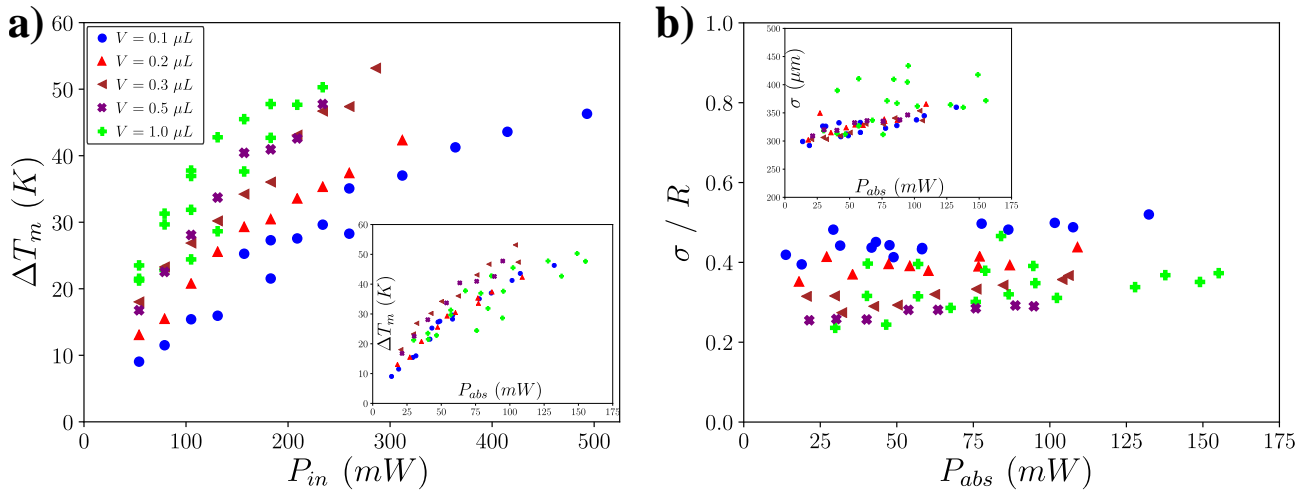
## 2. Effet du volume de la goutte

Le volume a une importance sur la quantité d'énergie absorbée puisque celui-ci est relié à l'épaisseur de la goutte comme le montre la figure 3.15-a où la pente de  $\Delta T_m = f(P_{in})$  dépend du volume  $V$ . Néanmoins, en travaillant avec la puissance absorbée, le comportement linéaire de l'amplitude semble être universel dans la gamme de volume étudiée comme le suggère l'insert de la figure 3.15-a. En première approximation on peut en déduire  $\Delta T_m \propto P_{abs}$ . Dans le cas de la largeur à mi-hauteur, le comportement quasi-indépendant de la puissance est aussi universel comme le montre la figure 3.15-b. En revanche, le rapport  $\sigma/R$  semble diminuer avec le volume. L'insert de la figure 3.15-b indique que la largeur du champ de température est indépendante du volume lorsque celle-ci n'est pas renormalisée. Cette affirmation est moins vraie pour la série de point  $V = 1.0 \mu L$  où des effets d'advection sont plus susceptibles d'être présents pour dilater la distribution de température.

## 3. Effet de la taille du faisceau laser

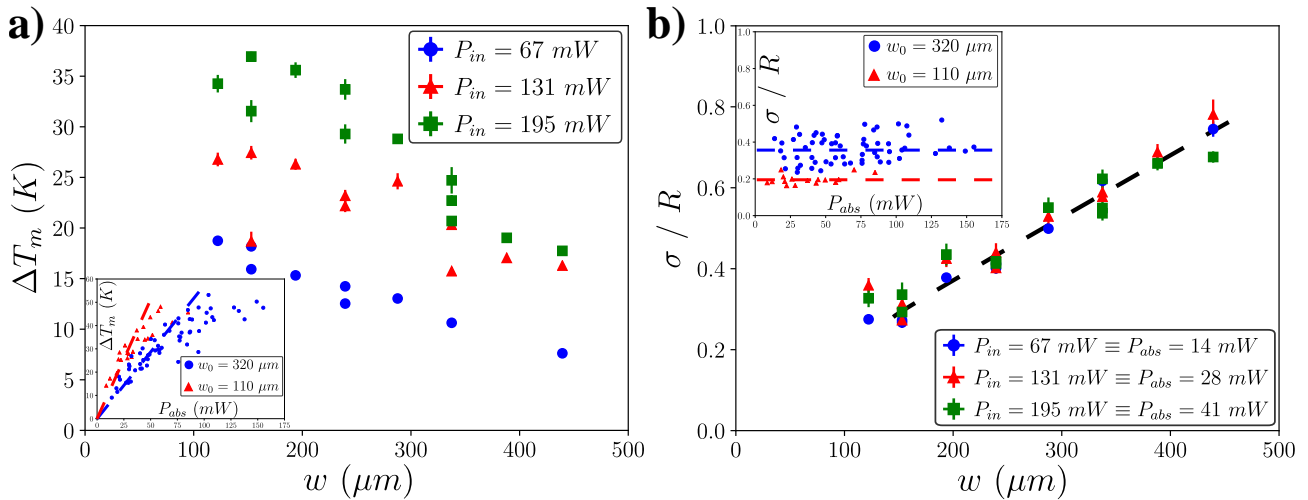
Nous avons vu dans la section précédente que la largeur du faisceau laser est aussi cruciale pour contrôler la taille et l'intensité des écoulements. La figure 3.16 compare les données pour plusieurs waists. L'amplitude de température diminue lorsque le waist augmente comme le montre la figure 3.16-a. Cette dépendance en waist a une influence sur la droite décrivant la linéarité entre l'amplitude de température et la puissance laser comme le présente l'insert de la figure 3.16-a.

Dans le cas de la largeur du pic de température, celui-ci semble varier linéairement avec le waist optique comme l'indique la ligne en pointillés de la figure 3.16-b et reste indépendant de la



**Figure 3.15** – Étude des paramètres du champ de température pour plusieurs volumes pour des conditions  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . **a)** Amplitude du champ de température en fonction de la puissance injectée et de la puissance absorbée en insert. **b)** Largeur du champ de température en fonction de la puissance absorbée. En insert de b) : largeur non normalisée.

puissance laser. Ainsi, un faisceau plus focalisé permettra d'obtenir un gradient de température plus important en augmentant l'amplitude de température et en diminuant sa largeur.



**Figure 3.16** – **a)** Amplitude et **b)** largeur du champ de température en fonction du waist laser pour plusieurs puissances laser dans les conditions :  $V = 0.1 \mu L$  et  $RH = 50\%$ . Inserts comparaison de l'influence de deux waists laser.

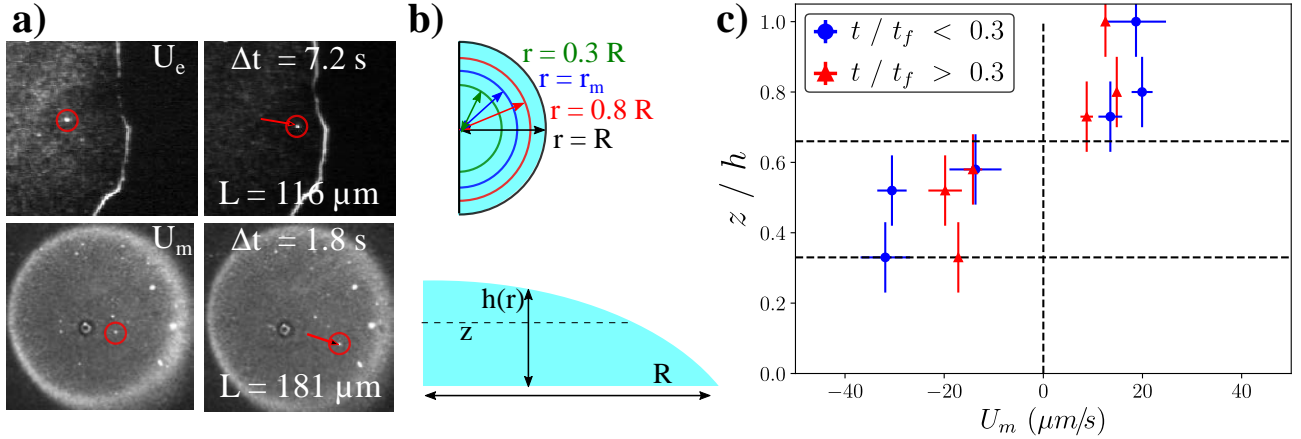
**Conclusion partielle :** En conclusion de cette partie, nous avons vu que le champ de température engendré par l'absorption d'une onde laser gaussienne dans une goutte qui s'évapore peut s'apparenter à une lorentzienne. L'amplitude  $\Delta T_m$  de cette élévation diminue linéairement avec le temps au cours de l'évaporation, tandis que la largeur  $\sigma$  reste constante. L'amplitude  $\Delta T_m$  évolue linéairement avec la puissance absorbée (qui tient compte du volume), et diminue lorsque la taille du faisceau augmente. En conséquence, la largeur du champ de température augmente légèrement avec la puissance absorbée, mais augmente linéairement avec le waist. Dans la suite, nous allons modéliser les écoulements engendrés par ce champ de température déterminé expérimentalement.

### III. Modélisation des écoulements à partir d'une température empirique

Dans cette partie, nous allons modéliser les écoulements présents dans la goutte. Dans un premier temps nous allons estimer l'ordre de grandeur des vitesses expérimentales, afin de les comparer, dans un deuxième temps, aux valeurs prédites par des modèles simples. Enfin nous présenterons un modèle permettant de déterminer la taille des rouleaux de recirculation à partir du champ thermique mesuré.

#### A. Estimation des vitesses expérimentales

Dans cette section, nous allons présenter succinctement les ordres de grandeur des vitesses caractéristiques expérimentales. À cause de la difficulté de mise en oeuvre de la technique PIV (Particle Image Velocimetry [149]) dans des gouttes qui s'évaporent (instationnarité de la forme) [161, 191], nous avons simplement fait du suivi de particules sur quelques exemples de gouttes afin d'avoir une estimation des amplitudes des champs de vitesse radiaux.

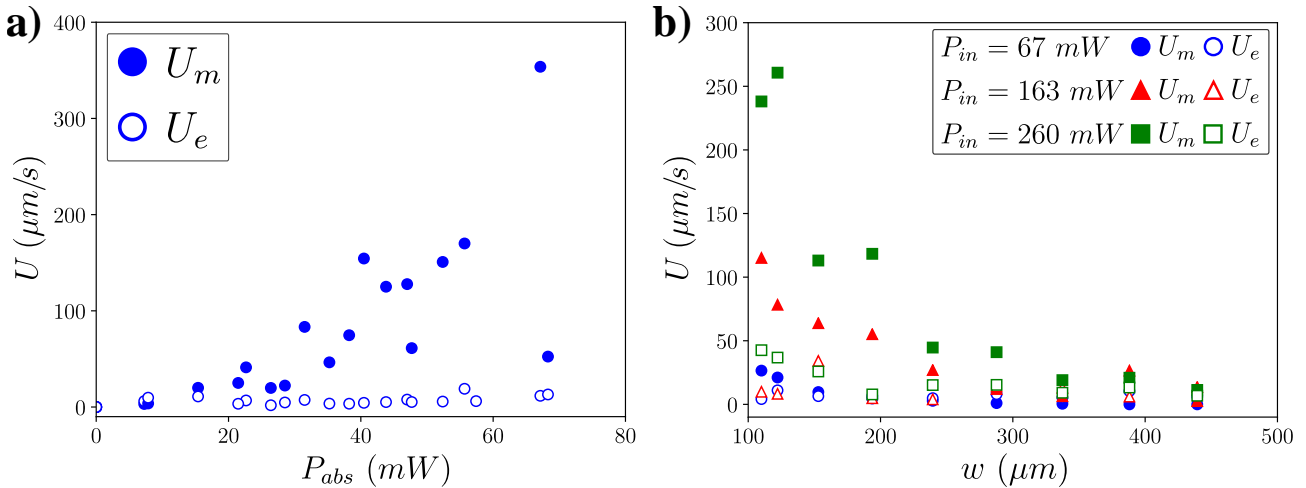


**Figure 3.17** – **a)** Estimation des vitesses caractéristiques par suivi de particules dans l'anneau Marangoni et de l'évaporation au bord d'une goutte dans les conditions :  $V = 0.5 \mu\text{L}$  (rayon  $R = 1009 \mu\text{m}$ ) ;  $RH = 57\%$  ;  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $P_{in} = 287 \text{ mW}$  (temps d'évaporation  $t_f = 64 \text{ s}$ ). Les vitesses obtenues et calculées sont des vitesses radiales. **b)** Schéma explicatif des positions auxquelles les vitesses seront étudiées dans cette section. **c)** Exemple de profils verticaux de vitesses en  $r/R \approx 0.3$  obtenus par une analyse statistique sur des gouttes en conditions : ( $V = 0.1 \mu\text{L}$  ;  $RH = 42\%$  ;  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  ;  $P_{in} = 160 \text{ mW}$  ;  $t_f = 50 \text{ s}$ ).

Un exemple typique de suivi de particules est proposé sur la figure 3.17-a. La goutte étudiée est une goutte de volume  $V = 0.5 \mu\text{L}$  sous une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et de puissance  $P_{in} = 287 \text{ mW}$  ( $P_{abs} = 150 \text{ mW}$  ici). Les deux images du haut de la figure 3.17-a représentent une estimation de la vitesse caractéristique à une position  $r \approx 0.8 R$  proche de la ligne de contact, donc davantage associée à l'évaporation. Ainsi :  $U_e \approx 16 \mu\text{m/s}$ . Les deux images du dessous correspondent à la vitesse à l'interface dans l'anneau Marangoni. Typiquement :  $U_m \approx 100 \mu\text{m/s}$ .

D'autres objectifs de microscope ont été utilisés (Olympus :  $O_M \equiv 20X$  et  $O_M \equiv 50X$ ) afin d'observer le comportement de la vitesse  $u_m$  en fonction de l'altitude  $z$  dans la goutte. L'étude

a été réalisée pour plusieurs gouttes de volume  $V = 0.1 \mu L$  et sous une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu m$  et de puissance  $P_{in} = 160 mW$  (temps d'évaporation moyen  $t_f = 50 s$ ) et à deux positions :  $r \approx 0.3 R < r_m$  et  $r \approx 0.8 R > r_m$  comme l'indique le schéma de la figure 3.17-b. Un profil vertical (en fonction de  $z$ ) de la vitesse radiale est proposé sur la figure 3.17-c en  $r \approx 0.3 R$  pour deux instants différents. En surface, la vitesse est orientée vers l'extérieur (vitesse positive) tandis qu'en volume (pour  $z < 0.6 h$ ) la vitesse est dirigée vers l'axe de la goutte. Le module de la vitesse est plus grand en volume qu'en surface et diminue avec le temps traduisant la dépendance en  $h$  de la vitesse  $u_m$ .



**Figure 3.18** – **a)** Vitesse en surface des gouttes en fonction de la puissance absorbée pour des gouttes dans les conditions  $V = 0.1 - 0.2 \mu L$ ,  $RH = 70\%$  et  $w_0 = 110 \mu m$ . Pour la vitesse Marangoni  $U_m$ , les vitesses sont estimées à la position  $r / R \approx 0.3 < r_m / R$ , tandis que la vitesse associée à l'évaporation  $U_e$  est estimée en  $r / R \approx 0.9$ . **b)** Vitesse ( $U_m$  en symboles pleins et  $U_e$  en symboles creux) en fonction du waist laser pour plusieurs puissances injectées (épaisseur moyenne :  $h_0 = 100 \mu m$ ).

L'étude précédente a été étendue pour plusieurs puissances et plusieurs waists. Les résultats sont présentés sur la figure 3.18 où les vitesses représentent les vitesses en surface ( $z/h = 1$ ). La dépendance en puissance est présentée sur la figure 3.18-a. La vitesse Marangoni (symboles pleins) augmente avec la puissance absorbée. Il est possible d'observer une relation linéaire pour les puissances absorbées comprises entre  $20 mW$  et  $60 mW$ . En dessous de ces puissances, les écoulements Marangoni centraux sont trop lents et entrent en compétition avec les écoulements dus à l'évaporation ; tandis qu'au dessus de ces puissances, des phénomènes non linéaires, discutés dans la section IV, apparaissent. En ce qui concerne l'évaporation aux bords de la goutte, la vitesse ne dépend pas de la puissance laser puisque le chauffage est essentiellement localisé au centre de la goutte  $\sigma \approx 0.4 R$ .

La dépendance en waist laser est illustrée sur la figure 3.18-b pour plusieurs puissances. L'intensité des écoulements diminue lorsque le waist augmente suggérant une dépendance en  $w_0^{-1}$ . De la même manière que précédemment, la vitesse  $U_e$  associée à l'évaporation en bords de gouttes ne dépend pas des paramètres du chauffage laser. L'ensemble de ces observations va servir de base pour modéliser les écoulements.

## B. Hypothèses de travail

Dans le cadre de cette modélisation nous allons résoudre l'équation de Navier-Stokes sous certaines approximations. L'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right) = \eta \Delta \vec{u} - \vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \left( \zeta + \frac{\eta}{3} \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \quad (3.6)$$

où  $\rho$ ,  $\eta$  et  $\zeta$  sont respectivement la masse volumique, la viscosité et la viscosité élongationnelle du fluide,  $\vec{u}$  le champ de vitesse à caractériser,  $P$  le champ de pression et  $\vec{g}$  le champ gravitationnel. Le premier terme de gauche représente le terme instationnaire, tandis que le second représente l'advection. A droite, les termes sont respectivement : la friction visqueuse, les forces pression et de gravité, et enfin la compressibilité. Dans l'ensemble des cas présentés, nous considérerons les approximations suivantes :

- Les écoulements sont en régime stationnaire. En effet, le temps d'évaporation expérimental typique est de l'ordre de  $t_f \approx 100 - 300$  s en fonction du volume de la goutte. Nous avons vu (figure 3.6) que les dynamiques des écoulements Marangoni avaient des temps bien plus petits ( $t_m \sim 20 - 100$  s).
- Les écoulements se font en régime visqueux. Le nombre de Reynolds peut se calculer avec les données expérimentales : pour  $U_m \approx 100$   $\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $h_0 \approx 100$   $\mu\text{m}$  dans le cas de l'eau ( $\eta = 10^{-3}$  Pa.s et  $\rho = 10^3$  kg/m<sup>3</sup>) nous avons  $Re = \frac{\rho U_m h_0}{\eta} \sim 10^{-2} \ll 1$ .
- La gravité est négligée de manière générale (sauf pour l'effet thermogravitaire). Le rayon et l'épaisseur des gouttes expérimentales sont respectivement de l'ordre de 900  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ . Ainsi les phénomènes de capillarité dominent dans la goutte puisque ses dimensions sont inférieures à la longueur capillaire :  $L_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ .
- Les écoulements sont considérés comme incompressibles puisque les vitesses caractéristiques  $U_m$  sont très inférieures à la vitesse du son dans le milieu considéré. De plus, nous nous plaçons dans l'approximation Boussinesq, négligeant les variations de la masse volumique. Ainsi :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$ .
- La goutte a un faible angle de contact puisque :  $h_0 \ll R$  (avec  $h_0 = R \tan \frac{\theta}{2}$ ). Nous pourrions donc, grâce à l'incompressibilité, utiliser l'approximation de lubrification :  $u_z \ll u_r$ . De plus, la goutte prend la forme d'une calotte sphérique :  $h(r) = h_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$  comme proposé sur la figure 3.2 (nombre de Bond  $Bo = R^2/L_c^2 < 1$ ).
- Le substrat est un solide rigide. Nous appliquerons donc les conditions de non pénétration et de non glissement à la surface du substrat. Ainsi :  $\vec{u}_{z=0} = \vec{0}$ .

Toutes ces approximations nous amènent à simplifier l'équation (3.6) en :

$$\eta \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} = \frac{\partial P}{\partial r} \quad (3.7)$$

La résolution de cette équation avec les conditions aux limites adéquates vont permettre de décrire aisément les phénomènes qui entrent en compétition. La résolution du système se fait en coordonnées cylindriques suivant le schéma proposé sur la figure 3.19.

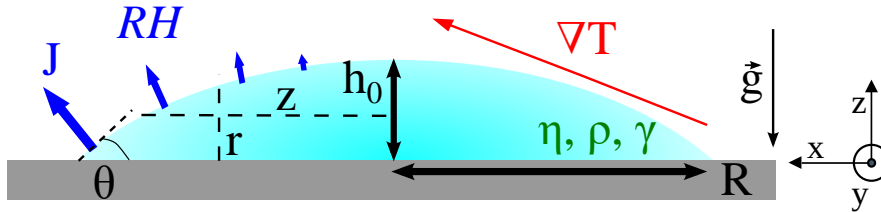


Figure 3.19 – Schéma du système et de la géométrie étudiés.

## C. Évaporation

Dans cette sous-section, nous allons présenter le calcul des écoulements dus au gradient d'évaporation ainsi que les hypothèses spécifiques à ce phénomène. Nous présenterons essentiellement les résultats de la littérature ainsi que leur ré-adaptation dans le cas du gradient de température expérimental observé.

### 1. Rappel des résultats de la littérature : température homogène

Les premières études quantitatives de l'effet tâche de café dû à l'évaporation avaient été faites par Deegan en 1997 [6–8]. Deegan a montré que l'évaporation de gouttes d'eau sur substrat hydrophile engendre des écoulements radiaux vers les bords de la goutte. Ces écoulements résultent à la fois de l'ancrage de la ligne de contact (à cause de la forte capillarité du système) et d'un taux d'évaporation  $J$  inhomogène à la surface de la goutte. Ce n'est que quelques années plus tard, et par Hu et Larson [9], que le taux d'évaporation a commencé à bien être décrit théoriquement. Depuis, d'autres études ont été réalisées comparant les résultats expérimentaux à des modèles plus précis et plus généraux concernant l'influence de l'ancrage de la ligne de contact (et de l'angle de contact) sur les écoulements [192–194]. Dans le cadre de cette thèse, nous allons essentiellement nous intéresser au cas classique présenté par Deegan : ligne de contact fixe et faible angle de contact.

Pour comprendre les écoulements dus à l'évaporation, nous avons besoin d'analyser les mécanismes importants dans le processus. À l'échelle du système étudié, et dans le cas d'une goutte d'eau dans une atmosphère ambiante, le transport du liquide passant à l'état de gaz est principalement régi par la diffusion de sa vapeur dans l'air [22, 195]. Par analogie avec l'électrostatique (solutions de l'équation de Laplace), Deegan [7] puis Hu et Larson [9] ont montré que le taux d'évaporation d'une goutte pouvait s'écrire sous la forme :

$$J(r) = J_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda(\theta)} \quad (3.8)$$

avec  $\lambda(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{\theta}{\pi}$  et  $J_0$  est une constante décrite par les propriétés de l'atmosphère et du liquide s'évaporant. Cette dépendance radiale est caractéristique de la forme de la goutte et traduit

une évaporation favorable aux bords de celle-ci. La constante  $J_0$  est donnée par :

$$J_0 = \frac{D}{R} c_{sat,0} (1 - RH) f(\theta) \quad (3.9)$$

avec  $RH$  le taux d'humidité,  $D$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'atmosphère et  $c_{sat,0}$  la concentration en vapeur saturante. Pour l'eau pure à température ambiante dans l'air ambiant :  $D = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $c_{sat,0} = 2.32 \cdot 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3$ . La fonction  $f(\theta) = \frac{1}{2}(1.3 + 0.27\theta^2)$  lorsque l'angle de contact est faible. Dans le cas d'une température homogène, la valeur de  $J_0$  est constante et en ajoutant l'ancrage de la goutte au substrat ( $R$  constant), il en résulte que l'épaisseur de la goutte diminue linéairement au cours du temps  $h_0 = H \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)$ . Ce dernier point sera détaillé dans le prochain chapitre.

Afin de déterminer la forme des écoulements dus à cette évaporation, Hu et Larson [10] ont proposé d'injecter dans l'équation (3.7) la conservation de la masse :

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (h\vec{v}) = -\frac{J}{\rho}} \quad (3.10)$$

puis d'intégrer suivant l'épaisseur de la goutte, combinée avec l'égalité des contraintes à l'interface :

$$\left(\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)_{z=h} = -\left(\frac{\partial u_r}{\partial z}\right)_{z=h} \quad (3.11)$$

tout en utilisant la continuité de la vitesse à l'interface liquide/air :

$$u_z(r, z = h(r)) = \frac{\partial h(r)}{\partial t} + \frac{J(r)}{\rho} \quad (3.12)$$

L'ensemble de ces équations permettent de relier le taux d'évaporation local  $J(r)$  avec l'évolution de l'épaisseur de la goutte  $h(r, t)$  aux vitesses radiales  $u_r$  et axiales  $u_z$ . Le résultat final donne un profil radial de la forme :

$$u_{r,e} = \frac{3}{8} \frac{R}{t_f} \frac{\frac{R}{r}}{1 - \frac{t}{t_f}} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 - \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{-\lambda(\theta)}\right) \left(\left(\frac{z}{h(r)}\right)^2 - 2\frac{z}{h(r)}\right) + \frac{rh(r)}{R^2} \frac{dh_0}{dt} \left(\frac{J_0 t_f}{\rho h_0} \lambda(\theta) \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{-\lambda(\theta)-1} - 1\right) \left(\frac{z}{h(r)} - \frac{3}{2} \left(\frac{z}{h(r)}\right)^2\right) \quad (3.13)$$

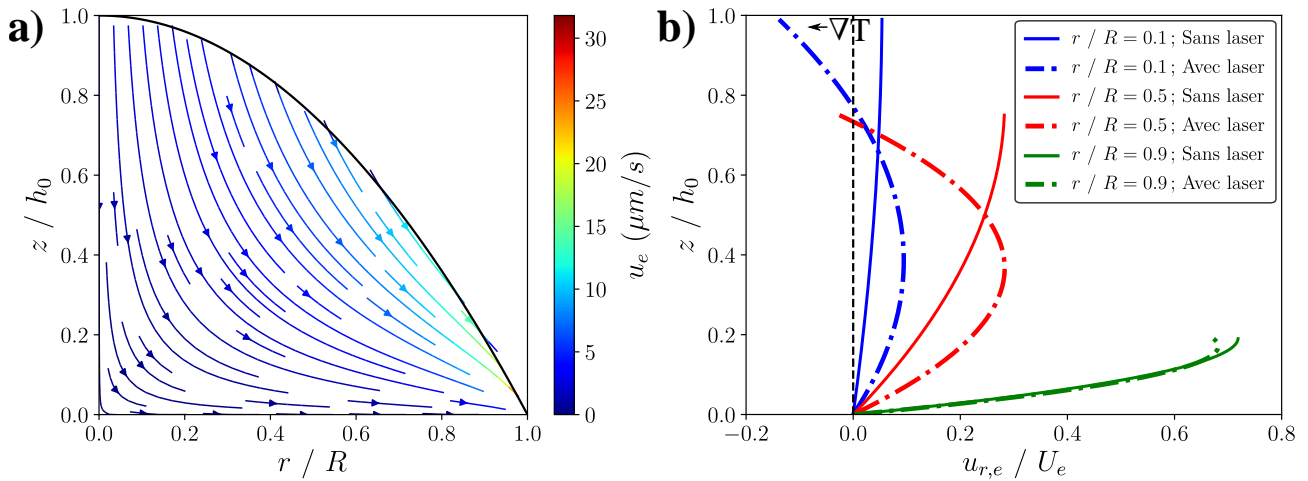
où  $u_{r,e}$  est de l'ordre de grandeur de  $R / t_f$ .

La composante axiale du champ de vitesse se retrouve à partir de l'équation d'incompressibilité :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (3.14)$$

où  $u_{z,e}$  est de l'ordre de grandeur de  $h_0 / t_f$ .

Un tracé analytique du champ de vitesse  $u_e$  en prenant comme paramètres ceux de l'eau dans l'air est proposé sur la figure 3.20-a. Ici, l'ordre de grandeur des vitesses est bien en accord avec l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement dans la section précédente (voir figure 3.18).



**Figure 3.20** – **a)** Cartographie des écoulements associés à l'évaporation dans le cas d'une température homogène selon [10]. Les paramètres choisis sont  $R = 1000 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $t_f = 40 \text{ s}$  en accord avec les données expérimentales typiques. Les vitesses typiques proches de la ligne de contact sont de l'ordre de  $U_e \sim R / t_f \approx 25 \mu\text{m/s}$ . **b)** Profil vertical de vitesses radiales pour plusieurs positions dans la goutte : comparaison entre le cas avec et sans gradient de température pour trois positions. Les paramètres utilisés sont les mêmes qu'en a) avec  $\sigma / R = 0.35$  et  $\Delta T_m = 30 \text{ K}$  afin de correspondre aux données expérimentales typiques.

## 2. Écoulements évaporatifs en présence d'un gradient de température

L'ajout d'un champ de température inhomogène est susceptible de modifier le profil des écoulements dus au gradient d'évaporation. En effet, la concentration en vapeur saturante  $c_{sat}$  qui intervient dans l'équation (3.9) dépend de la température du fluide qui s'évapore. Indépendamment de l'effet Marangoni qui peut s'installer dans la goutte [196, 197] à cause du gradient thermique, un contre écoulement peut aussi se créer à cause de cette évaporation différentielle si les conditions de modification de température et de géométrie le permettent [126].

Nous avons donc généralisé l'équation (3.8) en prenant en compte la dépendance  $J_0(\Delta T(r))$ . Ainsi il se rajoute un terme dans l'équation (3.13) de la forme :

$$u_{r,e} \rightarrow u_{r,e} + \left( \frac{3z^2}{4h^2} - \frac{z}{2h} \right) \frac{h}{\rho} \frac{\partial J_0}{\partial r} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda} \quad (3.15)$$

Ce dernier terme se calcule numériquement en utilisant la loi de Rankine dans l'équation (3.9) :

$$c_{sat}(T(r)) = \frac{MP_e}{R_g T} e^{\frac{ML_{vap}}{R_g} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{T(r)} \right)} \quad (3.16)$$

où  $R_g = 8.314 \text{ J/mol/K}$  est la constante des gaz parfaits,  $M = 18 \text{ g/mol}$  la masse molaire de l'eau,  $P_e = 10^5 \text{ Pa}$  la pression d'équilibre liquide/gaz à sa température  $T_e = 100^\circ\text{C}$  pour l'eau, et  $L_{vap} = 2455 \text{ kJ/kg}$  la chaleur latente de vaporisation de l'eau à température ambiante ( $T_a = 293 \text{ K}$ ). L'ajout d'un champ de température lorentzien (équation 3.5) d'amplitude  $\Delta T_m = 40 \text{ K}$  et de largeur  $\sigma = 0.35 R$  typique des données expérimentales permet de tracer le profil radial des écoulements et d'observer la modification induite par le chauffage laser. Cette



simulation est proposée sur la figure 3.20-b où l'on compare le résultat sans chauffage (traits pleins) avec le résultat en présence du gradient de température (courbes en pointillés).

Il en ressort que pour les conditions expérimentales utilisées, les écoulements associés à l'évaporation différentielle ne changent pas significativement (les ordres de grandeur restant les mêmes). Il y a une inversion des écoulements en surface et au centre de la goutte, mais l'amplitude de cette dernière reste plus faible que l'écoulement principal aux bords de la goutte. Ceci est dû aux faibles angles de contacts. Le résultat aurait été différent pour des angles de contacts plus élevés comme présenté par Yen *et al.* [126] dans leur article de 2018. Ainsi, le gradient de température induit une faible modification des écoulements dus à l'évaporation. Nous verrons dans la suite que cette modification sera négligeable face aux écoulements Marangoni au centre.

## D. Écoulements dus à un gradient de température

L'apparition d'un gradient de température dans le fluide induit un gradient des propriétés locales du fluide. Nous identifions alors un effet potentiel relié à la viscosité  $\eta(T)$  (effet thermovisqueux), un effet relié à la masse volumique  $\rho(T)$  (thermogravitaire) et un dernier relié à la tension de surface  $\gamma(T)$  (thermocapillaire). Nous allons modéliser ces effets en utilisant un champ de température lorentzien comme vu expérimentalement.

### 1. Effets minoritaires : thermovisqueux et thermogravitaire

L'effet thermovisqueux a rarement été exploité ou étudié dans la littérature. En général, il est couplé à un autre effet plus important. Weinert *et al.* ont montré que [198, 199] que l'effet thermovisqueux apporte une contribution non négligeable lorsque celui-ci est couplé avec un autre effet et que la source de chaleur se déplace dans l'échantillon. En effet, il est possible d'écrire une solution de l'équation de Stokes sous la forme :  $\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1$  où  $\vec{u}_0$  est une solution d'ordre 0 associée à un effet thermogravitaire ou thermocapillaire se comportant en  $u_0 \sim \eta^{-1}$ , et  $\vec{u}_1$  la solution qui est proportionnelle au déplacement de la source de chaleur et où seul l'effet  $\eta(T)$  intervient. Dans la suite, nous ne considérerons pas ce dernier terme et nous inclurons, la dépendance en température dans la viscosité  $\eta(T)$  dans l'expression de l'effet thermogravitaire ou de l'effet thermocapillaire en tant "qu'ordre 0".

L'effet thermogravitaire (ou "convectif"), dont une forme particulière est l'instabilité de Rayleigh-Bénard [181, 200], a longtemps suscité beaucoup d'intérêt. L'apparition d'un gradient de température, imposé ou naturel [201], induit un gradient de masse volumique. Ce gradient va faire en sorte de déplacer les zones de fluides les plus denses (ici les plus froides car  $\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$ ) dans le sens de la gravité  $\vec{g}$ . La taille finie du système impose aux écoulements la forme de rouleaux de recirculation [148, 149, 202, 203]. Dans d'autres cas, on peut parler d'effets soluto-gravitaires lorsque le gradient de densité [204] est induit par un gradient de soluté [184, 205–208]. Ce dernier point ne sera pas abordé dans la suite de cette thèse.

Une méthode de résolution de l'équation de Stokes a été proposée par Birikh [209] sous l'approximation de lubrification énoncée dans la sous section III-B. En effectuant la résolution

de l'équation (3.7) en imposant les conditions aux limites suivantes :

- Condition de non glissement sur le substrat :  $u_r(z = 0) = 0 \forall r$ .
- Condition de continuité des contraintes à l'interface libre :  $\left(\frac{\partial u_r}{\partial z}\right)_{z=h} = 0 \forall r$ .
- Condition de conservation du volume (taille finie en régime stationnaire) :  $\int_0^h u_r dz = 0 \forall r$  compte tenue de l'approximation Boussinesq.
- Le gradient radial de pression est donné par les forces volumiques de gravité :  $\frac{\partial P}{\partial r} = g \frac{\partial \rho}{\partial r}$ .

nous obtenons le profil adapté [149] de l'effet thermogravitaire ( $\frac{\partial \rho}{\partial r} = \rho_0 \alpha \frac{\partial T}{\partial r}$ ) avec une dépendance en  $h^3$  :

$$u_{r,g} = \frac{\rho_0 \alpha g}{12\eta} h(r)^3 \frac{\partial T}{\partial r} \left( 2 \left( \frac{z}{h(r)} \right)^3 - \frac{15}{4} \left( \frac{z}{h(r)} \right)^2 + \frac{3}{2} \left( \frac{z}{h(r)} \right) \right) \quad (3.17)$$

où  $\alpha = 1.7 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  est le coefficient de dilatation thermique du solvant (eau). Ce profil sera comparé à celui de l'effet thermocapillaire dans le prochain paragraphe.

## 2. Effet dominant : thermocapillaire

De la même manière que l'effet thermogravitaire, l'effet thermocapillaire a suscité un intérêt important depuis plus d'un demi-siècle [210]. Lorsqu'une goutte ou un film s'évapore, son interface se refroidit à cause de la chaleur latente de transition de phase et un gradient de tension de surface apparaît [173, 197, 211, 212]. L'intensité de ces écoulements est d'autant plus grande que le liquide est volatile [213, 214], et leur sens dépend de l'efficacité du transfert thermique avec l'environnement (air et substrat) [183, 196]. Dans d'autres cas, un gradient de tension de surface peut apparaître à cause de la présence d'un autre soluté [113, 215] ou de tensioactifs [110, 115, 174, 216]. On parle alors d'effet solutocapillaire (ou Marangoni solutal) et ce phénomène sera étudié ultérieurement. Dans le cas présenté ici, le champ de température est imposé et nous utiliserons le profil lorentzien empirique (équation (3.5)).

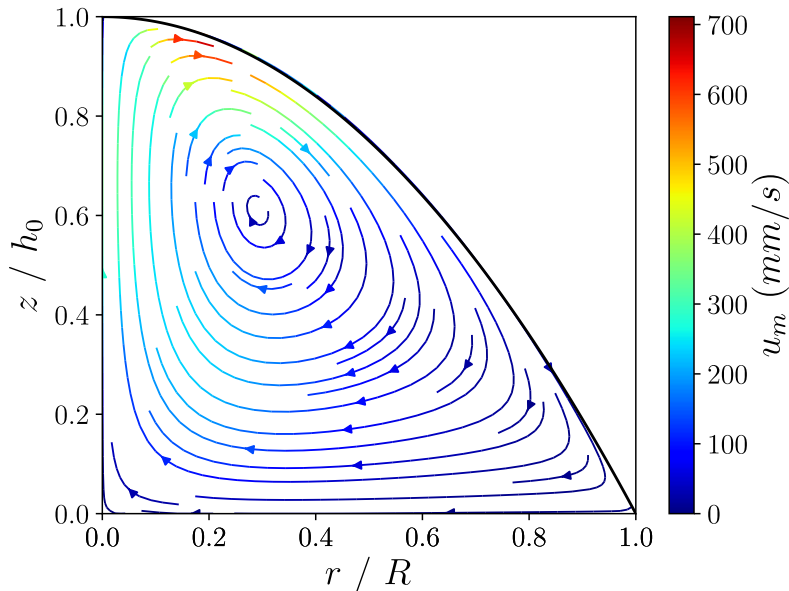
La résolution de l'équation (3.7) peut aussi se faire de la même façon que précédemment [5, 148, 174] en imposant les conditions aux limites suivantes :

- Condition de non glissement sur le substrat :  $u_r(z = 0) = 0 \forall r$ .
- Condition de continuité des contraintes à l'interface libre :  $\eta \left(\frac{\partial u_r}{\partial z}\right)_{z=h} = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \forall r$ , avec  $\frac{\partial \gamma}{\partial r} = \Gamma \frac{\partial T}{\partial r}$  pour l'effet thermique.
- Condition de conservation du volume (taille finie en régime stationnaire) :  $\int_0^h u_r dz = 0 \forall r$ .

où  $\Gamma = \frac{d\gamma}{dT} = -1.6 \cdot 10^{-4} N/m$  est la variation de tension de surface du liquide (eau) en fonction de la température. Ainsi nous obtenons le profil radial de vitesse dans l'approximation de lubrification :

$$u_{r,m} = \frac{\Gamma}{2\eta} h(r) \frac{\partial T}{\partial r} \left( \frac{3}{2} \left( \frac{z}{h(r)} \right)^2 - \left( \frac{z}{h(r)} \right) \right) \quad (3.18)$$

On note cette fois-ci une dépendance en  $h$  des écoulements. Un exemple de cartographie des écoulements thermocapillaires<sup>8</sup> est proposé sur la figure 3.21 où nous avons choisi  $\sigma = 0.35 R$ . Comme prévu, un rouleau de recirculation apparaît dans la goutte.



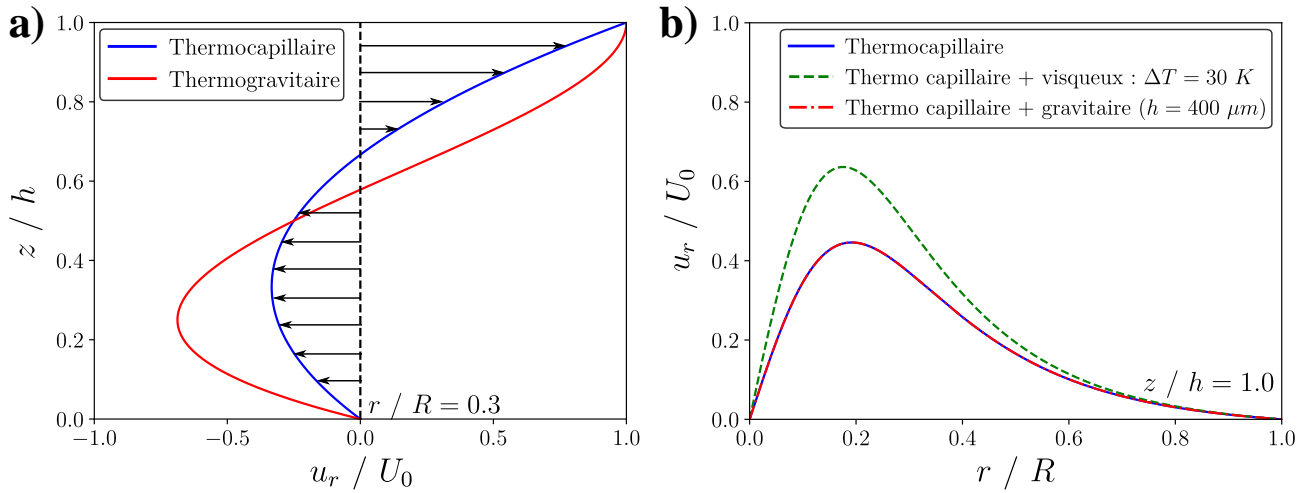
**Figure 3.21** – Cartographie des écoulements thermocapillaires (Marangoni thermique) dans le cas d'un chauffage lorentzien centré en  $r = 0$ . Les paramètres choisis sont  $R = 1000 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\Delta T_m = 20 \text{ K}$  et  $\sigma / R = 0.35$  afin de se rapprocher des conditions expérimentales typiques.

### 3. Compétition entre les différents effets, ralentissement à l'interface et nombre Marangoni effectif

Les différents effets présentés ci-dessus entrent en compétition les uns avec les autres en fonction de leur direction, amplitude et localisation [22]. Ces compétitions vont notamment être importantes pour estimer numériquement la taille des rouleaux de recirculation que nous avons jusque-là associée à l'effet Marangoni thermique.

La première compétition ou addition est celle de l'effet thermocapillaire avec l'effet thermogravitaire. Conformément aux conditions aux limites (équations (3.17) et (3.18)), les deux profils ont des dépendances en  $z$  différentes (en  $h$  pour l'effet thermocapillaire et en  $h^3$  pour l'effet thermogravitaire). Ces dépendances sont tracées sur la figure 3.22-a où les vitesses sont renormalisées par leur valeur maximale. Bien que les deux effets agissent dans la même direction, une dissymétrie apparaît entre les deux, pouvant potentiellement modifier la taille globale du rouleau.

8. La vitesse axiale se retrouve à partir de la vitesse radiale suivant l'incompressibilité (équation (3.14)).



**Figure 3.22 – a)** Profil renormalisé vertical de vitesse radiale estimé en  $r / R = 0.3$  pour l’effet thermocapillaire et l’effet thermogravitaire avec interface libre ( $U_0$  étant la vitesse à l’interface fixée). **b)** Vitesse radiale renormalisée en fonction de la position radiale calculée en  $z / h = 1$ . Ici  $U_0 \equiv U_0 = h_0 \Gamma \Delta T_m / \eta_0 \sigma$  avec  $h_0 = 400 \mu m$ ,  $\Delta T_m = 30 K$  et  $\sigma = 0.35 R$  ( $R = 1 mm$ ,  $\Gamma = 1.6 \cdot 10^{-4} N/m/K$  et  $\eta_0 = 10^{-3} Pa.s$ ).

L’amplitude des vitesses radiales suivant la coordonnée  $r$  des effets respectifs est proposée sur la figure 3.22-b pour un jeu de paramètres reproduisant les conditions expérimentales. Sur cette figure, nous avons tracé en bleu l’équation (3.18) en  $z = h$ , en vert la même équation mais en incluant la dépendance en température de la viscosité<sup>9</sup>, et en rouge l’équation incluant l’effet thermogravitaire à l’effet thermocapillaire ((3.18) + (3.17)). Dans les trois cas, les vitesses sont renormalisées par :  $U_0 = \frac{\Gamma h_0 \Delta T_m}{2 \eta_0 \sigma}$ . Nous voyons alors que tous ces profils semblent présenter un maximum au même endroit environ. L’effet thermovisqueux associé à l’effet thermocapillaire ne semble être qu’un facteur correctif de l’amplitude. Face à l’effet thermocapillaire, l’effet thermogravitaire semble négligeable aux échelles étudiées. En effet, évaluée en  $z = h$  l’équation ((3.17) + (3.18)) donne :

$$u_{r,m+g} = \frac{h \Gamma}{4 \eta} \frac{\partial T}{\partial r} \left( 1 - \frac{\rho_0 \alpha g h^2}{12 \Gamma} \right) \quad (3.19)$$

où le terme second terme dans la parenthèse s’apparente à un nombre de Bond dynamique. Ce nombre traduit le rapport entre les deux vitesses étudiées. Typiquement :  $B_{o,DT} = \frac{\rho_0 \alpha g h^2}{12 \Gamma} \sim 10^{-4}$  pour l’eau avec une épaisseur  $h_0 = 400 \mu m$ . Ainsi, à faible épaisseur (typiquement  $h_0 \ll L_c$ ) l’effet thermogravitaire est négligeable face à l’effet thermocapillaire.

Dans la suite, nous allons considérer uniquement l’effet thermocapillaire face à celui de l’évaporation. Nous définissons le nombre Marangoni  $Ma$  comme le rapport entre ces deux effets :

$$Ma = \frac{U_m}{U_e} = \frac{|\Gamma| h_0 \Delta T_m t_f}{2 \eta_0 \sigma R} \quad (3.20)$$

En ordre de grandeur, en prenant les valeurs typiques  $h_0 = 150 \mu m$ ,  $\Delta T_m = 20 K$ ,  $t_f = 50 s$ ,  $R = 1 mm$  et  $\sigma = 0.4 R$ , nous obtenons :  $Ma = 3 \cdot 10^4$ . La comparaison des cartographies présentées sur la figures 3.20 et 3.21 montrent que dans notre modèle, les vitesses étudiées ont des

9.  $\eta (10^{-3} Pa.s) = 1.63 \cdot 10^{-1} + 1.39 \cdot 10^{-4} \exp(2554 / T (K))$

ordres de grandeur différents. La vitesse caractéristique de l'évaporation  $U_e$  simulée est proche de la vitesse expérimentale typique (de l'ordre de  $20 \mu m/s$  au bord de la goutte selon la figure 3.17). En revanche, la vitesse Marangoni  $U_m$  calculée est presque d'un facteur 1000 fois plus grande que la vitesse expérimentale (de l'ordre de  $100 \mu m/s$  selon la figure 3.17). Ce phénomène de ralentissement et de déstabilisation des écoulements à l'interface a plusieurs fois été relevé dans la littérature [174, 217–220]. En effet, il a été montré qu'une pollution à l'interface pouvait engendrer facilement une diminution drastique [174] voire un arrêt total [221] de la vitesse du fluide à l'interface selon les conditions.

Hu et Larson ont proposé [174] une méthode pour estimer le facteur associé à cette pollution. Dans leur article, Hu et Larson considèrent une interface de goutte polluée par des molécules à la concentration surfacique  $\nu$ . Après une comparaison de l'équation régissant l'effet solutocapillaire à l'équation d'advection-diffusion des polluants, Hu et Larson arrivent à montrer que :

$$u_{r,m}(z = h) = \frac{u_{r,m}(z = h)_{(thermique)}}{1 + A\nu(r)} \quad (3.21)$$

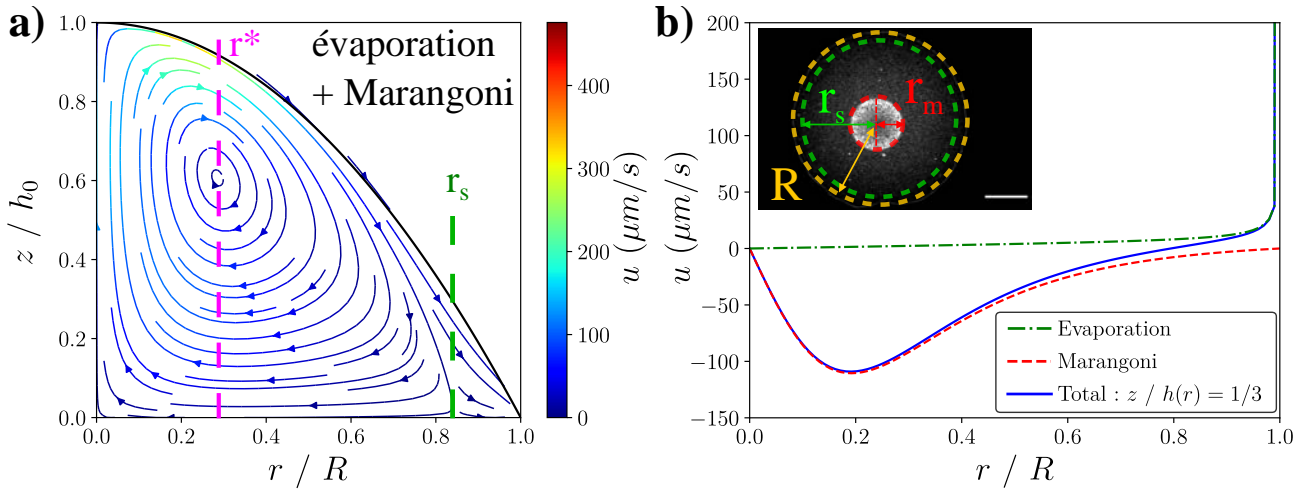
où  $A$  est un coefficient numérique dépendant des propriétés du fluide et des polluants. Ces équations seront détaillées dans le chapitre 5 pour proposer un modèle concernant l'utilisation de tensioactifs dans notre système. Dans leur article, ils proposent qu'une diminution d'un facteur 100 proviendrait d'une concentration en polluants de  $\nu \approx 300$  molécules/ $\mu m^2$  ce qui est assez raisonnable pour les gouttes d'eau.

Ainsi, la comparaison des données expérimentales nous oblige à reconsidérer l'amplitude de l'effet Marangoni corrigé d'un facteur proche de 1000 en redéfinissant un nombre Marangoni effectif représentant celui défini par l'équation (3.20) mais corrigé de ce facteur 1000. Une cartographie de la superposition de l'effet thermocapillaire corrigé en amplitude (soit  $Ma_{eff} = 30$ ), et de l'effet associé à l'évaporation est présenté sur la figure 3.23-a. L'ordre de grandeur des vitesses devient plus représentatif de ce qui est observé expérimentalement. Nous notons  $r^*$  la position du maximum de la vitesse Marangoni et il est possible d'observer la séparation entre les deux effets mis en compétition à la position  $r_s$  et (ici) localisée en  $r_s = 0.8 R$  (point de stagnation). Cette position numérique de  $r_s$  est en accord avec les observations expérimentales. En effet,  $r_s$  représente la position où les écoulements dus à l'évaporation compensent ceux dus à l'effet Marangoni en volume, soit  $u_{r,e}(r = r_s) = -u_{r,m}(r = r_s)$  comme le montre le graphique de la figure 3.23-b. Il est difficile d'observer correctement ce point  $r_s$  au cours du temps avec une vision globale comme proposé dans l'insert de la figure 3.23-b. C'est pourquoi, nous ne nous sommes pas attardés sur la caractérisation de ce dernier.

**Conclusion partielle :** Nous allons donc considérer dans la suite de ce chapitre, que le seul effet donnant un rouleau de recirculation dans la goutte est l'effet Marangoni thermique. Les autres effets agissant alors comme une "correction" en amplitude des écoulements.

## E. Comparaison modèle - expériences

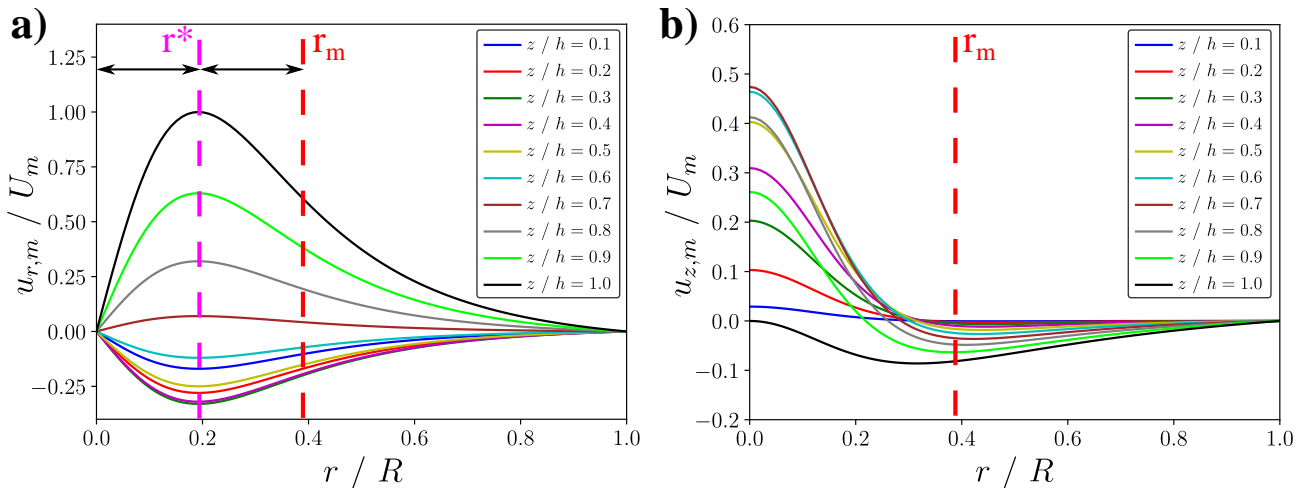
Dans cette sous-section, nous allons détailler la définition et le calcul numérique du rayon Marangoni  $r_m$ .



**Figure 3.23** – **a)** Cartographie des écoulements Marangoni additionnés avec ceux dus à l'évaporation pour un nombre  $Ma$  effectif de  $Ma = 30$ . Les paramètres choisis sont  $R = 1000 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $t_f = 40 \text{ s}$ ,  $\Delta T_m = 20 \text{ K}$  et  $\sigma / R = 0.35$  afin de correspondre aux conditions expérimentales. Le maximum de la vitesse est repéré à la position  $r^*$ . **b)** Profil radial de vitesse pour les paramètres considérés calculés en  $z / h = 0.3$  : le maximum de la vitesse Marangoni en volume. En insert : image représentant les positions expérimentales de  $r_m$  et  $r_s$ . Barre d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

### 1. Calcul du rayon Marangoni

Les tracés des courbes numériques de la vitesse radiale et de la vitesse axiale (renormalisées) de l'effet Marangoni thermique en fonction de la position dans la goutte sont proposés sur la figure 3.24-a et 3.24-b respectivement. La détermination du rayon Marangoni n'est pas simple. Nous proposons deux méthodes pour déterminer la position du rayon Marangoni  $r_m$ .



**Figure 3.24** – Définition de la taille de l'anneau Marangoni  $r_m$  à partir des profils radiaux renormalisés (ici  $U_0 \equiv U_m = h_0 \Gamma \Delta T_m / \eta \sigma$ ) des composantes de l'effet thermocapillaire. **a)** Définition à partir de la vitesse radiale. **b)** Définition à partir de la vitesse axiale. La localisation de l'anneau correspond maximum du champ de vitesse vers le substrat (vers le bas).

La première méthode utilise la vitesse radiale. On définit  $r^*$  le rayon pour lequel la valeur de

la vitesse radiale est maximale. À priori, lorsque l'on observe expérimentalement les particules au sein de l'anneau Marangoni (sans pouvoir déterminer leur altitude  $z$ ), celles-ci rebroussement chemin en  $r = r_m$ . Comme en  $r = 0$  elles ont une vitesse radiale nulle par axisymétrie, alors les particules doivent avoir une vitesse maximale en  $r = r^*$  identifié comme  $r^* \approx r_m/2$  en approximant les rouleaux à des cercles. Alors, nous pouvons relier la position du maximum de  $u_{r,m}(r^*)$  à la position de  $r_m$  comme indiqué sur la figure 3.24-a. Ce dernier paramètre ne semble pas dépendre de l'altitude  $z$  dans la goutte<sup>10</sup>. Il est possible de trouver un résultat simple lorsque  $\sigma \ll R$ . En effet, dans cette condition  $h \approx h_0$  et donc  $u_{r,m}(r) \propto \partial_r T(r)$ . La fonction lorentzienne a un maximum de gradient en  $r^* \approx \sigma/2$ , soit pour  $\sigma \ll R$  nous obtenons aisément  $r_m \approx \sigma$ . Ce premier modèle montre donc que  $r_m$  est lié à  $\sigma$ .

La seconde méthode revient à utiliser la vitesse axiale. À l'aide des arguments précédents et de l'incompressibilité, cela reviendrait à estimer la position du minimum (ou du maximum vers le substrat) de la vitesse axiale. Néanmoins, à cause de la courbure la goutte, il faut évaluer les vitesses aux altitudes  $z / h(r)$  fixées. L'observation des minima de la figure 3.24-b indique que cette position semble dépendre légèrement de l'altitude dans la goutte.

## 2. Comparaison avec les expériences

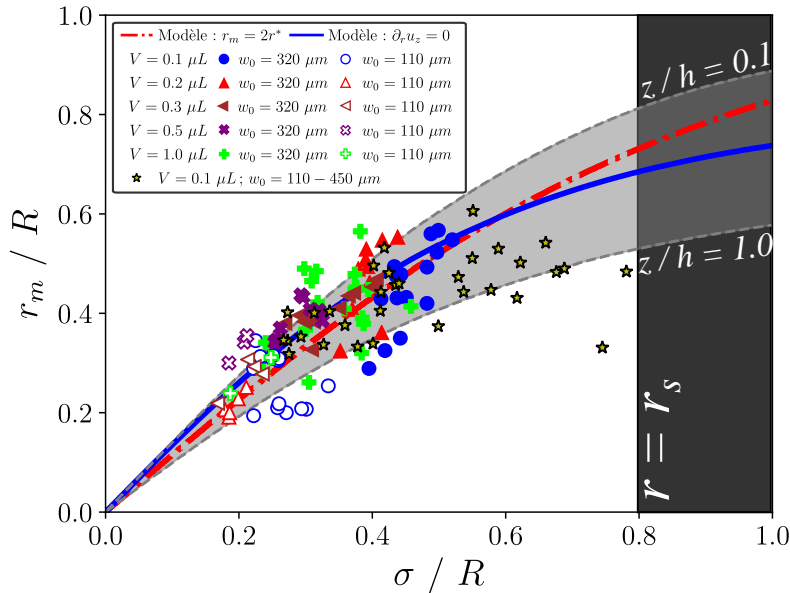
Les prédictions théoriques et les points expérimentaux comparant la taille de l'anneau Marangoni à la taille du champ de température sont représentés sur la figure 3.25.

La courbe en rouge représente la première méthode ( $r_m$  déterminé à partir de la vitesse radiale) en exploitant uniquement l'effet Marangoni. La zone grisée entre les deux courbes représente la seconde méthode de détermination de  $r_m$  (à partir de la vitesse axiale) et dépend de l'altitude dans la goutte (point qui est notamment indétectable expérimentalement sans technique PIV). La courbe en bleu représente la moyenne de la zone grisée. Enfin la zone noire représente une zone impossible à atteindre expérimentalement à cause des conditions aux limites thermiques. De plus, il est impossible pour l'anneau Marangoni d'être plus grand que le point de stagnation qui est souvent de l'ordre de  $r_s \approx 0.8 R$  expérimentalement. L'ensemble des points expérimentaux, pour plusieurs volumes et waists, entrent dans la zone grisée (modèle et son "incertitude"), malgré la dispersion expérimentale des données. Les modèles permettent donc de rendre compte des résultats expérimentaux.

**Conclusion partielle :** Le modèle présenté ci-dessus, bien que montrant quelques incertitudes, permet d'encadrer les valeurs expérimentales. Il est donc possible, dans les gammes de volumes et puissances utilisées, de déterminer la taille des rouleaux de recirculation engendrés par absorption d'une onde laser à partir d'un simple effet Marangoni thermique si l'on connaît la répartition spatiale du champ de température. Une prochaine modélisation du champ de température en fonction des paramètres du laser, présentée dans le prochain chapitre, permettra de comprendre de manière plus approfondie comment ce dernier dépend explicitement des paramètres du laser.

---

<sup>10</sup>. et semble indépendant de la prise en compte des effets dus à l'évaporation et les effets thermovisqueux et thermogravitaires comme le suggère la figure 3.22-b.



**Figure 3.25** – Bilan et comparaison des données expérimentales de la taille renormalisée de l’anneau Marangoni en fonction de la taille renormalisée du champ de température avec modèles ne prenant en compte que l’effet Marangoni.

## IV. Introduction aux dépôts et quelques limitations à forte puissance

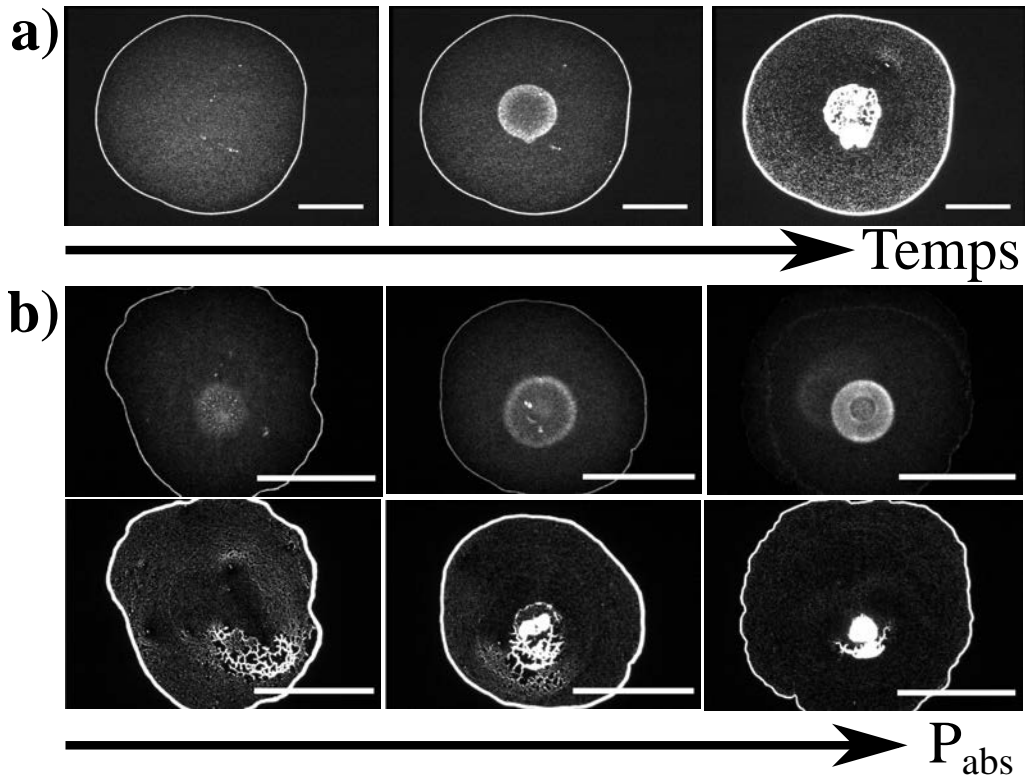
Dans cette partie nous allons discuter de plusieurs effets qui peuvent apparaître et qui sont susceptibles de modifier le profil des écoulements observés dans les parties précédentes. Nous allons tout d’abord discuter du lien entre l’anneau Marangoni et les dépôts pour ensuite explorer l’effet d’un chauffage laser trop intense.

### A. Introduction aux dépôts : le lien avec $r_m$ est-il simple ?

La figure 3.26-a rappelle les différentes étapes de l’évaporation d’une goutte de suspension colloïdale sous chauffage laser. Tout d’abord, un anneau de recirculation apparaît au cours du temps, concentrant les particules dans une certaine région pour obtenir un dépôt dans la zone de chauffage. Il est donc naturel de s’attendre à ce que la taille et la forme du dépôt soient directement reliées à celle de l’anneau de recirculation. L’effet de la puissance laser sur le dépôt est illustré sur la figure 3.26-b. De manière intuitive, lorsque la puissance laser augmente, le dépôt se concentre (diminue sa surface) et devient plus homogène, contrairement à l’anneau Marangoni qui est légèrement plus grand pour de fortes puissances.

Ainsi le lien entre la taille de l’anneau Marangoni et la forme des dépôts est complexe et demande la prise en compte de plusieurs paramètres. La complexité de cette caractérisation fait l’objet du chapitre 5, qui mettra en exergue la difficulté de reproductibilité et de modélisation du phénomène.





**Figure 3.26** – *a)* Séquence d'image montrant l'évolution des particules au cours du temps (figure 3.1). *b)* Séquence d'images comparant l'anneau Marangoni au dépôt résultant pour plusieurs puissances absorbées pour  $V = 0.2 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 110 \mu\text{m}$ . Barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

## B. Limitation à trop forte puissance

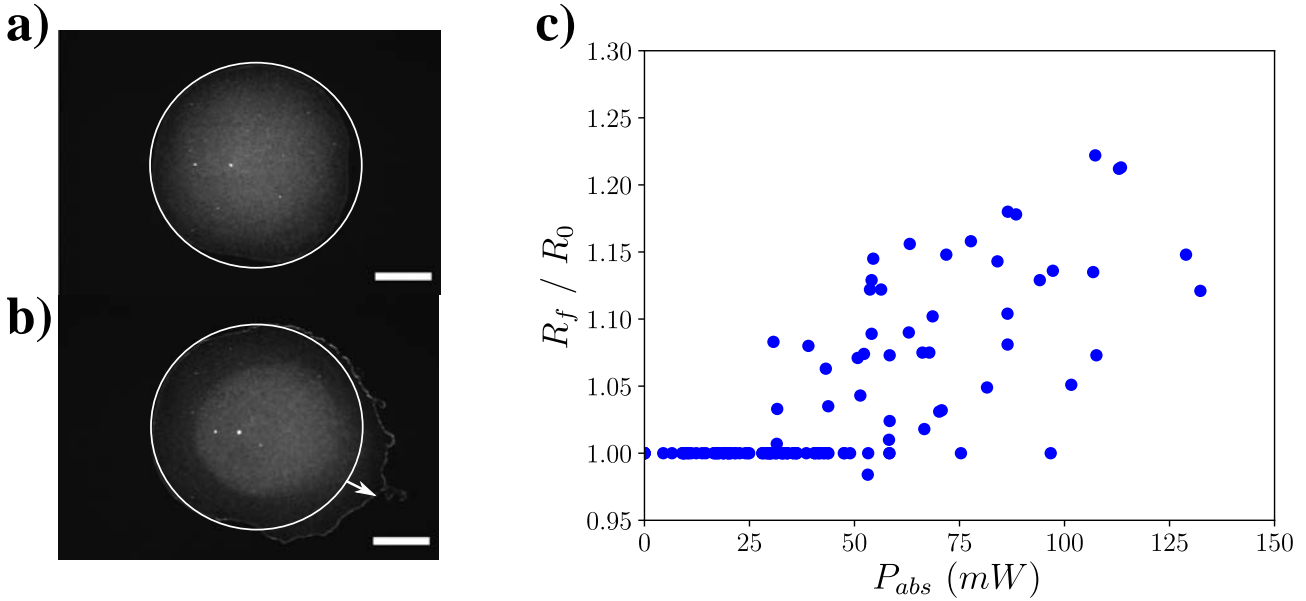
Nous avons vu qu'à faible puissance injectée les grandeurs caractéristiques des champs de vitesse et de température avaient des comportements linéaires (figures 3.8 et 3.14). Pour des puissances plus grandes, des phénomènes de saturation, de décrochage de la ligne de contact et/ou d'instabilité apparaissent.

### 1. Décrochage de la ligne de contact par chauffage

L'ancrage de la ligne de contact sur un substrat est un phénomène que nous avons jusqu'à présent exploité afin de concentrer des particules autour du point de chauffage. Il a déjà été montré dans la littérature que l'ancrage de cette ligne de contact est important dans la forme des dépôts obtenus dans le cas d'une évaporation isotherme. Par exemple, il est possible d'obtenir non pas un anneau de particules, mais une succession d'anneaux concentriques [13, 222] lorsque la ligne de contact fait des mouvements de "stick-slip" (glissement-accrochage). Ces phénomènes et organisations de dépôt dépendent notamment du taux d'humidité [223]. Ces études ont été étendues aux cas de gouttes chauffées de manière homogène ou inhomogène. Dans la plupart des cas, l'étalement est augmenté par le chauffage [224, 225] selon les fluides utilisés et le substrat.

Dans notre cas, lorsque la puissance laser absorbée augmente, les gouttes ont tendance à s'étaler brusquement. Typiquement, il faut un temps  $\Delta t \approx 1 \text{ s}$  pour que la goutte passe

d'un rayon initial  $R_0$  avant chauffage à un rayon  $R_f$  qui n'évolue plus comme le montre les figures 3.27-a et 3.27-b. Cet étalement supplémentaire non voulu commence à apparaître aux alentours d'une puissance absorbée de 30  $mW$ , et est de plus en plus important lorsque la puissance augmente comme le montre la figure 3.27-c.



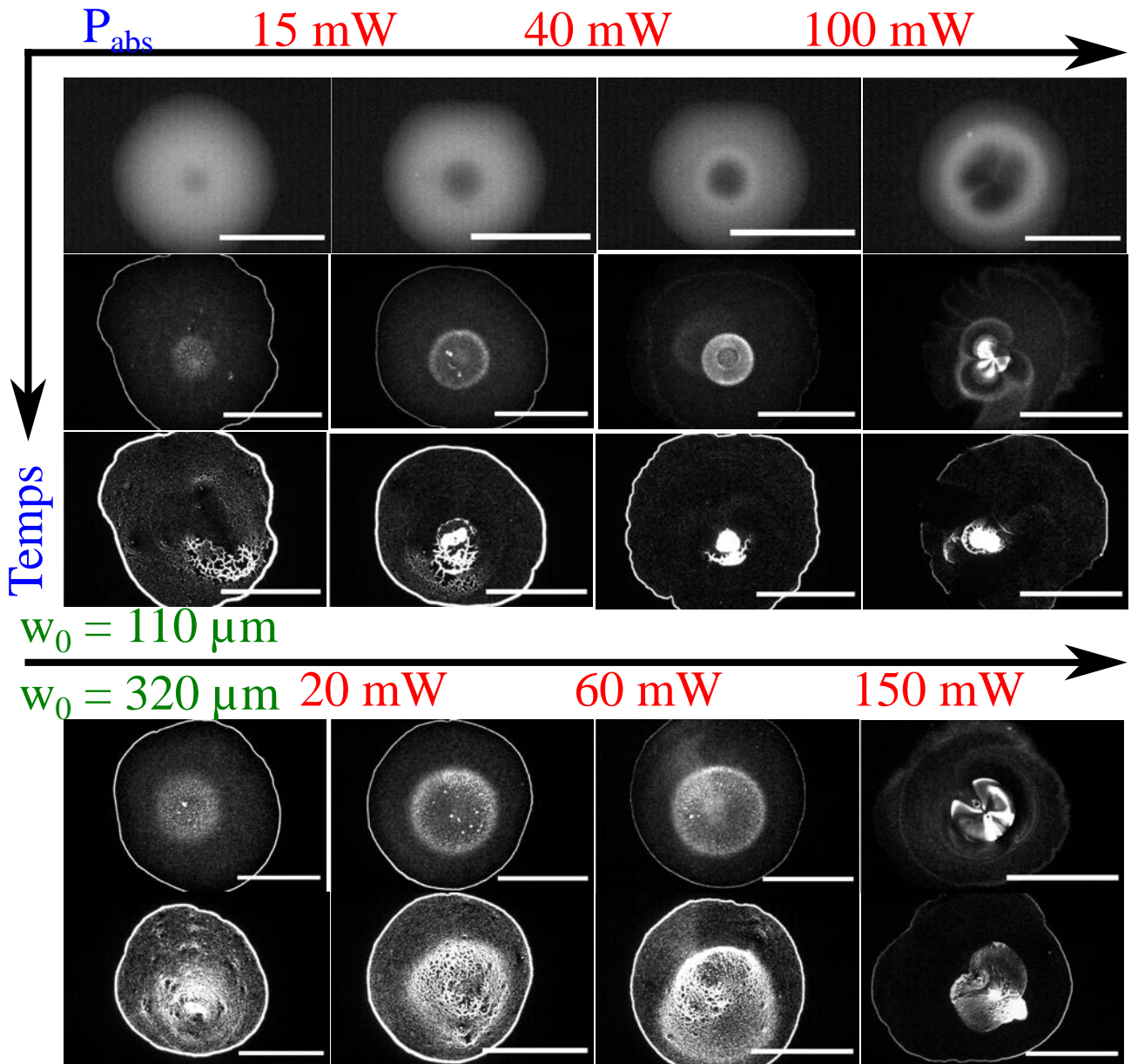
**Figure 3.27** – **a)** et **b)** Deux images d'une goutte juste avant, et environ 2s après l'allumage du laser respectivement. Le cercle blanc représente la forme initiale de la goutte. La puissance injectée est  $P_{in} = 286 mW$  pour un volume  $V = 0.5 \mu L$ . Les barres d'échelles sont de  $500 \mu m$ . **c)** Taux d'étalement en fonction de la puissance absorbée initialement pour  $V = 0.1 \mu L$ ,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ .

Ce phénomène d'étalement supplémentaire provient d'un chauffage inhomogène qui se fait suffisamment ressentir au bord de la goutte pour que sa tension de surface diminue suffisamment. Cet étalement soudain diminue drastiquement l'épaisseur de la goutte et diminue, en conséquence, la puissance absorbée effective. Cette diminution de puissance absorbée limite alors, de manière involontaire, l'intensité des écoulements. Ceci doit aussi expliquer la saturation observée sur les courbes  $r_m = f(P_{abs})$  (figure 3.8) à forte puissance où c'est le paramètre  $R_0$  qui est utilisé.

## 2. "Trèfles" et instabilités

Lorsque la puissance augmente davantage, des effets d'instabilités apparaissent. Les rouleaux de recirculation de l'effet Marangoni ne sont plus circulaires mais obtiennent des formes chaotiques qui évoluent de manière aléatoire au cours du temps. Ce phénomène est souvent propre aux cas des chauffages très intenses [226–228] et/ou à des pollutions de surface particulières [229–231]. Il est aussi courant d'observer des tourbillons identiques par effet solutal dans des mélanges d'eau et d'éthanol qui ont des volatilités bien différentes [166, 168, 169, 232]. La figure 3.28 résume les différents comportements observés pour plusieurs puissances et pour deux waist laser.

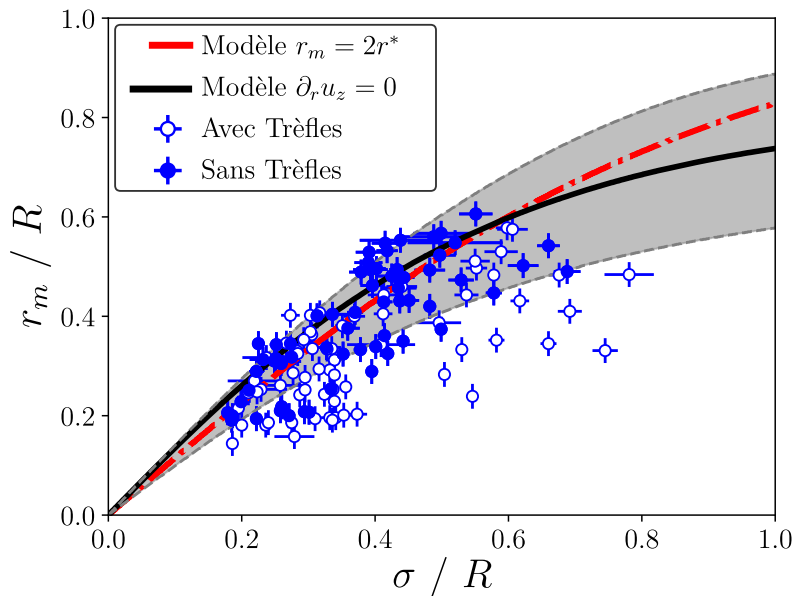
Pour un waist  $w_0 = 110 \mu m$  (partie en haut de la figure 3.28), lorsque la puissance augmente,



**Figure 3.28** – Évolution du comportement des écoulements puis des dépôts résultants (de haut en bas) en fonction de la puissance laser (de gauche à droite) pour deux waist laser. La première série d'image représentent des gouttes de Rhodamine B.

les écoulements Marangoni sont plus intenses et concentrent de plus en plus les particules. Pour des puissances absorbées inférieures à 15 – 20 mW, les écoulements sont très faibles et le dépôt central est quasi-vide voire absent. A partir de 40 mW les écoulements sont assez intenses et concentrent bien plus les particules au centre de la goutte. Pour des puissances absorbées généralement supérieures à 100 mW, des instabilités apparaissent et déforment l'anneau Marangoni. Il en est de même pour le champ de concentration en rhodamine B rendant impossible la détermination du champ de température. Nous observons souvent des formes de "trèfles" pour ces puissances. Néanmoins, les dépôts restent plus concentrés. Pour des waists plus grands ( $w_0 = 320 \mu m$  en bas de l'image), les différentes puissances seuils sont plus grandes et les dépôts sont plus grands et dispersés.

Bien que ces déstabilisations apparaissent, il est possible d'estimer la taille effective de l'effet Marangoni par rapport à la taille de la goutte et au champ thermique. Cette étude reste motivée par le fait que le dépôt final semble rester très concentré à forte puissance même en présence d'instabilités. La figure 3.29 compare les données obtenues en présence et en l'absence de "trèfles" au modèle détaillé dans la section précédente. En général, pour un même rayon Marangoni, le champ thermique s'étend beaucoup plus en présence d'instabilités (ronds creux). Ceci est dû au mode de transfert advectif apparaissant à forte vitesse.



**Figure 3.29** – Comparaison du modèle et données présentés sur la figure 3.25 en présence d'instabilités.

**Conclusion partielle :** La présence d'instabilités parfois incontrôlée peut être dérangeante à cause des écoulements parasites non modélisés dans notre configuration. Néanmoins, malgré le caractère imprédictible de ces profils de vitesse, ces "trèfles" ne semblent en aucun cas influencer la qualité des dépôts et de n'être qu'une correction au modèle proposé précédemment. D'autres limitations associées aux aspects géométriques et temporels du chauffage et à la géométrie de la goutte sont présentées en annexe B.

## Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre que l'absorption du laser génère un champ de température lorentzien de taille pilotée par la taille du laser et d'amplitude pilotée par la puissance du laser. Ce champ de température engendre des écoulements Marangoni au sein de la goutte dont la taille, après établissement des écoulements, reste constante au cours du temps et dépend des paramètres du laser. Nous avons développé un modèle permettant de prendre en compte les différents effets dans la goutte et d'en déduire le lien entre les tailles caractéristiques des champs engendrés : écoulements contre température. Nous avons montré que notre technique de dépôt pouvait avoir des limitations concernant la puissance laser utilisée. Pour mieux comprendre les dynamiques et formes des champs mises en jeu, il semble essentiel de mieux appréhender la distribution de température et la dynamique d'évaporation qui contrôlent les écoulements. Nous allons donc consacrer le prochain chapitre à la modélisation de l'évaporation et la température.

# Chapitre 4

## Étude de l'évaporation d'une goutte sous chauffage laser et modélisation du gradient de température

---

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le chauffage laser de gouttes qui s'évaporent permet de concentrer les particules au niveau du point chaud à l'aide de l'effet Marangoni. Cet effet est régi par le gradient de température imposé par le laser. Ce dernier évolue au cours du temps et a une distribution spatiale qui s'apparente à une lorentzienne. La largeur de cette lorentzienne dépend essentiellement du waist laser tandis que l'amplitude dépend essentiellement de la puissance injectée et de l'épaisseur de fluide traversée. Ainsi, pour comprendre l'évolution du champ de température au sein d'une goutte, nous avons tout d'abord besoin de comprendre comment elle s'évapore, comment la température influe sur la dynamique d'évaporation et enfin, comment est-ce que la température imposée réagit face à l'évaporation. Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps des résultats expérimentaux caractérisant le taux d'évaporation ainsi que leur modélisation. Dans un second temps nous présenterons un modèle, comparé à des résultats expérimentaux, décrivant le champ de température engendré par absorption laser dans une couche de liquide confinée entre deux lames de verre.

### I. Dynamique et temps d'évaporation d'une goutte

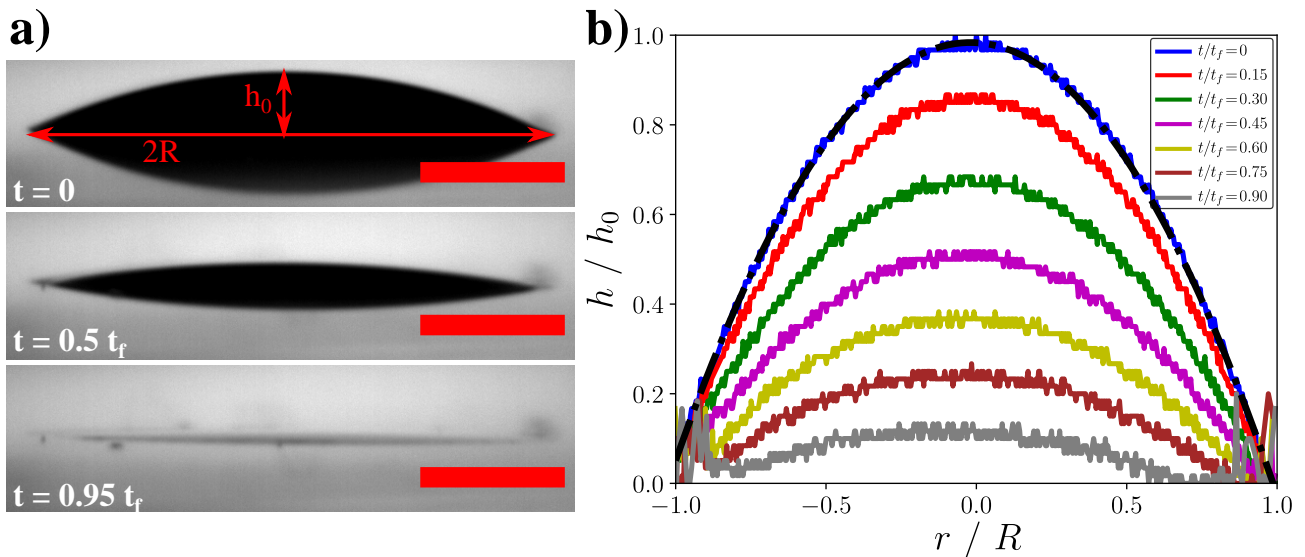
L'évaporation de gouttes a été particulièrement étudiée depuis les travaux de Deegan [6]. Les différents mécanismes d'évaporation ont largement été discutés [233] afin de comprendre la forme du taux d'évaporation local qui mène à des dépôts de particules en forme d'anneaux [22]. Il a été montré que des effets de chauffage [158, 171, 234–236] ont tendance à modifier le taux d'évaporation de manière globale. Ces études ont été exclusivement consacrées au cas de gouttes chauffées par le substrat et souvent à fort angle de contact. Dans cette partie nous allons donc étudier le cas de gouttes d'eau chauffées par irradiation laser et ayant des angles de contact aux alentours de  $15 - 50^\circ$ .

## A. Étude expérimentale de la dynamique d'évaporation

Dans cette sous-section, nous allons chercher à caractériser la forme de la goutte au cours du temps afin d'en déterminer le taux d'évaporation global [237] à travers la perte de volume. D'autres techniques auraient permis d'en déduire un taux local d'évaporation [162,163] à partir de la détermination de la concentration locale en vapeur d'eau via un interféromètre de Mach-Zender. Cependant, ces dernières ne sont pas adaptées (à notre connaissance) à la détermination du taux d'évaporation lorsque le chauffage est aussi intense et local que le notre à cause de la modification de l'indice de réfraction avec la température qui est un paramètre à déterminer.

### 1. Méthode d'analyse

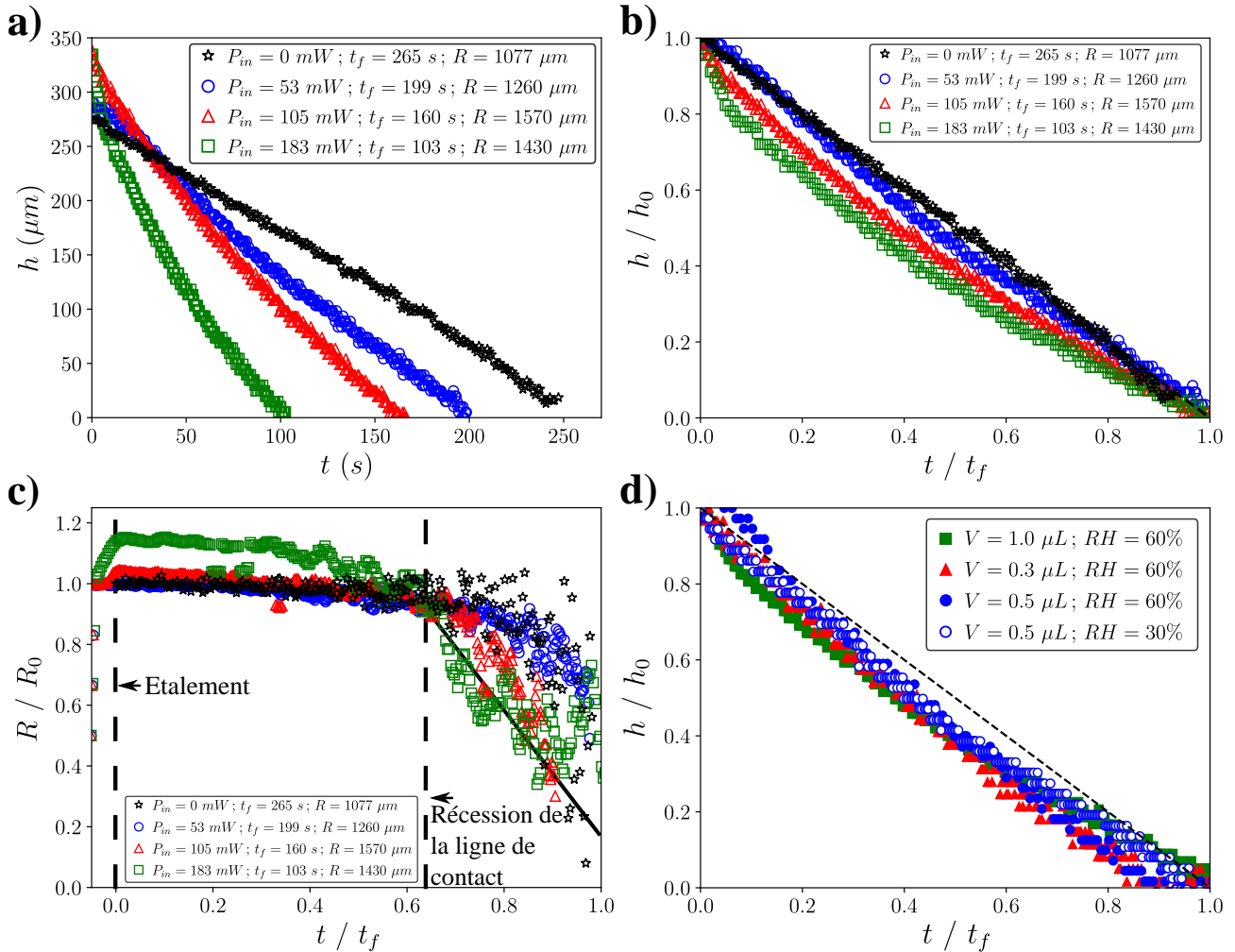
Comme présenté dans le chapitre 2, nous utilisons une caméra CMOS pour filmer la goutte de côté. Nous avons donc accès à sa géométrie (rayon de contact  $R$ , angle de contact  $\theta$  et apex  $h_0$ ) au cours du temps comme le montre la figure 4.1-a.



**Figure 4.1** – Méthode de détermination du volume de la goutte au cours du temps. **a)** La goutte est observée de côté, et les paramètres de sa géométrie sont déterminés : son diamètre  $2R$  et son épaisseur  $h_0$ . Barres d'échelles :  $500 \mu\text{m}$ . **b)** Reconstruction du profil renormalisé de la goutte au cours du temps pour la goutte en a). Le trait en pointillés noirs représente un ajustement par une parabole. Les paramètres de la goutte sont :  $V = 1.0 \mu\text{L}$ ,  $R = 1260 \mu\text{m}$ ,  $h_0 = 290 \mu\text{m}$ ,  $RH = 60\%$ ,  $P_{in} = 53 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ , donnant un temps d'évaporation  $t_f = 199 \text{ s}$ .

L'analyse consiste à scanner chaque rangée verticale de pixels et de déterminer la position ( $y$ ) du maximum du gradient du niveau de gris. Cette position indique la surface de la goutte par rapport à sa coordonnée horizontale ( $x$ ). Cela permet de reconstruire le profil renormalisé de la goutte comme présenté sur la figure 4.1-b. Une première remarque est de noter que la goutte garde sa forme de calotte sphérique au cours de l'évaporation et ne se déforme pas contrairement aux cas des gouttes de fluide très volatile [213] ou de faible tension de surface [3,238,239]

excitées avec de fortes puissances lasers<sup>1</sup>. Cette technique de détection est précise sur l'ensemble du processus d'évaporation, à l'exception des temps finaux  $t > 0.8 t_f$  où la taille de la goutte (devenant plate) approche la résolution de l'imagerie.



**Figure 4.2** – **a)** Évolution de l'apex au cours du temps pour trois gouttes recevant des puissances laser différentes pour des paramètres  $V = 1.0 \mu\text{L}$ ,  $RH = 60\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . **b)** Même graphique que précédemment mais avec les données renormalisées. Le trait en pointillés noirs représente la décroissance linéaire attendue sans chauffage laser. **c)** Rayon renormalisé par sa valeur initiale au cours du temps. **d)** Évolution renormalisée de l'apex des gouttes en fonction du temps pour plusieurs volumes et taux d'humidité. Les gouttes sont exposées à une irradiation de puissance  $P_{in} = 235 \text{ mW}$  et de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ .

De ces reconstructions, il est possible d'en déduire l'évolution du rayon de la goutte au cours du temps, ainsi que l'apex  $h(t)$ . Quatre exemples sont proposés sur la figure 4.2. Nous définissons  $t_f$  comme le temps tel que  $h(t_f) = 0$ . La figure 4.2-a montre l'évolution temporelle de l'apex. Le temps d'évaporation diminue lorsque la puissance augmente. Cela indique que l'évaporation s'accélère avec le chauffage [242]. La dynamique totale d'évaporation peut se caractériser à partir de l'étude renormalisée des trois paramètres géométriques de la calotte sphérique : l'apex

1. En réalité la goutte se déforme toujours par pression de radiation ou à cause des écoulements [240, 241], mais cet effet n'est pas observable à l'échelle étudiée pour les puissances laser utilisées.



(figure 4.2-b), le rayon de la ligne de contact (figure 4.2-c). De manière intéressante, la forme de la dynamique renormalisée présentée sur la figure 4.2-d ne dépend ni du volume, ni du taux d'humidité tandis qu'elle semble dépendre de la puissance laser (voir figure 4.2-b).

## 2. Rappel du résultat sans chauffage laser

Il a été montré dans la littérature que la dynamique d'évaporation d'une goutte sessile ayant une ligne de contact ancrée donne un apex qui diminue linéairement au cours du temps [9]. Ce point est conforme aux observations faites sur nos gouttes comme le montre la figure 4.3-a lorsque le chauffage est absent (données en noir). Ici, la ligne de contact est fixe au cours du temps sauf aux derniers instants de l'évaporation. De ces expériences "sans laser" peut être obtenue la constante d'évaporation  $j_0$  définie dans [233, 243]. En effet, le taux d'évaporation en régime diffusif et isotherme se relie à la perte de masse par :

$$\frac{dV}{dt} = -2\pi j_0 R \quad (4.1)$$

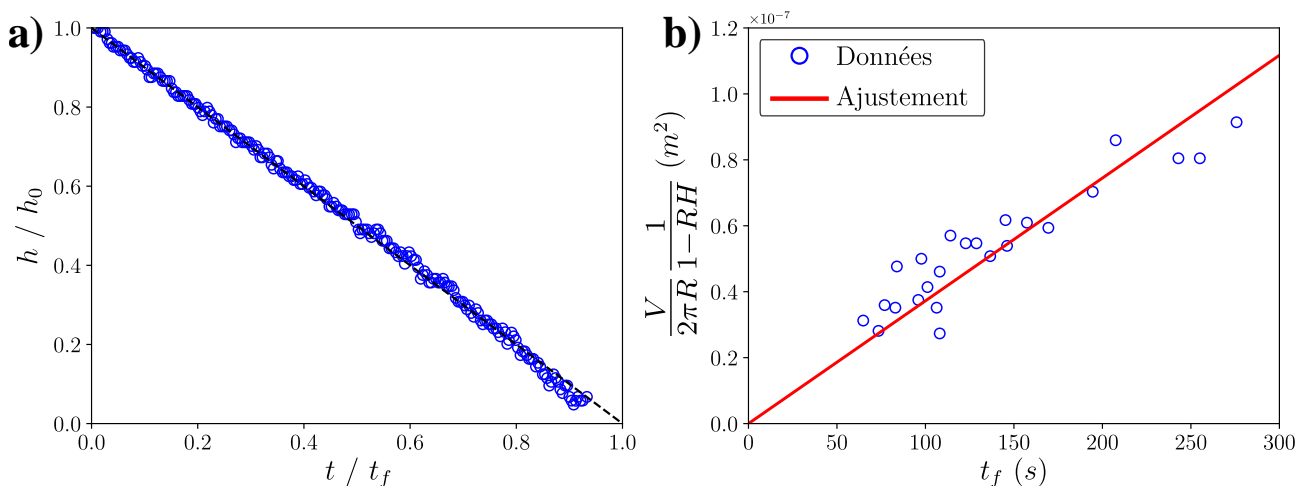
En définissant le temps d'évaporation  $t_f$  tel que  $h(t_f) = 0$  et en reliant l'épaisseur au volume d'une calotte sphérique  $V = \pi R^2 h/2$ , il est possible de montrer que :

$$h(t) = h_0 - J_0 t \quad (4.2)$$

avec la constante :

$$J_0 = j_0 R = \frac{V}{2\pi t_f} \frac{1}{1 - RH} \quad (4.3)$$

Ainsi, la constante  $j_0$  d'évaporation, dont l'expression et le calcul seront détaillés dans la section I-C, représente la pente de la courbe présentée sur la figure 4.3-b, et vaut  $j_0 = 3.7 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ . Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature ( $j_{0,th} = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ).

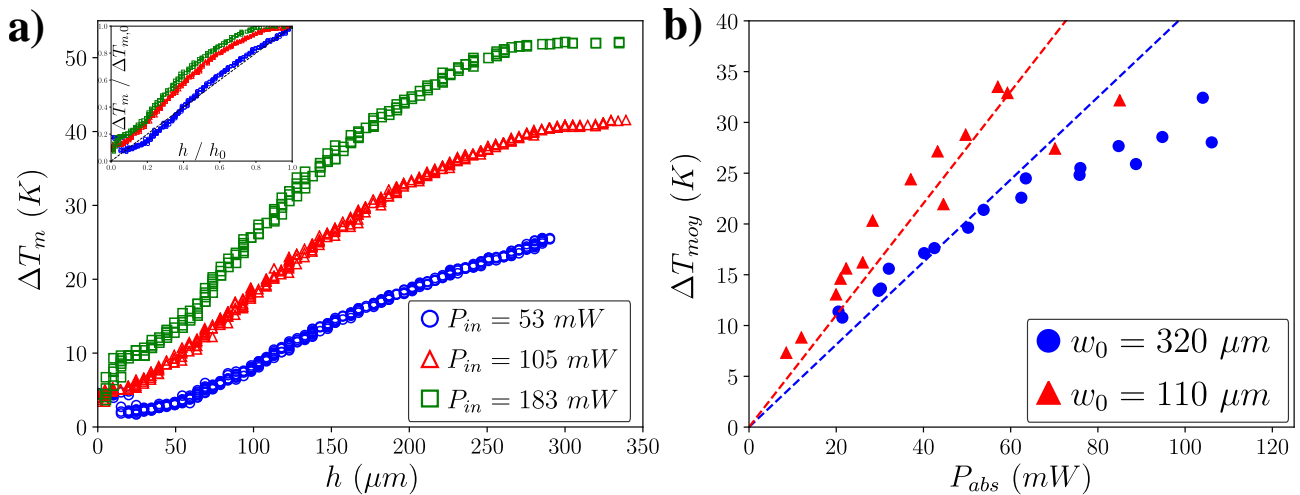


**Figure 4.3 – a)** Dynamique d'évaporation d'une goutte de volume  $V = 0.5 \mu\text{L}$  s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = 50\%$ . La ligne en pointillés sert à guider le lecteur. **b)** Surface équivalente de la goutte renormalisée par une fonction du taux d'humidité en fonction du temps d'évaporation. Un ajustement linéaire donne un coefficient directeur  $j_0 = (3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ .

### 3. Écart à la linéarité : champ de température instationnaire

La présence du chauffage laser transforme la décroissance  $h(t)$  initialement linéaire en une décroissance plus "courbée" comme le montre la figure 4.2-b. Cet écart à la linéarité (décroissance  $h(t)$ ) est susceptible de dépendre du volume et du taux d'humidité. À forte puissance, la courbure de la dynamique  $h(t)$  se manifeste particulièrement. Cette dernière ne semble pas dépendre du taux d'humidité et du volume comme le montre la figure 4.2-d.

L'origine de cet écart à la linéarité de la dynamique de l'évaporation provient de l'instationnarité du champ de température. En effet, nous avons vu dans la section II du chapitre précédent que le champ de température a une largeur quasi-constante, mais que son amplitude diminue quasi-linéairement au cours du temps. L'amplitude de température des trois gouttes (avec chauffage laser) proposées sur la figure 4.2-a est confrontée à leur épaisseur sur la figure 4.4-a. Comme supposé précédemment, la température suit de manière quasi-instantanée la dynamique de l'épaisseur. Ceci s'explique par le fait que le temps caractéristique de diffusion thermique est  $t_{th} \sim h_0^2 / \kappa \approx 1 \text{ s}$  pour  $h_0 = 300 \mu\text{m}$  et  $\kappa = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  pour la diffusivité thermique de l'eau, et est bien plus petit que le temps d'évaporation caractéristique  $t_f \sim 100 \text{ s}$ . En insert de cette figure, les grandeurs sont renormalisées indiquant une relation non linéaire à forte puissance entre  $T$  et  $h$ .



**Figure 4.4 – a)** Évolution de la température en fonction de l'épaisseur de la goutte pour les gouttes présentées sur la figure 4.2. En insert : tracés avec les grandeurs renormalisées par leur valeur maximale. **b)** Évolution de la température initiale moyennée spatialement dans la goutte en fonction de la puissance absorbée initiale. Deux pentes ajustent les points à faible puissance pour les deux waists étudiés. En écrivant  $\Delta T_{moy} = a(w_0)\beta P_{in}h_0$ , on trouve  $a(w_0 = 320 \mu\text{m}) = 0.41 \text{ K/mW}$  et  $a(w_0 = 110 \mu\text{m}) = 0.55 \text{ K/mW}$ .

Il est donc nécessaire de comprendre l'influence de la puissance laser sur l'évaporation globale de l'échantillon. Pour cela, nous avons choisi de caractériser la température moyennée spatialement sur l'échantillon. L'évolution de la moyenne spatiale du pic de température<sup>2</sup> en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs gouttes à  $t = 0 \text{ s}$  est tracée sur la

2. ici  $\Delta T_{moy} \equiv \langle T \rangle_r = \int_0^R T(r) \frac{dr}{R} \approx \int_0^R 2\pi T(r) r \frac{dr}{R^2}$  quand  $\sigma \rightarrow 0$ .

figure 4.4-b. On note que la puissance absorbée initiale s'écrit (si  $\beta h_0 \ll 1$ ) :

$$P_{abs} = P_{in} (1 - e^{-\beta h_0}) \approx P_{in} \beta h_0 \left(1 - \frac{\beta h_0}{2}\right) \quad (4.4)$$

Comme vu dans le chapitre précédent, l'amplitude de température augmente linéairement avec la puissance absorbée et sa pente dépend du waist. En première approximation, la pente moyenne obtenue est  $a = (0.48 \pm 0.07) K/mW$  à faible puissance comme le montre la figure 4.4-b. Ainsi, pour les faibles épaisseurs, nous pouvons écrire :

$$\langle \Delta T \rangle \equiv \Delta T_{moy} \approx a \beta P_{in} h_0 \quad (4.5)$$

comme relation linéaire reliant les trois paramètres  $\Delta T_m$ ,  $P_{in}$  et  $h_0$ . Cette relation constitue une première approximation pour les faibles puissances. Nous verrons en modélisant le champ de température (section II de ce chapitre) que le résultat devient plus complexe à forte épaisseur.

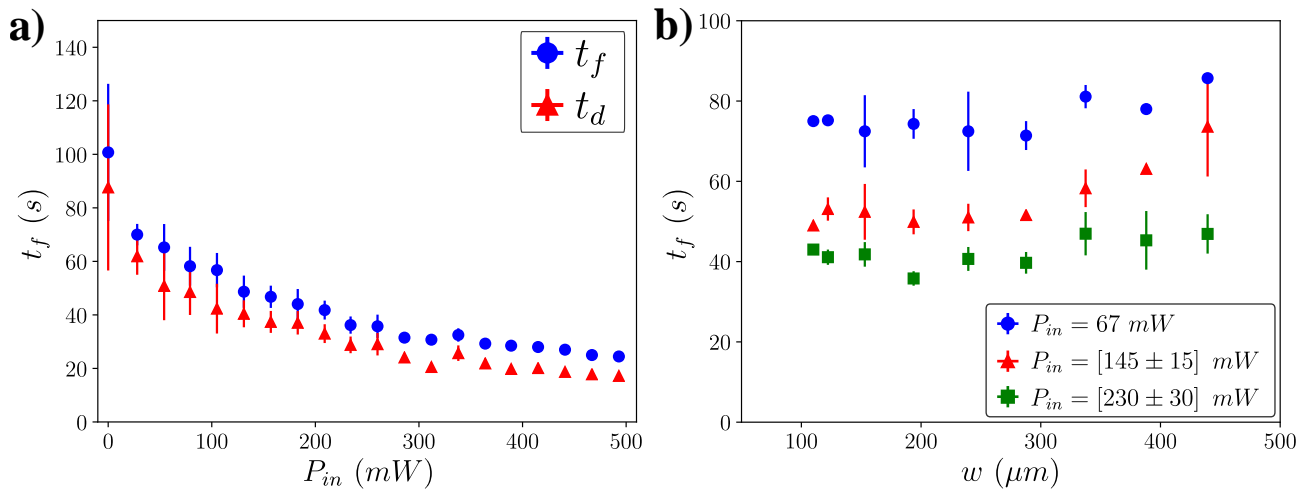
**Conclusion partielle :** L'évaporation d'une goutte sous chauffage laser, quand sa ligne de contact est ancrée, a une dynamique plus complexe que la décroissance linéaire de son épaisseur caractérisée dans la littérature. La dynamique  $h(t)$  est alors incurvée (dans le sens concave), et cet écart à la linéarité provient de l'évolution temporelle de la température au cours du temps qui elle-même modifie le taux d'évaporation. Cet écart dépend essentiellement de la puissance laser.

## B. Le temps d'évaporation : influence des conditions expérimentales

Le temps d'évaporation  $t_f$  est un paramètre global qui tient compte de l'intégralité de la dynamique d'évaporation. Celui-ci dépend de la géométrie de la goutte par l'angle de contact [244], de la température de la goutte [158, 178, 235, 245, 246], mais aussi de l'environnement notamment via l'humidité [247, 248]. Lorsque les volumes sont plus élevés (typiquement  $V = 5 \mu L$ ), la gravité peut entrer en compte [195]. Dans cette sous-section, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur le temps d'évaporation, ce qui amorcera la modélisation de celui-ci dans la sous-section suivante.

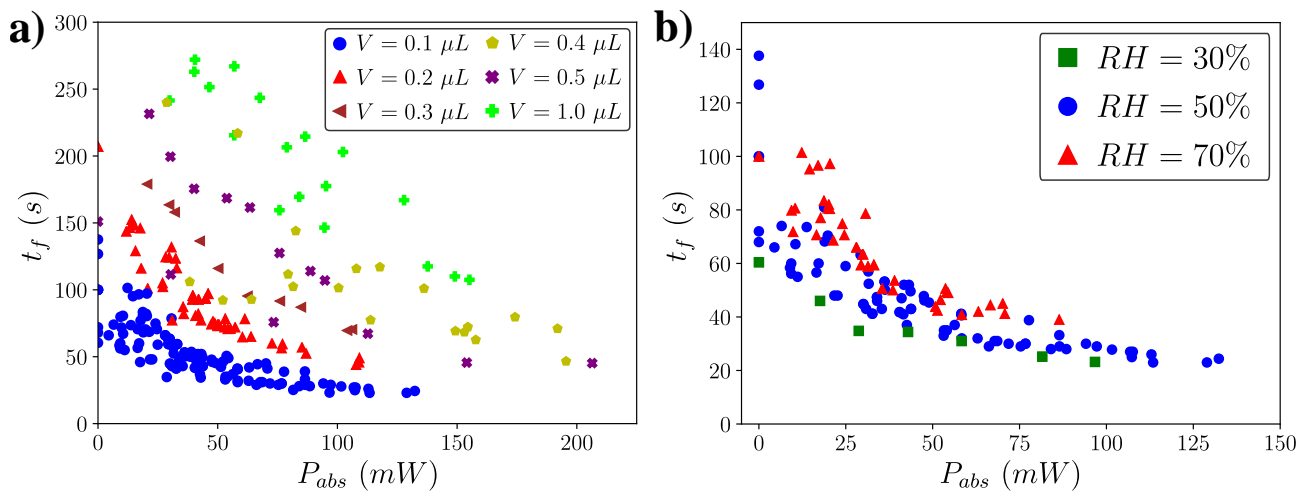
Comme nous l'avons identifié précédemment, la puissance laser influe sur le temps d'évaporation : le temps d'évaporation diminue lorsque la puissance augmente comme le montre la figure 4.5-a. Le temps  $t_d$  associé au décrochage de la ligne de contact suit la même tendance. L'étude de ce paramètre est présentée dans l'annexe C et montre que  $t_d \approx 0.8 t_f$  en général. L'effet de la taille du laser est, quant à elle, présentée sur la figure 4.5-b. Le temps d'évaporation ne dépend pas du waist laser tant que  $w_0 \ll R$ . Cela implique que même pour une élévation de température plus grande et plus étroite, le paramètre important dans le processus global d'évaporation est la quantité d'énergie déposée, et donc que c'est bien la température moyenne (spatialement) qui est à prendre en compte.

Le volume et le taux d'humidité sont aussi deux paramètres importants dans l'expression du taux d'évaporation. En effet, bien que nous prenions en compte en partie le volume initial dans la puissance absorbée, sa valeur plus grande entraîne un temps d'évaporation plus grand



**Figure 4.5** – **a)** Évolution du temps d'évaporation  $t_f$  et du temps  $t_d$  pour lequel la ligne de contact se détache en fonction de la puissance injectée pour des conditions  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . Les barres d'erreur correspondent à une erreur statistique pour plusieurs gouttes. **b)** Évolution du temps d'évaporation en fonction du waist laser pour plusieurs puissances injectées dans les mêmes conditions que a).

comme le montre la figure 4.6-a. Il faudra alors renormaliser le temps  $t_f$  par un facteur dépendant du volume pour trouver un comportement universel. De même, un taux d'humidité plus grand entraîne un temps d'évaporation plus grand comme le montre la figure 4.6-b.



**Figure 4.6** – Évolution du temps d'évaporation en fonction de la puissance absorbée initiale pour **a)** plusieurs volumes ( $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $RH = (55 \pm 5)\%$ ) et **b)** pour plusieurs taux d'humidité ( $V = 0.1 \mu\text{L}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ ).

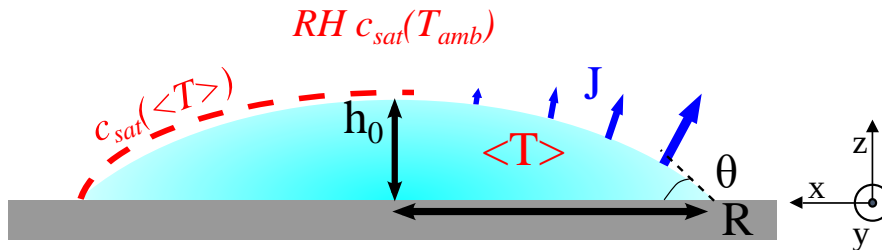
**Conclusion partielle :** Nous avons vu que l'évaporation globale peut se caractériser par un simple paramètre qui est le temps d'évaporation et que ce dernier ne dépend pas du waist du laser puisqu'il s'agit d'un phénomène sur toute l'échelle de la goutte et que c'est l'ensemble de l'énergie déposée qui est importante pour caractériser l'effet du chauffage sur l'évaporation.

## C. Modélisation et comparaison avec les expériences

Nous avons vu que le chauffage et l'environnement de la goutte [124, 244, 247, 249] ont une influence sur son évaporation. Dans cette partie, nous allons proposer un modèle permettant d'intégrer, de manière empirique, la température dans l'évaporation afin de prédire le temps d'évaporation. Cela permettra d'estimer une durée caractéristique de processus pour de futures applications.

### 1. Le modèle diffusif pour l'évaporation

Plusieurs mécanismes [22, 250, 251] permettent de décrire le phénomène d'évaporation d'un état liquide à un autre état de fluide [3]. À nos échelles, le mécanisme principal régissant l'évaporation est la diffusion des molécules du liquide dans l'atmosphère [6–8]. Celui-ci est résumé sur le schéma proposé en figure 4.8. Ici, une goutte déposée sur un substrat est thermalisée à la température homogène  $\langle T \rangle$ . Son rayon de contact est noté  $R$ , son épaisseur  $h_0$  et l'angle de contact est  $\theta$ . L'interface goutte/air est considérée comme saturée et la vapeur de la goutte est à la concentration en vapeur saturante  $c_{sat}$  qui dépend de la température de l'interface  $T_{interface}$ . À priori, celle-ci est différente de la température en volume à cause de la chaleur latente de vaporisation non nulle [175, 183, 252, 253] qui induit une perte d'énergie. Pour simplifier, nous nous plaçons dans le cas d'une température imposée, c'est à dire :  $T_{interface} = \langle T \rangle$ . La concentration de la vapeur du liquide qui s'évapore est différente loin de la goutte. Dans le cas de l'eau, celle-ci a une concentration définie par les conditions météorologiques : taux d'humidité et température ambiante, donnant ainsi :  $c_{gaz,\infty} = RH c_{sat}(T_{amb})$ . Ainsi, par inhomogénéité de concentration en eau dans l'atmosphère, un courant de particules  $J$  se crée par diffusion.



**Figure 4.7** – Schéma du problème : évaporation d'une goutte chauffée à la température  $\langle T \rangle$ .

Ainsi, pour trouver le taux d'évaporation, il est essentiel de connaître le champ de concentration des molécules d'eau dans l'air. Il faut donc résoudre l'équation d'advection-diffusion dans le gaz :

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c = D \vec{\nabla}^2 c} \quad (4.6)$$

où  $\vec{v}$  est une vitesse d'écoulement dans l'atmosphère et  $D$  le coefficient de diffusion des molécules [254] qui s'évaporent dans l'air. Nous supposons dans un premier temps qu'il n'y a pas d'écoulements forcés dans l'air et que l'évaporation de l'eau, qui est plus légère que l'air, ne crée pas de mouvements de convection [195]. Ceci est justifié par l'évaluation du nombre de Grashoff  $Gr = \frac{\rho_a \Delta c g R^3}{\eta_a^2}$  qui s'estime<sup>3</sup>, pour une goutte de rayon  $R = 1 \text{ mm}$ , à  $Gr_s = 162$  pour

3.  $\eta_a = 10^{-5} \text{ Pa.s}$ ,  $\rho_a = 1.3 \text{ g/L}$ .

la composante "solutale"<sup>4</sup> de la différence de masse volumique et  $Gr_t = 17$  typiquement pour la composante "thermique"<sup>5</sup>. Les effets advectifs se créent naturellement lorsque  $Gr > 1000$  [22]. De plus, nous supposons que les écoulements présents dans la goutte n'induisent pas d'écoulements dans la phase gaz et n'influent donc pas sur l'évaporation [123, 255]. Ensuite nous considérons que la résolution se fait en régime quasi-stationnaire. En effet, le temps caractéristique de diffusion  $t_{diff} \sim R^2 / D \approx 4 \cdot 10^{-2} s$ , avec  $R \sim 1 mm$  et  $D = 2.6 \cdot 10^{-5} m^2/s$  le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à température ambiante, est bien inférieur au temps d'évaporation caractéristique  $t_f \sim 100 s$ . Ainsi, l'équation à résoudre est l'équation de Laplace [9]. Ce problème est analogue à une lentille électrostatique [6] et les solutions sont bien connues pour le cas des gouttes sphériques et des gouttes sessiles.

Après avoir trouvé le champ de concentration, le taux d'évaporation s'en déduit à partir de la loi de Fick calculée à l'interface :

$$J = -D|\vec{\nabla}c|_{(r,z=interface)} \quad (4.7)$$

Dans le cas de gouttes sessiles de faibles angles de contact  $\theta \ll \pi$ , le taux d'évaporation local<sup>6</sup> s'écrit [9, 233, 243] :

$$J(T, r) = \frac{D}{R}(c_{sat}(T) - RHc_{sat}(T_{amb})) f(\theta) \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-\lambda(\theta)} \quad (4.8)$$

avec  $f(\theta) \approx \frac{1}{2}(1.23 + 0.27\theta^2)$  et  $\lambda(\theta) = \frac{1}{2} - \frac{\theta}{\pi}$  [9] qui se simplifient en  $f(\theta) = 1$  et  $\lambda = 0$  pour les gouttes sphériques. Des expressions plus générales (valable à fort angle de contact) sont proposées dans [165, 242, 256], mais nous ne nous en servons pas car nous avons  $\theta < 35^\circ$  dans une très grande majorité des cas. Ici,  $T$  représente la température locale dans la goutte, paramètre de notre expérience à inclure dans ce modèle.

Ce taux d'évaporation intégré sur la surface de la goutte traduit la perte de masse :

$$\frac{dV}{dt} = - \int \frac{J}{\rho} dS \quad (4.9)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide. À angle de contact faible, le volume d'une calotte sphérique (de faible angle de contact) s'écrit :  $V = \frac{\pi}{2}R^2h$  et la courbure de la surface est négligée<sup>7</sup>. Ainsi dans le cas des gouttes sessiles, le rayon de contact et l'épaisseur de la goutte diminuent au cours du temps. Pour le cas des gouttes sphériques, le rayon diminue en  $R \sim \sqrt{t}$  (par  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ ). Dans notre cas, le rayon de contact est fixe et seule l'épaisseur de la goutte diminue au cours du temps. La prise en compte du champ de température inhomogène  $T(r)$ , empiriquement lorentzien, dans l'équation (4.9) amène à simplifier le calcul de cette équation

4.  $\Delta c = c_{sat}(T_a)(1 - RH) \approx 1.16 \cdot 10^{-2} kg/m^3$ .

5.  $\Delta c = \alpha \rho_a \Delta T_m$  pour  $\alpha \approx 1.77 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  et  $\Delta T_m = 20 K$ .

6. Ici on définit  $J$  en  $kg/m^2/s$ .

7.  $dS = 2\pi r dr \sqrt{1 + \left(\frac{dh}{dr}\right)^2} \approx 2\pi r dr$ .

en posant la température moyenne  $\langle T \rangle$  définie comme :

$$\langle T \rangle = \int_0^R 2\pi T(r)r \frac{dr}{R^2} = \Delta T_m \left( \frac{\sigma}{R} \right)^2 \ln \left( 1 + \left( \frac{R}{\sigma} \right)^2 \right) \quad (4.10)$$

pour une température associée à une lorentzienne d'amplitude  $\Delta T_m$ , d'offset  $T_a$  (température ambiante) et de largeur à mi-hauteur  $\sigma$ . Ainsi, l'équation différentielle régissant la dynamique d'évaporation (équation (4.9)) devient :

$$\frac{dh}{dt} = -4j \quad (4.11)$$

avec :

$$j = \frac{D}{R\rho} (c_{sat}(\langle T \rangle) - RHc_{sat}(T_{amb})) f(\theta) \quad (4.12)$$

Dans le modèle d'un gaz parfait, la concentration en vapeur saturante s'écrit suivant la loi de Rankine combinée avec l'équation des gaz parfaits :

$$c_{sat}(T) = \frac{MP_e}{R_g T} e^{\frac{ML_{vap}}{R_g} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{T} \right)} \quad (4.13)$$

où  $M$  est la masse molaire du liquide qui s'évapore,  $L_{vap}$  la chaleur latente de vaporisation,  $R_g = 8.314 \text{ J/K/mol}$  la constante des gaz parfaits, et  $T_e$  et  $P_e$  des températures et pressions de référence dans le diagramme de phase. Pour l'eau :  $T_e = 100^\circ\text{C}$ ,  $P_e = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $M = 18 \text{ g/mol}$  et  $L_{vap} = 2455 \text{ kJ/kg}$  (à  $T \approx 20^\circ\text{C}$ ).

On écrit la température  $T$  dans la goutte comme  $T \equiv \langle T \rangle = T_{amb} + \langle \Delta T \rangle$ , avec  $\langle \Delta T \rangle \ll T_{amb}$  (où  $T_{amb} = 293 \text{ K}$ ). Ainsi l'expression (4.13) peut se réinjecter dans les équations (4.11) et (4.12) sous forme d'un développement limité. L'équation différentielle exprimant l'évolution temporelle de l'épaisseur de la goutte se ré-écrit alors :

$$\frac{dh}{dt} \approx -4j_0(1 - RH) - 4j_0 C \langle \Delta T \rangle \quad (4.14)$$

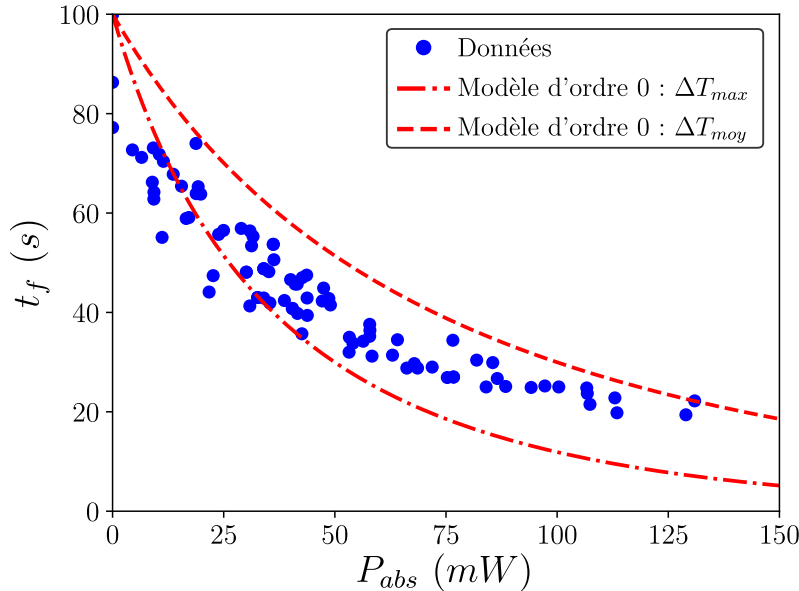
où  $j_0 = \frac{D}{R\rho} c_{sat}(T_{amb}) f(\theta)$  avec  $c_{sat}(T_{amb}) \approx 2.32 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ , et  $C = \frac{ML_{vap}}{R_g T_{amb}^2} = 0.061 \text{ K}^{-1}$ .

Avec ce modèle, nous avons l'élévation de température qui est implémentée dans l'évaporation comme un terme additionnel. En effet, si  $\langle \Delta T \rangle = 0$ , nous retrouvons le cas décrit par Hu et Larson [9] et l'épaisseur de la goutte décroît linéairement au cours du temps.

## 2. Effet d'ordre 0

L'exploitation de l'équation (4.11) dans laquelle sont injectées les équations (4.12) et (4.5) pour décrire les points expérimentaux de la figure 4.5-a est présentée sur la figure 4.8. Ce modèle est appelé "Modèle d'ordre 0". Deux sous-modèles sont utilisés ici dans l'exploitation de  $\langle T \rangle$ . Le premier, nommé " $\Delta T_{max}$ " utilise la valeur maximale que peut atteindre  $\langle T \rangle$  dans son évolution temporelle et sur-estime le temps d'évaporation. Le second, nommé " $\Delta T_{moy}$ ", prend

en compte la valeur moyenne de  $\langle T \rangle$  au cours du temps<sup>8</sup> et sous-estime le temps d'évaporation. Ce modèle d'ordre 0 permet de comprendre qualitativement la variation du temps d'évaporation par rapport au chauffage laser mais ne permet pas donner une prédiction précise. De plus, il s'agit d'utiliser une valeur de température qui est constante au cours du temps et qui donnerait une variation linéaire de l'épaisseur de la goutte au cours du temps, chose qui n'est pas conforme aux données expérimentales présentées dans la section I-A de ce chapitre.



**Figure 4.8** – Temps d'évaporation en fonction de la puissance absorbée pour les conditions  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . Le modèle "d'ordre 0" est présenté en pointillés pour deux valeurs de température calculée.

Ainsi, l'ajout de l'élévation de température qui varie dans le temps (figure 4.4-a) va permettre de comprendre la dynamique "non linéaire" de l'évaporation. Plusieurs modèles ont été testés et sont détaillés en annexe C. Nous allons présenter celui qui décrit le mieux les points expérimentaux.

### 3. Introduction d'une température dépendante du temps et comparaison modèle – expériences

Nous avons vu que l'écart à la linéarité de la dynamique  $h(t)$  dépend notamment de la puissance injectée et du volume. Pour prendre en compte ces dépendances dans l'équation (4.14 :  $\langle T \rangle (t) \approx a\beta P_{in} h_0(t)$ ), nous y injectons l'équation (4.5). Ainsi la solution de l'équation différentielle de la dynamique  $h(t)$  a une solution qui s'écrit :

$$\frac{h(t)}{h_0} = e^{-\frac{t}{t_f} \ln\left(1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH}\right)} - \frac{1 - RH}{h_0 a C \beta P_{in}} \left(1 - e^{-\frac{t}{t_f} \ln\left(1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH}\right)}\right) \quad (4.15)$$

8. Soit :  $\langle T \rangle \rightarrow \int_0^{t_f} \langle T \rangle \frac{dt}{t_f}$ .

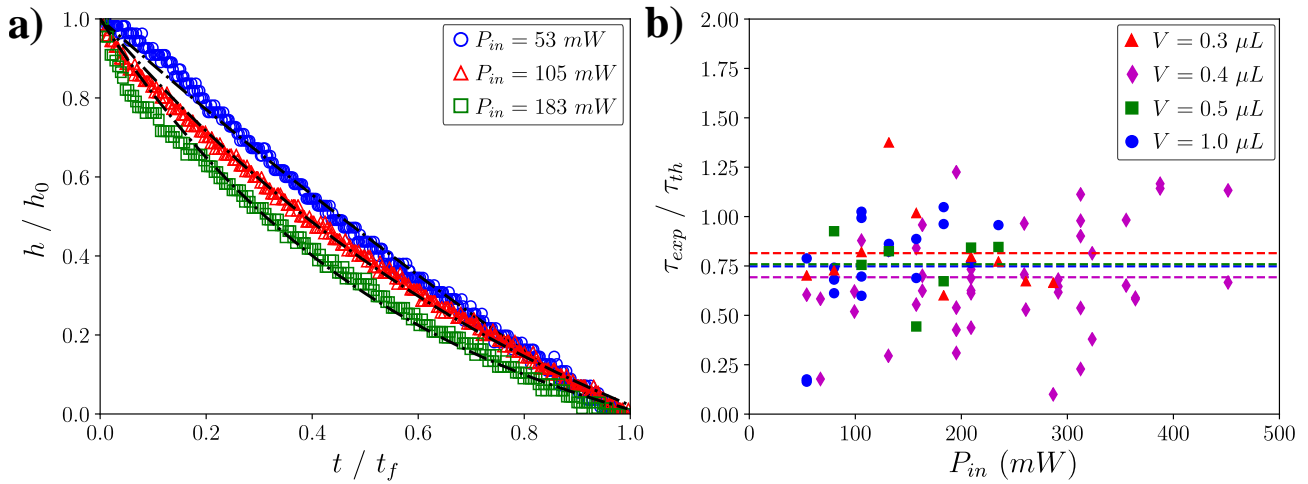


avec le temps d'évaporation qui se déduit de  $h(t = t_f) = 0$  :

$$t_f = \frac{1}{4j_0 a C \beta P_{in}} \ln \left( 1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH} \right) = \frac{\tau}{4j_0 a C \beta P_{in}} \quad (4.16)$$

Dans cette équation, nous avons introduit la puissance injectée  $P_{in}$  de manière empirique avec un coefficient  $a$  expérimental provenant de l'équation (4.5) issu de l'ajustement des points expérimentaux présentés sur la figure 4.4-b. Une future modélisation permettra de comprendre l'origine et l'expression précise de ce paramètre.

Pour vérifier si le modèle proposé précédemment est en accord avec les dynamiques d'évaporation observées, nous avons ajusté ces dernières avec une fonction  $y = \exp(-x\tau) + b(1 - \exp(-x\tau))$  représentant l'équation (4.15) comme le montre la figure 4.9-a pour plusieurs gouttes.



**Figure 4.9** – **a)** Exemples d'ajustement (équation (4.15)) de la décroissance de l'épaisseur pour les gouttes présentées sur la figure 4.2. **b)** Évolution du taux de décroissance renormalisé par sa valeur théorique (équation (4.16)) en fonction de la puissance injectée pour plusieurs cas de volumes et de taille de faisceau. Malgré la dispersion des résultats, une valeur moyenne autour de 0.75 (indiquée en pointillés) ressort.

On peut remarquer que l'ajustement décrit correctement les points expérimentaux. Ce traitement a été répété pour toutes les gouttes dont le profil a été étudié, et le taux de décroissance extrait  $\tau_{exp}$  a été comparé à sa valeur théorique  $\tau_{th}$  (équation (4.15) :  $\tau_{th} = \frac{t_f}{\ln \left( 1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH} \right)}$ ). Le rapport entre la valeur expérimentale et la valeur théorique  $\tau_{exp}/\tau_{th}$  est tracé en fonction de la puissance injectée pour plusieurs volumes de gouttes et waist laser sur la figure 4.9-b. En moyenne le rapport est de 0.75 indiquant que le modèle est proche de la réalité expérimentale. L'écart observé peut venir de la simplification  $T(r, t) \rightarrow \langle T \rangle (t)$  dans l'équation (4.9) et de l'approximation  $\langle T \rangle \propto h$ . Le paramètre  $b$  est présenté en annexe et montre un accord moins important avec sa valeur théorique.

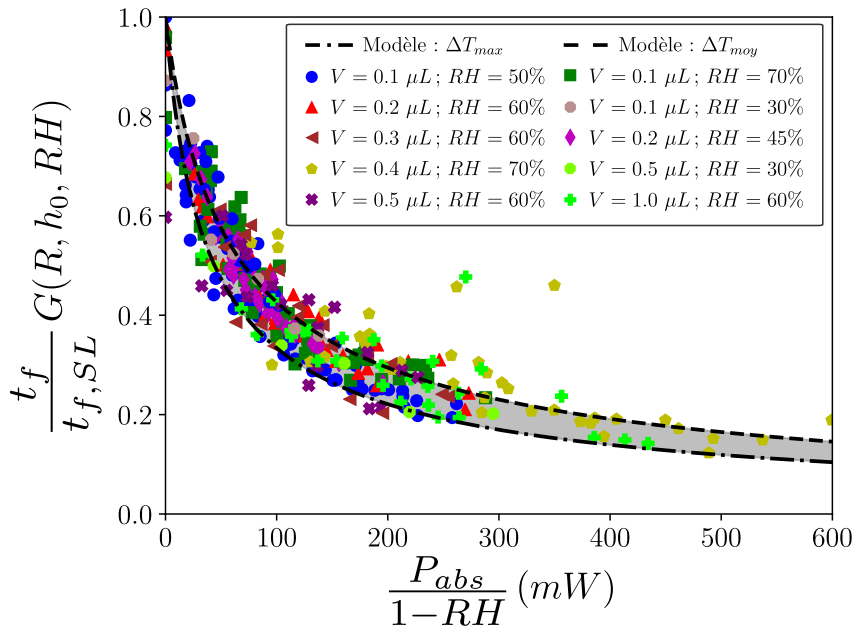
Le modèle théorique (équation (4.16)) permet de déterminer la valeur du temps d'évaporation et l'influence du laser sur ce dernier. Néanmoins, l'équation (4.16) dépend du volume initial de la goutte à travers  $R$  (dans  $j_0$ ) et  $h_0$ , ainsi que du taux d'humidité. Pour vérifier si le modèle

est universel quels que soient le volume et le taux d'humidité, il est intéressant de renormaliser le temps d'évaporation par un temps de référence. Le développement limité à faible puissance de l'équation (4.16) permet de retrouver le cas classique sans laser ( $SL$ ) :

$$t_{f,SL} = \frac{h_0}{4j_0(1-RH)} = \left( \frac{h_0 R}{f(\theta)} \right) \frac{1}{4Dc_{sat}(T_{amb})} \quad (4.17)$$

Il apparaît un terme géométrique  $g = \frac{h_0 R}{f(\theta)}$ . L'équation (4.16) est renormalisée par l'équation (4.17) pour avoir un temps adimensionné ne prenant en compte que l'effet de la puissance laser. De la même manière, les données expérimentales sont renormalisées par le temps (expérimental) d'évaporation sans chauffage laser d'une goutte de volume  $V_{SL} = 0.1 \mu L$ , de rayon  $R_{SL} = 800 \mu m$ , d'apex  $h_{SL} = 100 \mu m$  et s'évaporant dans un taux d'humidité  $RH = 50\%$ . Dans ce cas :  $t_{f,SL} = 100 s$ . Pour tenir compte des variations de volume avec les données expérimentales, les données sont aussi renormalisées par le facteur  $G(R, h_0, RH) = \frac{g}{g_{SL}} \frac{1-RH_{SL}}{1-RH}$ . Le graphique résumant les données renormalisées en fonction<sup>9</sup> de la puissance absorbée renormalisée par le taux d'humidité est présentée sur la figure 4.10, où le modèle théorique tracé est :

$$\frac{t_f}{t_{f,SL}} = \frac{1}{aC\beta P_{in}} \ln \left( 1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1-RH} \right) \frac{f(\theta_{SL})}{h_{SL} R_{SL}} \frac{h_0 R}{f(\theta)} \frac{1-RH}{1-RH_{SL}} \quad (4.18)$$



**Figure 4.10** – Évolution du temps d'évaporation renormalisé en fonction de la puissance absorbée pour plusieurs volumes et taux d'humidité. La fonction de renormalisation  $G(R, h_0, RH)$  (équation (4.17)) est calculée à partir d'une goutte modèle sans chauffage laser de temps d'évaporation  $t_{f,SL} = 100 s$ , de rayon  $R_0 = 800 \mu m$ , d'épaisseur initiale  $h_0 = 100 \mu m$  et sous un taux d'humidité de  $RH = 50\%$ . Les deux courbes en noir représentent des courbes théoriques calculées à partir de l'équation (4.17).

Les données se regroupent sur une courbe maîtresse décrite par l'équation (4.18). La courbe

9. Pour la courbe théorique, la puissance absorbée est estimée à partir de la puissance injectée et de l'épaisseur  $h_{SL}$  précédemment citée. La renormalisation de celle-ci par le taux d'humidité se fait pour éviter de prendre en compte deux fois l'humidité dans le coefficient  $G$ .

du modèle est proposée pour deux cas de coefficients de température : le premier avec l'amplitude maximale  $\Delta T_m$  et le second avec l'amplitude moyennée  $\Delta T_{moy}$ . L'ensemble des points sont contenus entre ces deux courbes théoriques indiquant que le modèle utilisé est adéquat dans la gamme de puissances et volumes utilisés.

#### 4. Discussion sur les autres phénomènes régissant l'évaporation

Nous avons vu qu'il est possible de correctement modéliser l'évaporation par un régime diffusif de transport de matière. Néanmoins il existe d'autres moyens de transports qui peuvent apparaître suivant l'échelle de l'expérience.

Par exemple, à petite échelle (rayons aux alentours de  $10 \mu m$ ), des phénomènes qualifiés de "cinétiques" apparaissent. Le transport limitant l'évaporation est alors le passage par une molécule de la barrière énergétique de l'interface liquide-gaz [22, 257–259]. Ce cas n'est pas étudié dans cette thèse et c'est pourquoi nous l'avons largement négligé.

Pour les plus grandes échelles, un autre phénomène qui a été mis en évidence dans la littérature est le transport par advection [250, 251]. La remise en question du modèle d'évaporation diffusif s'est particulièrement posée à partir des observations de Shahidzadeh *et al.* [260] où le calcul du taux d'évaporation proposé par le modèle de diffusion sous-estimait ceux obtenus avec leurs expériences, et que les dynamiques d'évaporation  $R(t)$  n'étaient pas encore avec ces modèles. Beaucoup de questions se sont posées depuis pour montrer et tenter de caractériser l'effet de la convection sur l'évaporation [171]. D'un côté Carle *et al.* ont montré [165, 195, 261] avec un modèle empirique<sup>10</sup> que le chauffage des gouttes peut engendrer de la convection dans l'atmosphère. Une expérience innovante a été de réaliser les expériences en apesanteur montrant que la gravité joue un rôle non négligeable pour des gouttes ayant un volume supérieur à  $2 \mu L$ . En parallèle, Kelly-Zion *et al.* ont montré qu'il était possible d'obtenir le même type de régime d'évaporation [262–264] avec un effet convectif solutal. Dans les deux cas, ce sont des gouttes de liquides organiques très volatils qui s'évaporent. L'observation des écoulements dus à cette convection dans l'atmosphère a déjà été réalisée et caractérisée dans la littérature [265]. Des modèles tentant d'incorporer la convection dans le taux d'évaporation ont été proposés [266, 267], néanmoins les auteurs ont montré qu'ils étaient plutôt adaptés aux gouttes plus volatiles que l'eau (spray de Diesel). Depuis, l'ajout de l'advection dans le taux d'évaporation s'effectue de manière numérique [138, 268] et il en ressort qu'elle est souvent négligeable dans le cas de l'eau.

Les conditions environnementales sont aussi importantes. Par exemple la recondensation ou l'apparition d'autres gouttes autour de celle qui est étudiée [269] peuvent changer le taux d'humidité local et dissymétriser l'évaporation.

Enfin, nous avons supposé que l'effet Marangoni thermique dû au chauffage laser n'avait aucune influence sur le taux d'évaporation [255]. Néanmoins, une étude récente [270] aurait montré que la combinaison entre les effets de convection thermique et solutale dans le liquide (ici des gouttes d'eau salées) pouvait engendrer des écoulements suffisamment intenses ( $\sim mm/s$ ) pour

---

10. La contribution de la convection dans le taux d'évaporation  $J_d$  s'exprime comme une loi de puissance du nombre de Rayleigh  $Ra$  retrouvé dans l'instabilité de Rayleigh-Bénard [5] :  $J_d \propto Ra^a$ .

entraîner de la convection dans la phase gaz afin de coupler tous les phénomènes de transport entre eux.

**Conclusion partielle :** Nous avons modélisé le taux d'évaporation global lorsque le chauffage laser est présent. Le modèle étudié reprend le modèle diffusif proposé par Hu et Larson [9] en y ajoutant la variation de la concentration en vapeur saturante avec la température. La relation empirique donnant la température moyenne en fonction du produit de la puissance injectée avec l'épaisseur de la goutte décrit, après injection dans le taux d'évaporation, très bien les points expérimentaux. Dans la partie suivante nous allons proposer un modèle permettant de déterminer le champ de température à partir du profil laser.

## II. Température dans une couche confinée

Dans cette partie nous allons proposer un modèle pour décrire le chauffage laser dans des gouttes qui s'évaporent. Le but de cette étude est de comprendre le lien entre les paramètres du laser et la géométrie de l'échantillon avec les paramètres du champ de température. Nous allons commencer par détailler le raisonnement et les résultats expérimentaux réalisés dans le cas simple d'une couche de fluide confinée entre deux lames de verre, pour ensuite s'approcher de la modélisation du cas d'une goutte.

### A. Résultats expérimentaux

Dans cette sous section, nous allons présenter les résultats expérimentaux concernant le chauffage laser de couches liquides confinées dans le but de déterminer des comportements empiriques pour proposer un modèle simple sans évaporation.

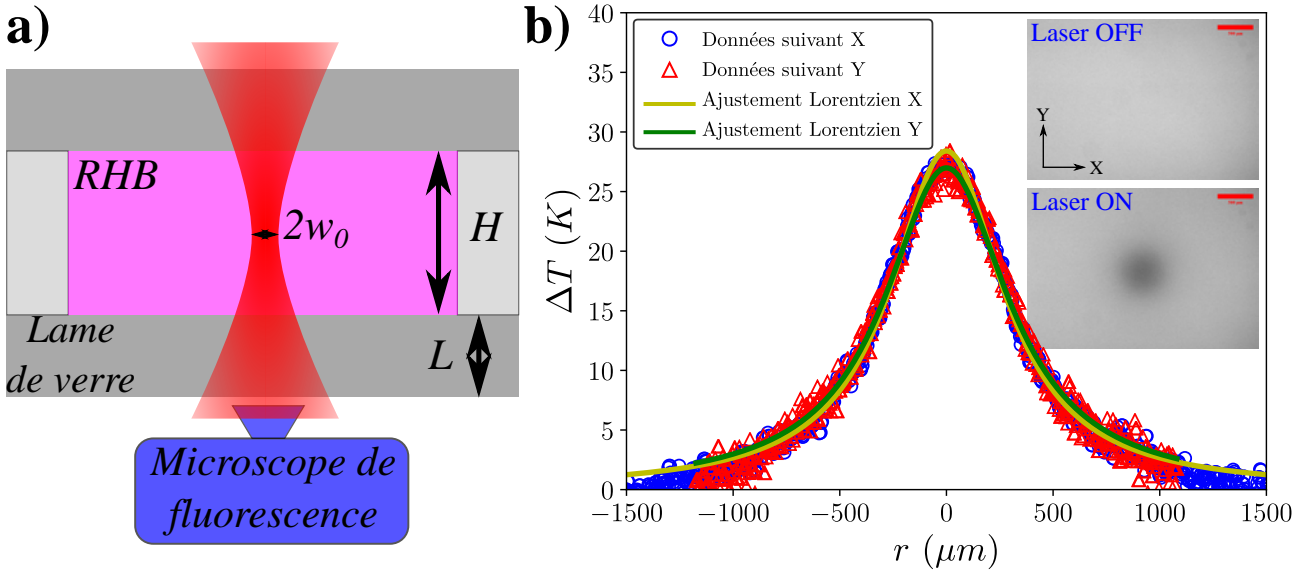
#### 1. Méthode et forme du champ de température

L'expérience étudiée est représentée sur la figure 4.11-a. Une couche de liquide d'épaisseur  $H$ , fixée par des lamelles, est confinée entre deux lames de verre d'épaisseur  $L = 1 \text{ mm}$ . Un laser infrarouge, de puissance  $P_{in}$ , est focalisé à la taille  $2w_0$  au sein de l'échantillon. La température est mesurée à l'aide de la technique de fluorescence de la rhodamine B présentée dans le chapitre 2 [149, 150]. Cette technique permet de mesurer la température moyennée sur l'épaisseur de l'échantillon.

Un exemple de champ de température obtenu est présenté sur la figure 4.11-b. Le profil de température est extrait des deux images présentes en insert et la direction  $X$  ( $Y$  respectivement) correspond à un profil horizontal (vertical respectivement) par rapport aux images comme décrit dans le chapitre 2. Un ajustement lorentzien, d'expression :

$$\Delta T(r) = \frac{\Delta T_m}{1 + \frac{(r-r_0)^2}{\sigma^2}} \quad (4.19)$$

décrit très bien les données. Cet ajustement lorentzien n'a, à notre connaissance, jamais été démontré analytiquement dans la littérature mais il a permis de décrire le chauffage résiduel créé par les pinces optiques [188, 189, 271]. Nous allons donc étudier l'amplitude  $\Delta T_m$  et la



**Figure 4.11** – **a)** Schéma de l'échantillon présenté dans l'expérience. **b)** Profil d'élévation de température pour un échantillon de Rhodamine B d'épaisseur  $H = 160 \mu\text{m}$  et irradié par une onde laser de waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et de puissance incidente  $P_{in} = 235 \text{ mW}$ . Un ajustement lorentzien  $\Delta T = \Delta T_m / (1 + (r - r_0)^2 / \sigma^2)$  décrit les points expérimentaux suivant les deux tranches horizontales X et verticales Y. En insert : images analysées, barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$

largeur à mi-hauteur  $\sigma$  de cette lorentzienne en fonction des trois paramètres ajustables :  $P_{in}$ ,  $w_0$  et  $H$ .

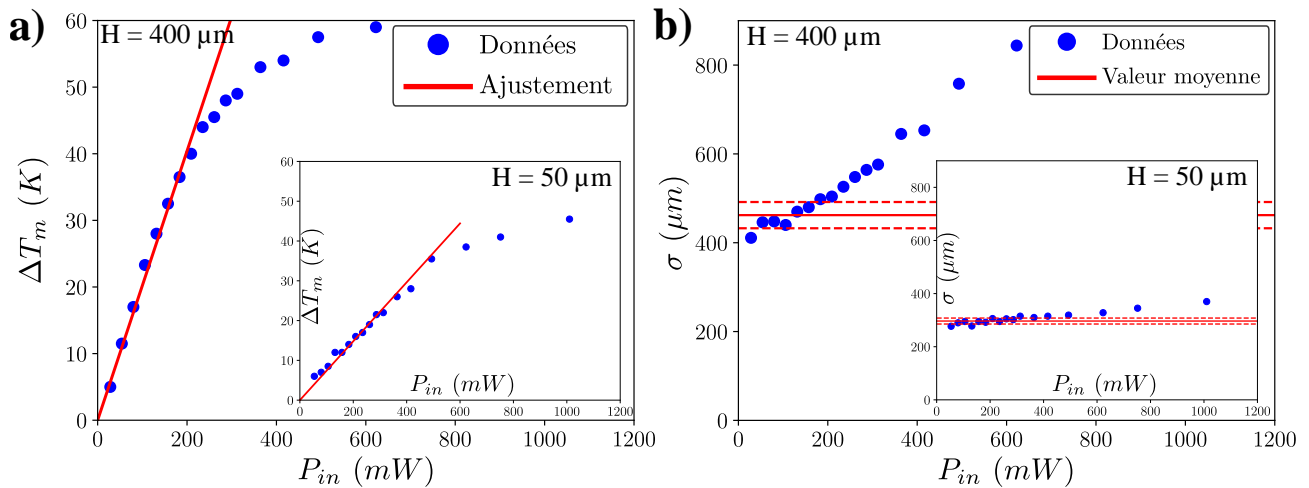
## 2. Effet de la puissance du laser

L'effet de l'augmentation de la puissance laser est présenté sur la figure 4.12. À faible puissance, l'amplitude de température  $\Delta T_m$  augmente linéairement avec la puissance injectée. Cette pente semble augmenter avec l'épaisseur de fluide traversée (voir figure 4.12-a). À forte puissance, la température sature à cause d'effets advectifs ou d'ébullition du liquide.

La largeur  $\sigma$  du champ de température reste approximativement constante sur la plage associée au régime linéaire puis augmente avec la puissance laser (voir figure 4.12-b). Cette augmentation est d'autant plus grande que l'épaisseur de l'échantillon est grande. Ceci est probablement dû au fait qu'à forte puissance des effets non linéaires d'advection peuvent apparaître, et que ces effets advectifs dépendent fortement de l'épaisseur de l'échantillon [148].

## 3. Effet de la taille du laser

L'augmentation de l'intensité laser en diminuant son waist a une influence sur le comportement du champ de température. L'effet sur l'amplitude du champ de température est proposé sur la figure 4.13-a. Comme vu précédemment, l'amplitude  $\Delta T_m$  est linéaire avec la puissance injectée à faible puissance. Dans le cas d'un échantillon de forte épaisseur, la pente de ce régime linéaire ne semble pas dépendre du waist significativement. En revanche, à faible épaisseur (et  $H = 50 \mu\text{m} < w_0$  en insert), la pente augmente lorsque le waist diminue. Cette différence souligne l'existence distincte de deux régimes asymptotiques :  $H \ll w_0$  et  $w_0 \ll H$ .



**Figure 4.12 – a)** Évolution de l'amplitude de la lorentzienne de température en fonction de la puissance injectée par un spot de taille  $w_0 = 320 \mu m$  et pour un échantillon d'épaisseur  $H = 400 \mu m > w_0$  ( $H = 50 \mu m < w_0$  en insert). **b)** Évolution de la largeur de la lorentzienne de température en fonction de la puissance injectée pour les mêmes échantillons qu'en a).

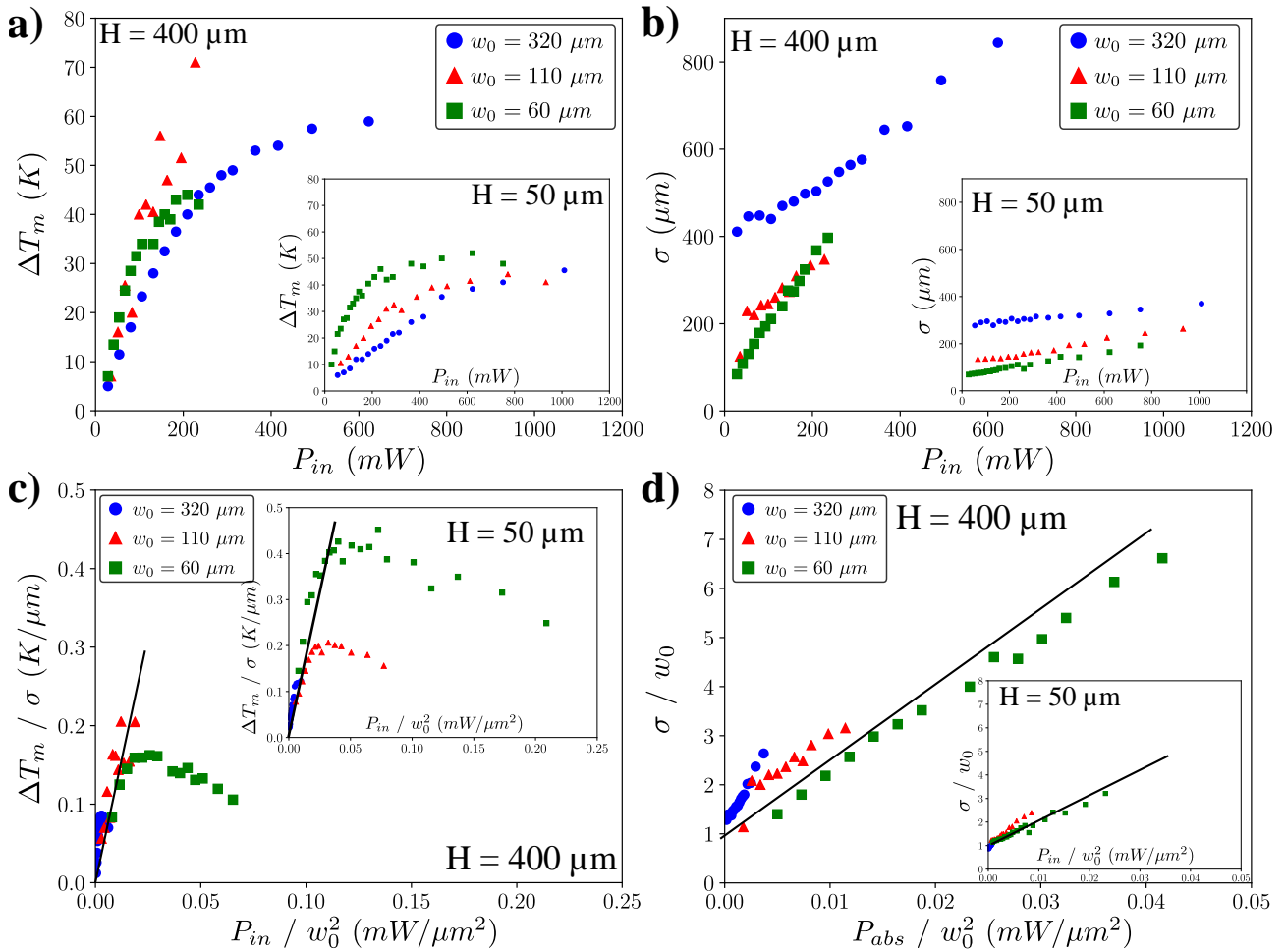
Le comportement de la largeur du champ de température (ou waist thermique  $\sigma$ ) est montré sur la figure 4.13-b. Dans tous les cas, la valeur de  $\sigma$  augmente avec la puissance injectée mais cette augmentation est très faible pour les faibles épaisseurs. La largeur du champ de température diminue avec le waist à faible puissance (insert), tandis que la pente avec la puissance est plus grande à petit waist indiquant que des écoulements plus intenses apparaissent avec une intensité laser plus grande.

Ainsi la valeur du waist influe sur le comportement des paramètres de la lorentzienne. Une représentation plus intéressante de ces comportements est proposée sur la figure 4.13 où nous traçons le gradient de température ainsi que le rapport entre le "waist thermique"  $\sigma$  et le waist optique  $w_0$  en fonction de l'intensité laser incidente et absorbée respectivement  $I = P / w_0^2$  (à un facteur  $2/\pi$  près). Pour de fortes épaisseurs, le gradient de température garde le même comportement que précédemment (augmentation linéaire à faible puissance). Les trois courbes semblent s'ajuster sur une même courbe maîtresse comme le montre la figure 4.13-c. En revanche, le gradient continue de dépendre du waist laser pour les faibles épaisseurs.

Enfin, le rapport entre le waist thermique  $\sigma$  et le waist optique  $w_0$  semble suivre une courbe maîtresse pour les trois waist étudiés lorsque l'on trace les données avec l'intensité laser absorbée. Une relation linéaire semble décrire les points expérimentaux comme le montre la figure 4.13-d. Cette relation conserve la même pente pour les faibles épaisseurs.

#### 4. Effet de l'épaisseur de l'échantillon

L'expérience précédente a été répétée pour plusieurs épaisseurs. L'effet de celle-ci sur l'amplitude de température  $\Delta T_m$  est proposée sur la figure 4.14-a où nous avons représenté les données en fonction de la puissance absorbée. Dans tous les cas, l'amplitude de température augmente linéairement, à faible puissance, en fonction de la puissance absorbée  $P_{abs} = P_{in}(1 - \exp(-\beta H))$ .

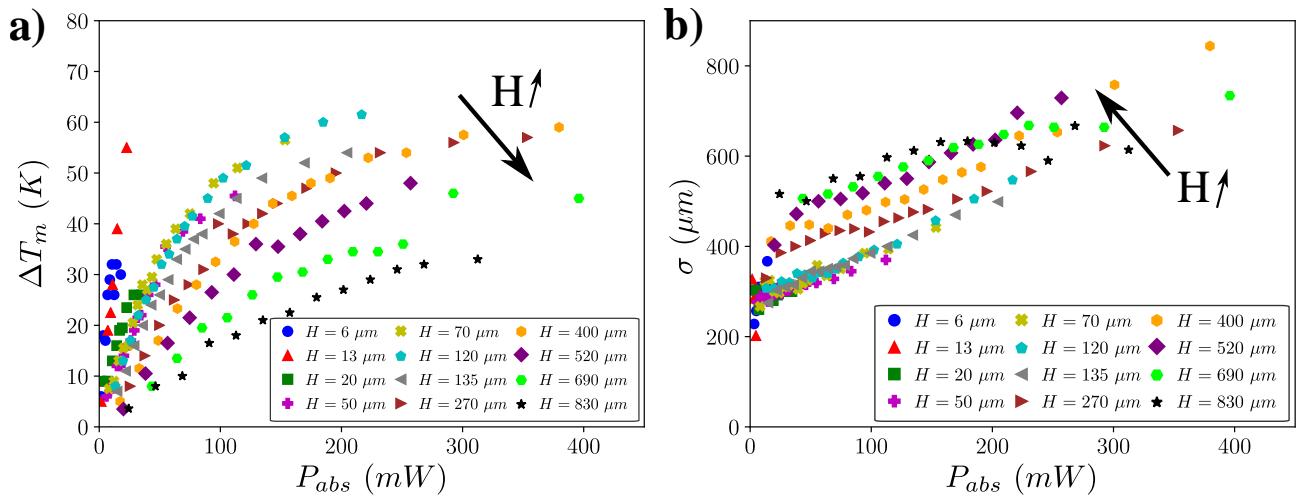


**Figure 4.13** – **a)** Évolution de l’amplitude de la lorentzienne de température en fonction de la puissance injectée pour un échantillon de taille  $H = 400 \mu\text{m} > w_0$  pour plusieurs waists. ( $H = 50 \mu\text{m} < w_0$  en insert). **b)** Évolution de la largeur de la lorentzienne de température en fonction de la puissance injectée pour les mêmes échantillons qu’en a). **c)** Évolution du gradient de température en fonction de l’intensité lumineuse. Les lignes noires sont là pour guider le lecteur. **d)** Évolution de la largeur renormalisée de la lorentzienne de température en fonction de l’intensité laser absorbée pour les mêmes échantillons qu’en a).

Cette pente diminue lorsque l’épaisseur augmente.

La largeur  $\sigma$  du champ de température subit aussi fortement l’influence de l’épaisseur de l’échantillon comme le montre la figure 4.14-b. À faible épaisseur, le waist thermique  $\sigma$  reste proche de la valeur de  $w_0$  et ne varie pratiquement pas avec la puissance laser. Lorsque l’épaisseur augmente au delà de  $w_0$ , la valeur du waist thermique augmente avec la puissance absorbée. La largeur de la distribution de température augmente significativement à forte puissance et forte épaisseur à cause des effets convectifs.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que dans le cas d’un échantillon confiné entre deux lames de verre, l’élévation de température produite par absorption est décrite par une lorentzienne au même titre que celui à la surface d’une goutte qui s’évapore. L’amplitude de la distribution de température  $\Delta T_m$  augmente, à faible puissance, proportionnellement à la puissance du laser, tandis que la largeur de la distribution  $\sigma$  reste quasi-constante. À forte puissance, les tendances



**Figure 4.14** – **a)** Évolution de l'amplitude de la lorentzienne de température en fonction de la puissance absorbée, pour une taille  $w_0 = 320 \mu m$ , et pour plusieurs épaisseurs. **b)** Évolution de la largeur de la lorentzienne de température en fonction de la puissance injectée pour les mêmes échantillons qu'en a).

s'inversent :  $\Delta T_m$  sature et  $\sigma$  augmente. Ces variations dépendent du rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et le waist laser :  $H/w_0$  délimitant deux régimes bien distincts. L'étude en fonction de l'intensité laser ( $I = 2P_{in}/\pi w_0^2$ ) permet de regrouper les valeurs du gradient de température  $\Delta T_m/\sigma$  et du rapport  $\sigma/w_0$  lorsque le waist laser varie.

## B. Une première modélisation du champ de température induit par chauffage laser dans une couche d'épaisseur constante sans évaporation

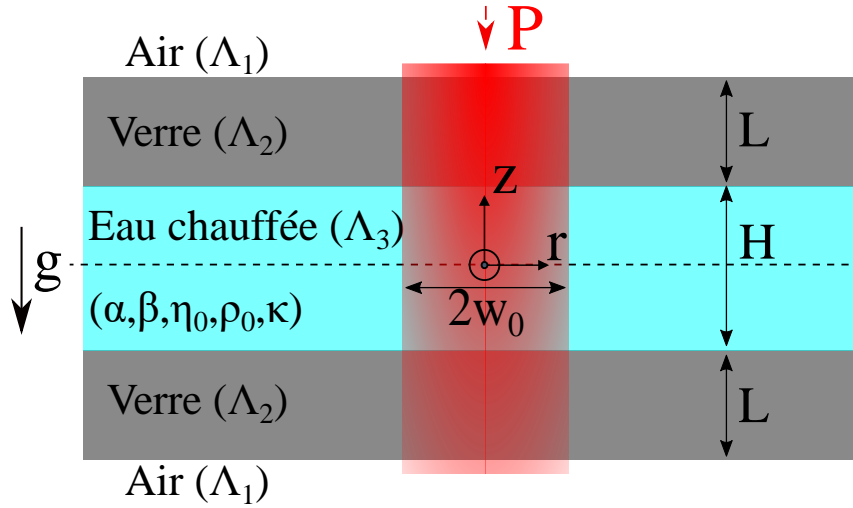
Dans cette sous-section, nous allons présenter une première modélisation simple du champ de température induit par chauffage laser. Cela permettra d'estimer l'élévation et la dimension spatiale du champ de température afin de les comparer aux résultats expérimentaux.

### 1. Hypothèses et calculs d'ordre "0"

Pour déterminer le profil de température engendré par absorption laser, nous avons besoin de résoudre l'équation de la chaleur dans une géométrie particulière qui est illustrée sur la figure 4.15.

Le système est décomposé en 5 couches de répartition symétrique par rapport à l'origine centrée sur la couche d'eau chauffée (3). Cette dernière est prise en sandwich entre des couches de verre (2-4) d'épaisseur  $L = 1 mm$ , puis entre deux couches d'air (1-5) infinies. Le système est décrit en coordonnées cylindriques  $(r, z)$  et est de dimension radiale infinie. On note  $\Lambda_i$  la conductivité thermique de la couche  $i$ , et on considère que la couche du milieu est chauffée par absorption avec un coefficient  $\beta$ , a une masse volumique  $\rho_0$ , une viscosité  $\eta_0$ , une diffusivité thermique  $\kappa = \Lambda/\rho C_p$  et un coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ . Les valeurs utilisées sont présentées dans le tableau 4.1 :





**Figure 4.15** – Schéma de la configuration modélisée. Nous divisons le domaine en 5 couches différentes mais symétriques par rapport au centre de l'échantillon. La dimension horizontale est infinie et le profil du laser est considéré comme cylindrique.

Paramètre / couche	Eau (3)	Verre (2)	Air (1)
$\Lambda$ (W/m/K)	0.6	1.38	0.025
$\alpha$ ( $K^{-1}$ )	$1.77 \cdot 10^{-3}$	x	x
$\beta$ ( $m^{-1}$ )	2354	x	x
$\eta$ (Pa.s)	$1 \cdot 10^{-3}$	x	x
$\rho$ ( $kg \cdot m^{-3}$ )	$1 \cdot 10^3$	x	x
$\kappa$ ( $m^2/s$ )	$1.5 \cdot 10^{-7}$	x	x

**Tableau 4.1** : Paramètres physiques utilisés des couches thermiques étudiées.

Le champ de température engendré par l'absorption du laser est donné par l'équation de la chaleur :

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T = \kappa \nabla^2 T + \frac{\beta \kappa}{\Lambda} I(r, z)} \quad (4.20)$$

où  $\vec{u}$  correspond aux écoulements présents dans la couche liquide, et  $I(r, z)$  est le profil d'intensité laser. Nous allons considérer le champ de température comme stationnaire en régime de transport essentiellement diffusif. En effet, il a été montré que pour des épaisseurs inférieures à  $500 \mu m$  [149], le nombre de Péclet :  $Pe = UH / \kappa$  est négligeable pour les gradients thermiques observés ( $Pe \approx 10^{-1}$  pour  $U = 100 \mu m/s$ ,  $H = 100 \mu m$  et  $\kappa \approx 10^{-7} m^2/s$ ). Ainsi, le terme de gauche est nul dans l'équation (4.20).

L'intensité laser dans le fluide qui absorbe s'écrit :

$$I(r, z) = \frac{2P_{in}}{\pi w^2(z)} e^{-2\frac{r^2}{w^2(z)}} e^{\beta(z-\frac{H}{2})} \quad (4.21)$$

où  $w(z)$  est une fonction de l'altitude (chapitre 2). La distance de Rayleigh de l'onde laser utilisée est donnée par  $z_R = \frac{n\pi w_0^2}{M^2 \lambda_0}$  et correspond à la distance caractéristique sur laquelle le laser peut être considéré comme cylindrique. Typiquement,  $z_R \approx 3 mm$  pour  $n = 1.33$  (indice

optique de l'eau),  $w_0 = 320 \mu m$  le waist typique, et  $\lambda_0 = 1.47 \mu m$  la longueur d'onde du laser. Au mieux, nous avons  $H = 1 mm$ , ainsi le faisceau laser peut être considéré comme cylindrique :  $w(z) \approx w_0$ . L'équation de la chaleur à résoudre dans la couche d'eau (3) est alors :

$$\nabla^2 T_3 = -\frac{2\beta P_{in}}{\pi\Lambda_3 w_0^2} e^{-2\frac{r^2}{w_0^2} + \beta(z - \frac{H}{2})} \quad (4.22)$$

et en parallèle dans les autres couches :

$$\nabla^2 T_{1,2,4,5} = 0 \quad (4.23)$$

Ce système a pour conditions aux limites la continuité des températures et des flux de température :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1(z = L + H/2) = T_2(z = L + H/2) \quad (4.24a) \\ T_2(z = H/2) = T_3(z = H/2) \quad (4.24b) \\ T_3(z = -H/2) = T_4(z = -H/2) \quad (4.24c) \\ T_4(z = -L - H/2) = T_5(z = -L - H/2) \quad (4.24d) \\ \Lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z}(z = L + H/2) = \Lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}(z = L + H/2) \quad (4.24e) \\ \Lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}(z = H/2) = \Lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial z}(z = H/2) \quad (4.24f) \\ \Lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial z}(z = -H/2) = \Lambda_2 \frac{\partial T_4}{\partial z}(z = -H/2) \quad (4.24g) \\ \Lambda_2 \frac{\partial T_4}{\partial z}(z = -L - H/2) = \Lambda_1 \frac{\partial T_5}{\partial z}(z = -L - H/2) \quad (4.24h) \end{array} \right.$$

La résolution de l'équation (4.22) est complexe dans l'espace réel. Elle est néanmoins plus facile dans l'espace de Hankel. La transformée de Hankel est définie comme :

$$T(r) = \int_0^\infty T_k J_0(kr) k dk \quad (4.25)$$

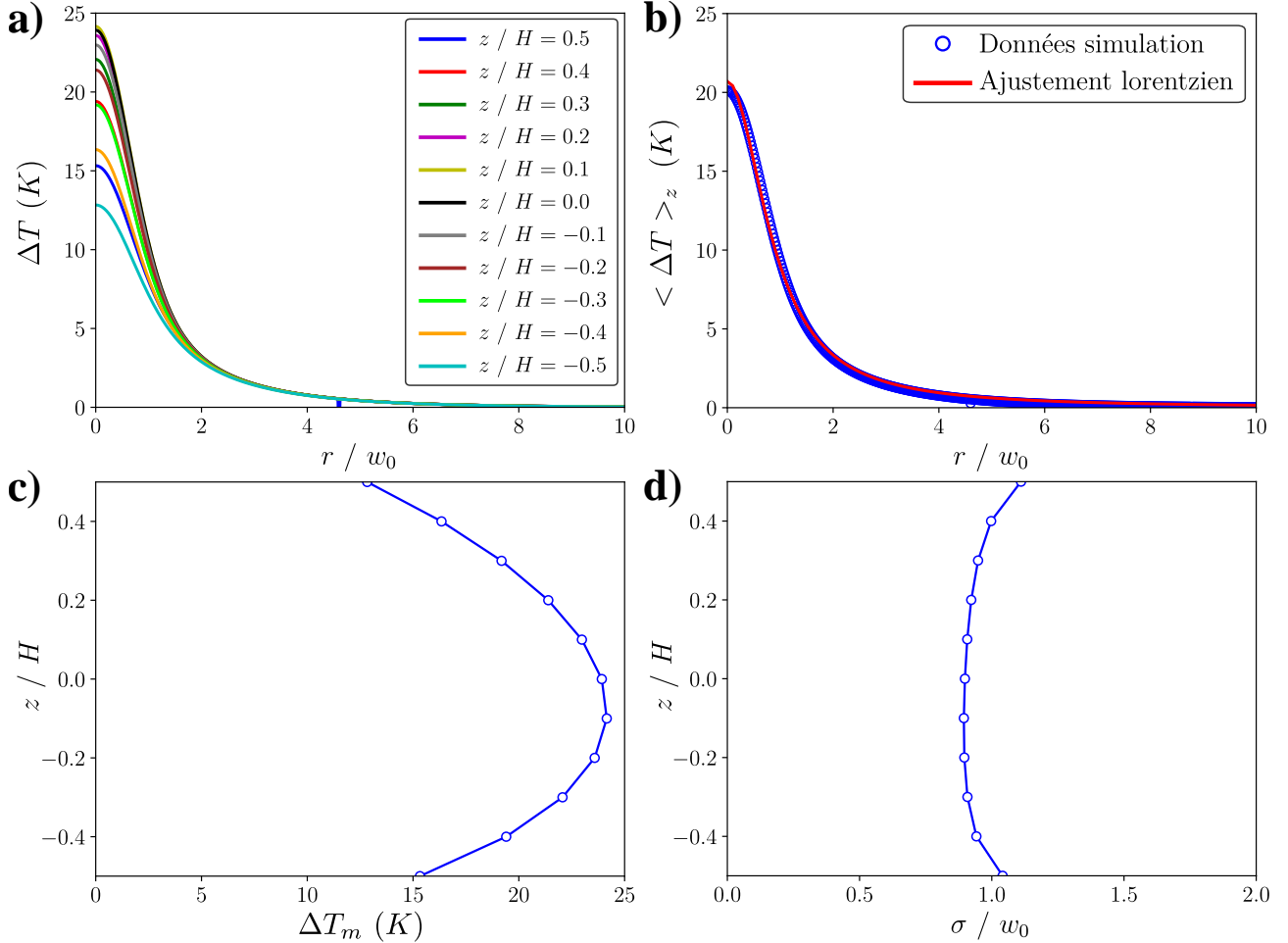
avec  $J_0$  la fonction de Bessel d'ordre 0. Les propriétés des fonctions de Bessel permettent, à l'aide de la transformation de Hankel, de modifier l'équation (4.22) en une forme simplifiée suivant  $r \leftrightarrow k$  :

$$\frac{\partial^2 T_{k,3}}{\partial z^2} - k^2 T_{k,3} = -\frac{\beta}{\Lambda_3} I_k \quad (4.26)$$

avec  $I_k$  la transformée de Hankel de l'intensité laser. Les solutions de l'équation 4.26 et des équations 4.23 transformées sont alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{k,1} = B_1 e^{-kz} \quad (4.27a) \\ T_{k,2} = A_2 e^{kz} + B_2 e^{-kz} \quad (4.27b) \\ T_{k,3} = A_3 e^{kz} + B_3 e^{-kz} + \frac{\beta P_{in}}{2\pi\Lambda_3(k^2 - \beta^2)} e^{-\frac{w_0^2 k^2}{8} + \beta(z - \frac{H}{2})} \quad (4.27c) \\ T_{k,4} = A_4 e^{kz} + B_4 e^{-kz} \quad (4.27d) \\ T_{k,5} = A_5 e^{kz} \quad (4.27e) \end{array} \right.$$

Ainsi, en transformant les équations (4.27), en y injectant les équations (4.24), il est possible de trouver les coefficient  $A_i$  et  $B_i$  et d'effectuer la transformation inverse de Hankel (équation(4.25)) pour en déduire l'expression du champ de température.



**Figure 4.16** – Simulation du champ de température suivant le modèle présenté ci-dessus. Les paramètres choisis sont :  $P_{in} = 100$  mW,  $w_0 = 320$   $\mu$ m et  $H = 300$   $\mu$ m pour le cas de l'eau confinée entre deux lames de verre (figure 4.15). **a)** Amplitude de température en fonction de la distance par rapport au centre pour plusieurs altitudes. **b)** Température moyennée sur l'épaisseur. Un ajustement lorentzien décrit les points obtenus. Ici  $\Delta T_m = (20.7 \pm 0.1)$  K et  $\sigma = (0.878 \pm 0.003) w_0$ . **c)** Amplitude et **d)** la largeur renormalisée de la lorentzienne de température en fonction de l'altitude dans la couche chauffée.

La résolution analytique de ce système est complexe. Nous avons donc utilisé l'outil numérique pour estimer ces intégrales. Un exemple de simulation numérique de ce modèle est présenté sur la figure 4.16. À cause de la décroissance de l'intensité du faisceau le long de l'axe  $Z$  et à cause des conditions aux limites, le profil de température dépend de l'altitude dans la couche chauffée comme le montre la figure 4.16-a. L'amplitude de température est maximale au centre de l'échantillon puis minimale (figure 4.16-c) au niveau des lames de verre à cause de la diffusion. En parallèle, la largeur du champ de température est plus petite au centre, tandis que ce dernier s'étale au niveau des lames de verre (figure 4.16-d) qui ont une conductivité plus

grande que l'eau.

Le champ de température mesuré expérimentalement correspond au champ moyenné sur l'épaisseur :  $\langle \Delta T \rangle_z$ . Dans le cas de la simulation, nous avons calculé  $\langle \Delta T \rangle_z$  et montré sur la figure 4.16-b où un ajustement lorentzien décrit correctement la courbe de simulation. Il apparaît que la fonction lorentzienne, qui est une fonction analytique, est bien en accord avec les données alors même qu'elle n'apparaît pas explicitement dans les équations. Ce résultat numérique important justifie les modèles lorentziens utilisés dans plusieurs publications [149, 150, 188, 189] Dans la suite, nous allons comparer ces paramètres  $\Delta T_m$  et  $\sigma$  obtenus par simulation aux données expérimentales.

## 2. Étude numérique de l'amplitude et de la largeur du champ de température

Les variations de l'amplitude et de la largeur de température avec le waist sont présentées sur les figures 4.17-a et 4.17-b en échelle logarithmique pour les données numériques. Le coefficient thermique  $a = \Delta T_m / P_{in}$  augmente linéairement avec l'épaisseur lorsque  $H < w_0$ , et reste constant au delà. La largeur du champ de température renormalisée par l'épaisseur de l'échantillon augmente linéairement avec le waist laser (comme on observe une décroissance linéaire en échelle logarithmique par rapport à  $H/w_0$ ). De la même manière, la largeur du champ de température reste constante à forte épaisseur. Ces comportements observés numériquement sont résumés dans le tableau 4.2. Néanmoins, cette première étude numérique mérite d'être plus approfondie afin de confirmer les tendances observées.

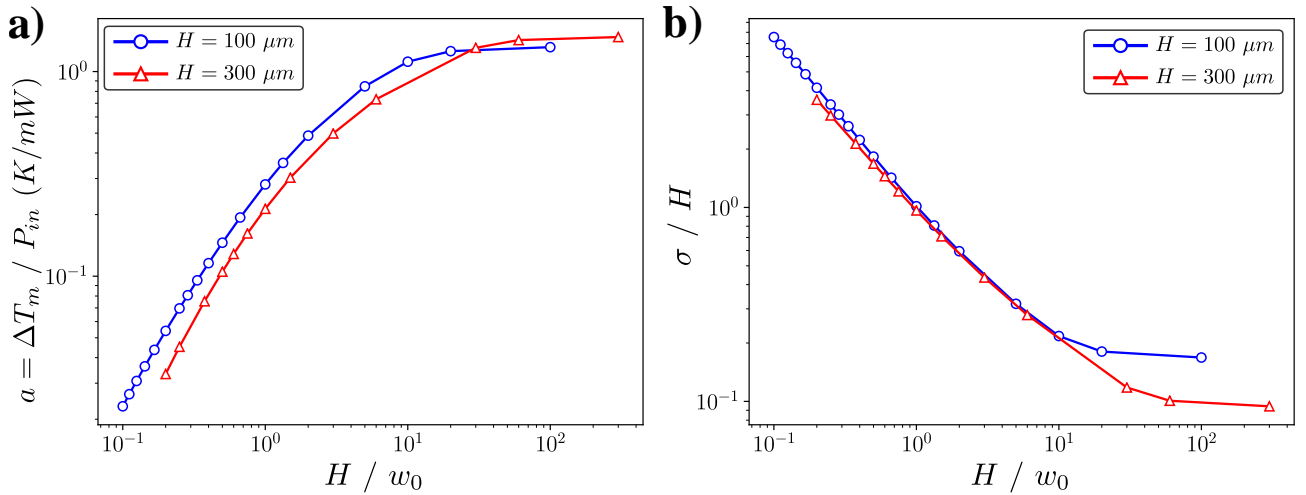
Paramètre / Rapport d'aspect	Cas : $H \ll w_0$	Cas : $w_0 \ll H$
$a = \Delta T_m / P_{in}$	$\sim H / w_0$	$\sim \text{constante}$
$\sigma / H$	$\sim w_0 / H$	$\sim \text{constante}(H)$
$\rightarrow \Delta T_m$	$\sim P_{in}H / w_0$	$\sim P_{in}$
$\rightarrow \sigma$	$\sim w_0$	$\sim H f(H)$

**Tableau 4.2 :** Étude paramétrique (numérique) de la pente de température  $\Delta T_m / P_{in}$  et de la largeur  $\sigma$  du champ de température par rapport aux dimensions du laser  $w_0$  et de l'échantillon  $H$ .

## C. Comparaison modèle - expériences

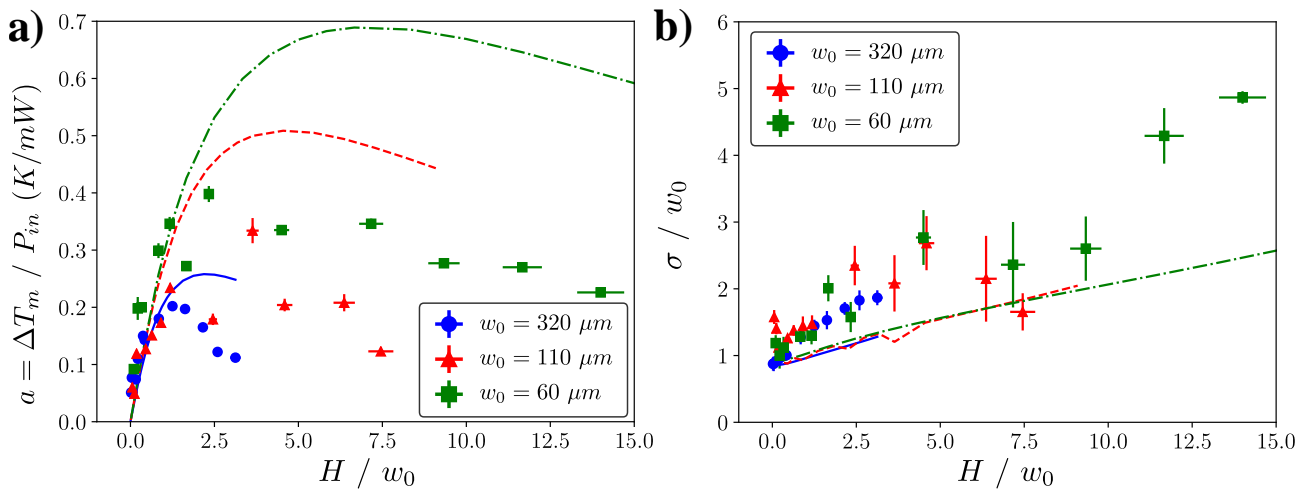
La simulation précédente a été répétée pour plusieurs waists et épaisseurs numériques. Les pentes obtenues des courbes  $\Delta T_m = f(P_{inj})$  sont comparées aux données expérimentales sur la figure 4.18-a pour plusieurs épaisseurs, tandis que le rapport entre le waist thermique et le waist optique est présenté sur la figure 4.18-b.

Comme expliqué plus haut, le coefficient thermique  $a = \Delta T_m / P_{in}$  augmente à faible épaisseur puis subit une décroissance à partir du moment où l'épaisseur de l'échantillon excède le waist optique imposé comme le montre la figure 4.18-a. À faible épaisseur, la pente  $a$  suit une courbe maîtresse dans tous les cas de waist optique. En revanche, la pente  $a$  est plus grande à forte épaisseur lorsque le waist diminue. Les résultats donnés par le modèle numérique sont



**Figure 4.17** – Étude paramétrique. Évolution de **a)** la pente de température et **b)** la largeur du champ de température en fonction du waist pour deux épaisseurs données par le modèle.

tracés en pointillés. À faible épaisseur, l'ensemble des résultats se regroupent sur une courbe maîtresse, tandis que le coefficient thermique  $a$  est sur-estimé par le modèle à forte épaisseur. Pour la largeur de température, et comme énoncé précédemment, les courbes se superposent lorsque l'on renormalise les données par le waist optique (voir figure 4.18-b). Comme prévu, le waist thermique augmente avec l'épaisseur de l'échantillon et est égal au waist optique lorsque l'épaisseur est faible. Dans le cas, le modèle sous-estime sa valeur. Nous en concluons que le modèle proposé permet de décrire correctement l'élévation de température à faible épaisseur.



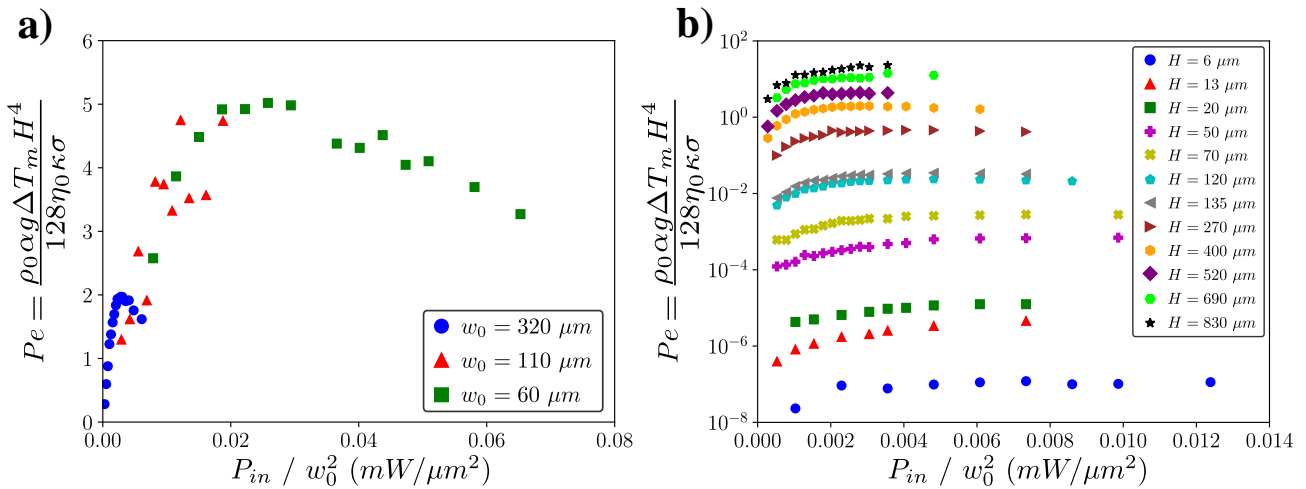
**Figure 4.18** – **a)** Comparaison des pentes (symboles) obtenues dans les graphiques de la figure 4.12-a en fonction du rapport épaisseur de l'échantillon sur la taille du laser par rapport au modèle (traits). **b)** Même graphique que a) pour la largeur renormalisée du champ de température moyennée à faible puissance (figure 4.12-b).

Une hypothèse qui pourrait décrire les ruptures de linéarité à forte puissance et forte épaisseur concerne l'apparition d'écoulements modifiant le régime de transport thermique. Pour vérifier si cette hypothèse était correcte, le nombre de Péclet définit comme le rapport entre les effets advectifs et les effet diffusifs :  $Pe = UH / \kappa$  est évalué. L'ordre de grandeur de la

vitesse caractéristique des écoulements induits par un effet thermogravitaire a été donné dans le chapitre précédent et conduit à :

$$Pe \sim \frac{\rho_0 \alpha g \Delta T_m H^4}{128 \eta_0 \sigma} \quad (4.28)$$

Ce dernier paramètre a été tracé en fonction de l'intensité laser pour plusieurs waists à  $H = 400 \mu m$  sur la figure 4.19-a. Comme prévu, le nombre de Péclet augmente avec l'intensité laser et est bien plus grand lorsque le waist laser est plus petit. Ce nombre de Péclet est tracé sur la figure 4.19-b pour un waist  $w_0 = 320 \mu m$  comparant plusieurs épaisseurs. Lorsque l'épaisseur dépasse les  $H = 300 \mu m$ , le nombre de Péclet dépasse l'unité et les effets advectifs deviennent non négligeables ce qui explique la surestimation du champ de température en figure 4.18-a. Ainsi, même pour de faibles puissances, les effets advectifs dispersant le champ de température se manifestent pour les fortes épaisseurs, expliquant la sous-estimation de la largeur du champ de température comme illustré sur la figure 4.18-b. Ces observations illustrent l'apparition de non-linéarités à forte puissance/épaisseur et permettraient de comprendre la diminution de l'amplitude de température et son étalement.



**Figure 4.19 – a)** Nombre de Péclet estimé en fonction de l'intensité laser pour des échantillons d'épaisseur  $H = 400 \mu m$ . **b)** Évolution du nombre de Péclet avec l'intensité laser pour plusieurs épaisseurs pour un waist  $w_0 = 320 \mu m$ .

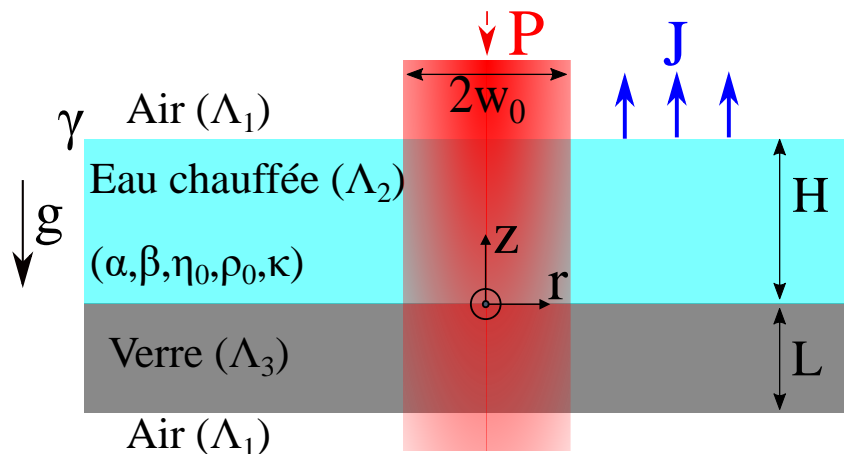
**Conclusion partielle :** Nous avons vu qu'un modèle diffusif de transport de température permet de décrire correctement les résultats expérimentaux dans la limite des faibles puissances et épaisseurs d'échantillon. Au-delà, des effets de transport par advection apparaissent. Un premier modèle préliminaire est proposé en annexe C permettant de prendre en compte l'effet d'advection en tant que correction dans le transport de la chaleur. Dans la suite de ce chapitre, nous allons proposer un modèle décrivant le chauffage d'une couche qui s'évapore afin de se rapprocher du cas des gouttes.

## D. Sur les pas d'un modèle pour les gouttes qui s'évaporent

Suite à cette première modélisation pour le cas d'un échantillon confiné, il est possible d'étendre le modèle au cas d'une couche de fluide non confinée sans évaporation. La subtilité associée à l'évaporation est que ce phénomène entraîne le refroidissement de l'interface. Ce refroidissement est une conséquence de la chaleur latente de vaporisation. Ce phénomène a été observé pour le cas où le substrat chauffe la goutte [180, 246]. Dans le cas où le liquide est très volatile, ce refroidissement s'observe même sans modification extérieure de la température [163, 167, 213, 272]. Ce phénomène s'observe moins facilement pour des gouttes d'eau car il dépend aussi des propriétés thermiques du substrat qui sont cruciales dans le cas de l'eau [190]. En général, pour les tailles et substrats de gouttes étudiées ici, le refroidissement à l'interface est d'environ  $1\text{ K}$  [173], valeur qui semble négligeable face à ce que le chauffage laser impose. Depuis ces études ont conduit à de nombreuses modélisations du transport d'énergie à l'interface [183, 253, 273–277].

### 1. Position du problème et simplifications

Une première modélisation simple consiste à reprendre le schéma de la figure 4.15 et d'en modifier le nombre de couches comme montré sur la figure 4.20, afin de s'affranchir de la géométrie compliquée de la goutte. L'épaisseur de la couche chauffée est donc considérée comme constante. Pour simplifier l'étude, nous considérons que l'advection est négligeable face à la diffusion.



**Figure 4.20** – Schéma réadapté de la figure 4.15 pour le cas assymétrique d'une interface libre qui s'évapore.

Ainsi, en reprenant le raisonnement réalisé dans la section II-B où l'on cherche une solution simple sans prise en compte des écoulements, nous obtenons des champs de température de la

forme :

$$\begin{cases} T_{k,1} = B_1 e^{-kz} & (4.29a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{k,2} = A_2 e^{kz} + B_2 e^{-kz} + \frac{\beta P_{in}}{2\pi\Lambda_3(k^2 - \beta^2)} e^{-\frac{w_0^2 k^2}{8} + \beta(z - \frac{H}{2})} & (4.29b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{k,3} = A_3 e^{kz} + B_3 e^{-kz} & (4.29c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{k,4} = A_4 e^{kz} & (4.29d) \end{cases}$$

qui satisfont le jeu de conditions aux limites :

$$\begin{cases} T_1(z = H) = T_2(z = H) & (4.30a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_2(z = 0) = T_3(z = 0) & (4.30b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_3(z = -L) = T_4(z = -L) & (4.30c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}(z = H) = \Lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z}(z = H) - JL_{vap} + h_N(T_1(z = H) - T_{amb}) & (4.30d) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}(z = 0) = \Lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial z}(z = 0) & (4.30e) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial z}(z = -L) = \Lambda_1 \frac{\partial T_4}{\partial z}(z = -L) + h_N(T_4(z = -L) - T_{amb}) & (4.30f) \end{cases}$$

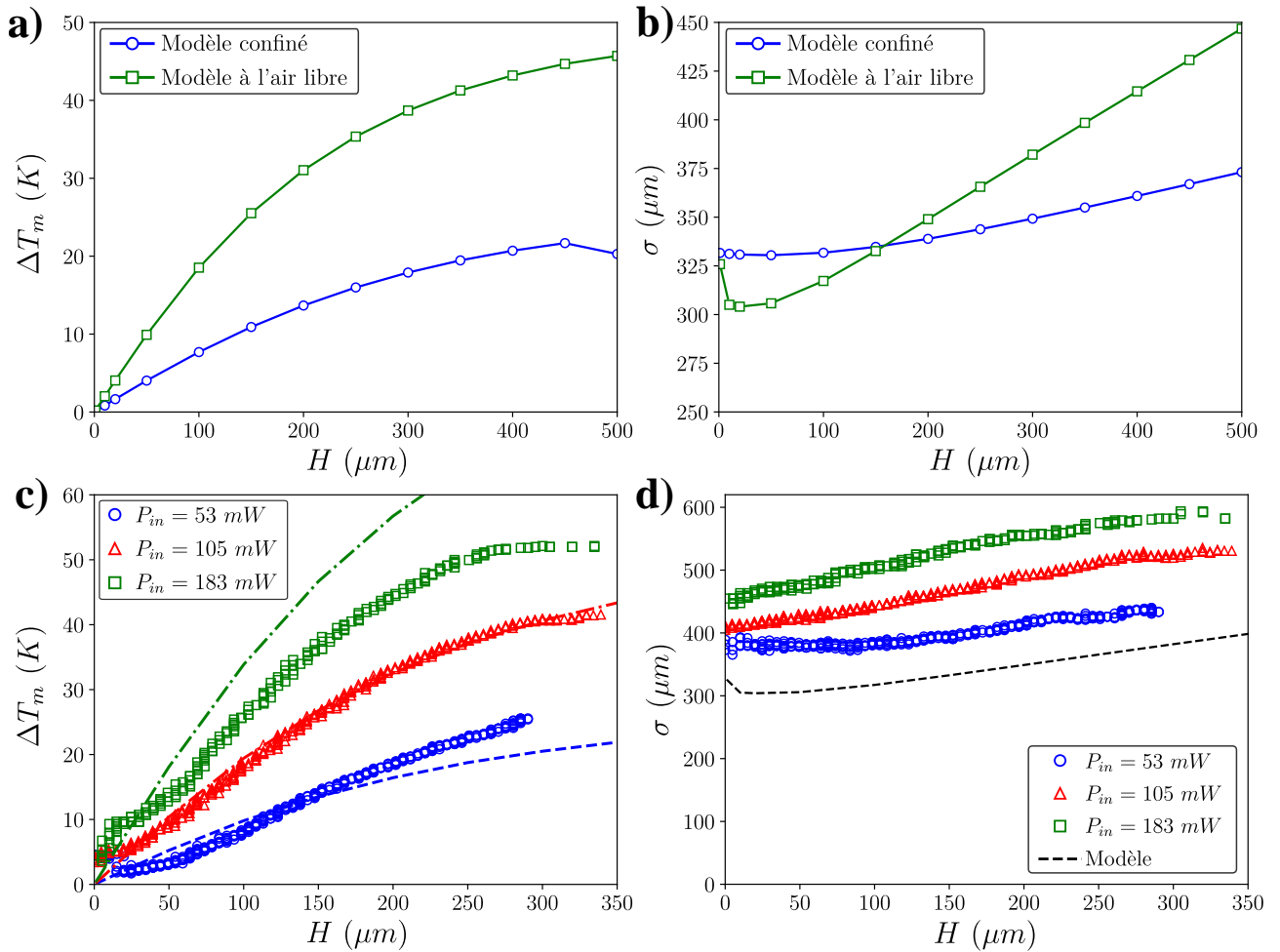
où  $J$  est le taux d'évaporation et  $L_{vap}$  la chaleur latente massique de vaporisation et  $h_N$  le coefficient de Newton traduisant le transport conducto-convectif à l'interface. Nous avons vu que dans le cas de l'eau, le taux d'évaporation au centre d'une goutte (associée à la géométrie plane ici) est faible face aux effets thermiques imposés par le laser. Nous allons donc, dans un premier temps, négliger son effet. En effet, dans le cas de l'eau, la perte thermique engendrée par l'évaporation est de l'ordre de  $\delta T = 1 K$  comme montré dans le chapitre 2. De plus, nous avons vu dans la section précédente que le phénomène de convection dans l'atmosphère était négligeable dans le cas des échantillons petites dimensions ( $R < 2 mm$ ). Ainsi, et pour une première modélisation, nous allons négliger ces deux effets dans ce cas (soit  $J = 0$ , et  $h_N = 0$ ). Nous allons par la même occasion considérer la dimension transverse de la couche chauffée comme infinie (soit  $r \in [0, \infty]$  et non  $r \in [0, R]$  avec  $R$  le rayon de la goutte).

## 2. Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux

Les résultats obtenus par le modèle présenté précédemment (purement diffusif) sont présentés sur la figure 4.21 pour une puissance injectée  $P_{in} = 100 mW$  et un waist  $w_0 = 320 \mu m$ . Sur ces figures, sont comparés le modèle de la section II-B (ronds bleus) d'un fluide confiné entre deux lames et le modèle de la section II-E (carrés verts). Les comportements de l'amplitude et de la largeur de température augmentent comme prévu avec l'épaisseur de la couche d'eau. La température du cas "non confiné" est plus grande que celle du cas "confiné" puisque les pertes thermiques sont plus faibles à travers l'air par rapport au verre (de conductivité thermique plus grande). Dans le cas du waist thermique, nous conservons le même ordre de grandeur.

La comparaison des simulations aux expériences des gouttes (données de la figure 4.2) qui s'évaporent est présentée sur la figure 4.21-c. Une bonne correspondance entre les points expérimentaux et le modèle est obtenue pour les faibles puissances. La prise en compte de la thermalisation par le substrat aux bords de la goutte, le refroidissement par évaporation sont





**Figure 4.21** – Comparaison entre le modèle couche "confinée" et le modèle couche "à l'air libre" pour une puissance injectée  $P_{in} = 100$  mW et un waist  $w_0 = 320$   $\mu\text{m}$ . **a)** Amplitude du champ de température et **b)** largeur du champ de température. **c)** Amplitude et **d)** largeur du champ de température en fonction de l'épaisseur : comparaison du modèle "à l'air libre" (pointillés) aux données expérimentales (gouttes avec  $V = 1$   $\mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320$   $\mu\text{m}$ ).

à prendre en compte pour avoir une meilleure précision quant à la prédiction théorique. Néanmoins, il manque un mécanisme à prendre en compte dans le modèle pour décrire les résultats expérimentaux concernant les gouttes qui s'évaporent où la taille du champ de température est encore sous-estimée comme le montre la figure 4.21-d.

## Conclusion du chapitre

Nous avons vu qu'il était possible de modéliser le taux d'évaporation dans le cas des gouttes étudiées dans cette thèse, avec un modèle purement diffusif de transport de matière. L'implémentation semi-empirique du champ de température dans ce modèle a permis notamment de prédire la forme de la dynamique d'évaporation, ainsi qu'une de ses grandeurs caractéristique globale : le temps d'évaporation. Pour aller plus loin, nous avons commencé à modéliser le champ de température induit par absorption laser dans un cas simple : une couche plane confinée. Nous avons vu que le modèle proposé était adéquat pour les cas de faibles puissances et épaisseurs. Au-delà, le modèle néglige les effets non-linéaires d'advection (voir annexe C). Une proposition de modèle prenant en compte ce dernier phénomène a été faite mais non testée à cause de la complexité de son implémentation numérique. Enfin, une ré-adaptation du modèle a été proposée pour le cas des échantillons qui s'évaporent. Bien que les modèles proposés ne décrivent pas totalement tous les régimes observés, ils constituent néanmoins une bonne base pour entamer une étude numérique complète.

# Chapitre 5

## Optimisation des dépôts : ajout de l'effet Marangoni solutal

---

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'il était possible de concentrer des particules dans une zone de taille contrôlable lors de l'évaporation de gouttes chauffées par absorption locale<sup>1</sup> d'un laser infrarouge. Le processus de chauffage permet de piéger les particules dans des écoulements, tandis que le processus d'évaporation permet de déposer ces particules sur un substrat. La littérature a montré maintes fois que la forme du dépôt (anneau de particules ou dépôt uniforme) dépendait de la concentration initiale en particules [248] (anneaux de plus en plus larges), ou de la dimension des particules [78, 81, 82, 278] (dépôts plus homogènes). D'autres recherches ont montré que la vitesse d'agrégation des particules, en général liée à la vitesse d'évaporation via l'angle de contact et le taux d'humidité [223, 279], était un paramètre important pour sélectionner un arrangement microscopique cubique ou hexagonal [25, 27, 33]. Une méthode intéressante pour contrôler cette vitesse caractéristique a été de contrôler la recondensation du solvant [280] en le mettant en contact avec sa propre vapeur saturée sur un certain temps d'exposition. Des dépôts davantage "centrés" ont été observés lorsque des mouvements de type "stick-slip"<sup>2</sup> de la ligne de contact étaient exploités [11, 19, 38, 281–283]. Des modèles théoriques ont permis de comprendre et d'anticiper quels étaient les dimensions et localisations caractéristiques des dépôts [194, 269, 284, 285]. Une extension de ces modèles a été proposée pour comprendre l'influence de l'interaction entre particules [87, 286]. En parallèle de ces modélisations, des expériences ont montré que l'interaction DLVO entre particules chargées, modifiable au travers du pH, de la salinité ou éventuellement de la présence de tensioactifs, pouvait aussi avoir des effets sur la forme du dépôt [83, 84, 86, 102, 283, 287]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la forme globale des dépôts obtenus lors des expériences présentées chapitre 3. Nous allons étudier les effets des différentes conditions expérimentales sur la surface et la densité des dépôts. Nous allons voir qu'il est parfois possible de modifier la qualité des dépôts grâce à l'exploitation de l'effet Marangoni solutal ou l'utilisation de solutions plus complexes.

---

1. c'est-à-dire quand  $w_0 < R$ .

2. Décrochage puis ré-accrochage fréquents et réguliers de la ligne de contact.

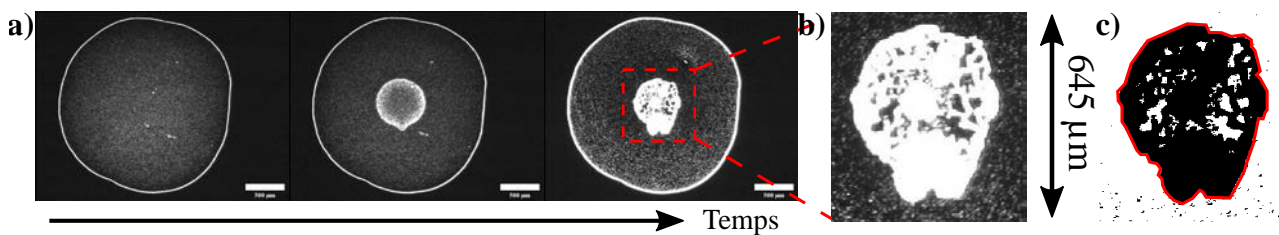
## I. Caractérisation des dépôts

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la taille des écoulements augmente avec la puissance et le waist laser, et que les conditions d'humidité ne modifient pas la taille des écoulements Marangoni engendrés par le chauffage laser. Nous nous attendons donc à ce que la taille des dépôts soit reliée à la taille des écoulements comme le suggère la figure 5.1 ci-dessous. Dans cette section nous allons donc nous intéresser particulièrement à l'ensemble des dépôts obtenus par les expériences présentées dans le chapitre 3. Nous allons dans un premier temps détailler la méthode de caractérisation du dépôt, pour ensuite proposer une estimation théorique de la surconcentration en particules due à l'effet Marangoni thermique et enfin discuter des résultats expérimentaux obtenus.

### A. Méthode et estimation théorique

#### 1. Méthode de l'analyse expérimentale

La détermination du profil de concentration ou d'épaisseur en particules du dépôt n'étant pas possible avec le dispositif expérimental utilisé, nous nous sommes restreints à la détermination de la surface  $S_d$  du dépôt et de la densité  $D_d$  que l'on pourra qualifier de "porosité effective". Un exemple de traitement est proposé sur la figure 5.1 pour la goutte présentée en première figure du chapitre 3 (figure 5.1-a). Le dépôt est analysé sur une image où les particules sont figées et émettent une plus grande intensité lumineuse<sup>3</sup>. Un zoom numérique permet d'isoler la zone centrale du dépôt (figure 5.1-b). L'image est binarisée avec le logiciel ImageJ<sup>4</sup>, puis le contour est détecté manuellement comme le montre la figure 5.1-c. La surface de ce contour est calculée au même titre que son niveau moyen binaire. Ce niveau moyen est un paramètre qui traduit la densité (ou porosité effective) du dépôt associée aux micro-zones sans particules.



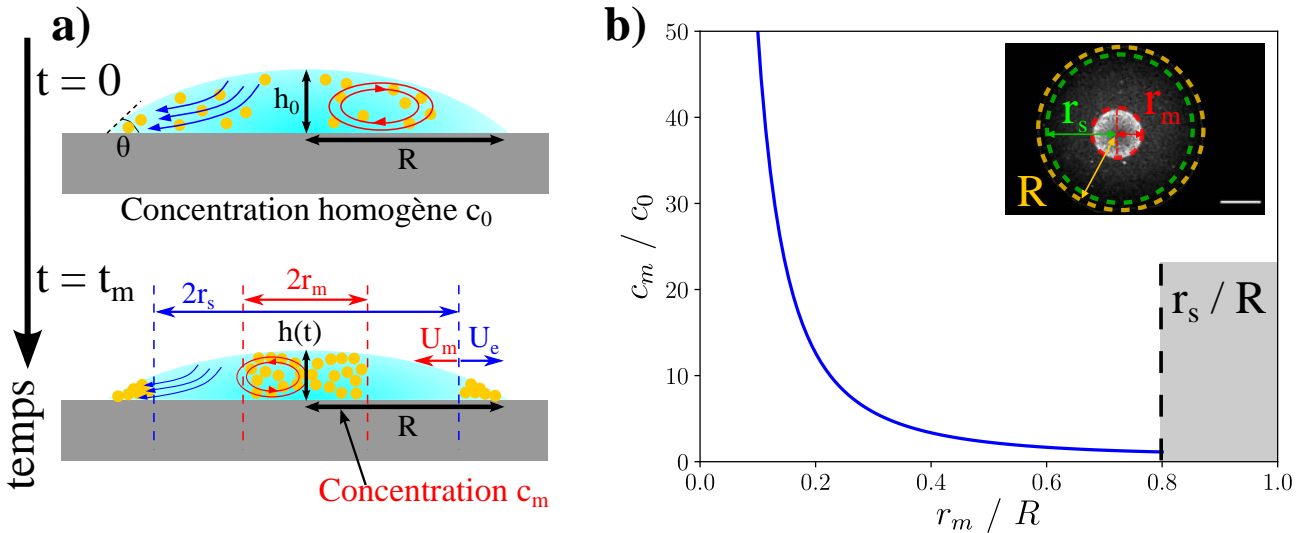
**Figure 5.1** – Méthode d'analyse du dépôt. **a)** Évaporation d'une goutte ( $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $P_{in} = 250 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 220 \mu\text{m}$ ) contenant des particules de diamètre  $D = 1 \mu\text{m}$  et de fraction  $\phi = 0.1 \text{ \%wt}$ . **b)** Zoom sur le dépôt (instant  $t_f$  de la goutte en a). **c)** image en b) binarisée pour obtenir la surface du contour et la porosité du dépôt.

3. Les particules fluorescentes ont un rendement quantique de fluorescence plus grand lorsqu'elles sont à l'air libre que lorsqu'elles sont dans l'eau. Cela permet de définir l'instant  $t_f$  final d'évaporation.

4. La binarisation se fait de la manière suivante : le niveau de gris moyen de la zone d'intérêt est calculé, et les pixels ayant un niveau de gris au dessus (en dessous) se voient attribuer une valeur égale à 1 (0 sinon).

## 2. Estimation théorique de la concentration du dépôt

Avant de présenter et d'interpréter les résultats expérimentaux, nous allons présenter une première estimation de la surconcentration obtenue grâce à l'effet Marangoni thermique engendré par notre laser. Des expressions plus précises et complètes ont été présentées dans la littérature [284,288] dans le cas de l'effet tâche de café. À l'heure actuelle, nous n'avons pas mis en place de méthodes expérimentales pour caractériser proprement les dépôts. Ainsi une réadaptation empirique de ces expressions dans notre cas semble actuellement illusoire. Un schéma explicatif du raisonnement que nous proposons est présenté sur la figure 5.2-a. Les écoulements dus à l'évaporation (de vitesse caractéristique  $U_e$ ) et à l'effet Marangoni thermique (vitesse caractéristique  $U_m$ ) s'établissent à l'instant  $t = 0$  dans une goutte de dimension  $(R, h_0)$ . À l'instant  $t_m$ , les écoulements se sont établis et il en ressort deux distances caractéristiques :  $r_s$  le rayon de stagnation délimitant la compétition  $U_e$  contre  $U_m$  ; et  $r_m$  la zone de piégeage des particules. Toutes les particules qui étaient localisées à une distance  $r < r_s$  se retrouvent à l'instant  $t = t_m$  à une distance  $r \leq r_m$  dans la goutte. La concentration initiale en particules est notée  $c_0$  et est homogène dans la goutte. Nous considérons qu'après le temps  $t = t_m$ , la concentration est homogène dans le dépôt et est égale à  $c_m$  dans la zone de piégeage.



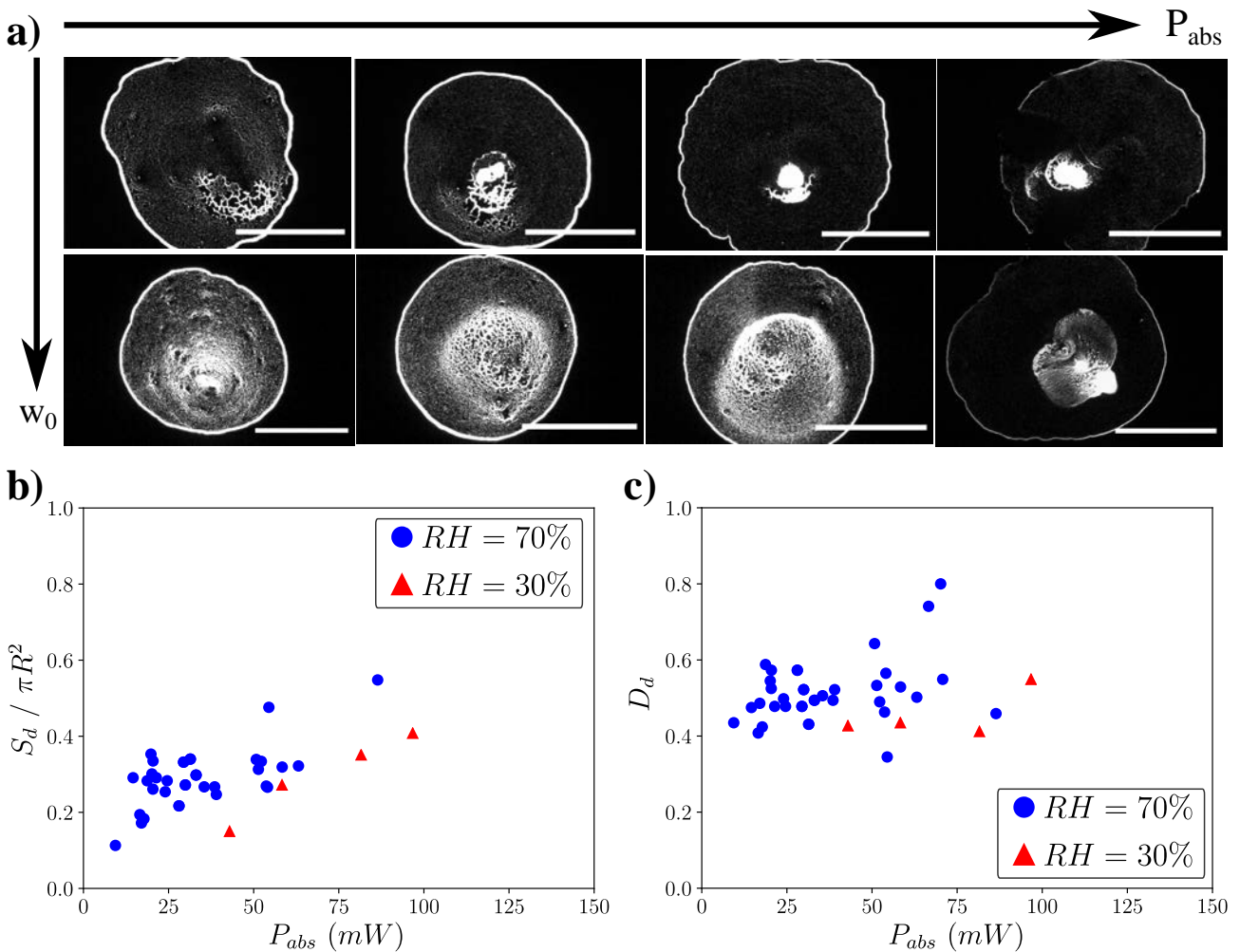
**Figure 5.2** – Estimation de la surconcentration due à l'effet Marangoni. **a)** Schéma explicatif du raisonnement. **b)** Estimation de la surconcentration en fonction de la taille de l'anneau Marangoni pour  $r_s = 0.8 R$ .

Une première estimation très simple consiste à utiliser la conservation du nombre de particules en négligeant l'effet tâche de café. En effet, dans le volume associé à  $r < r_s$ , les particules se retrouvent très rapidement après dans un volume associé à  $r < r_m$ . Ainsi, le nombre de particules dans la zone d'étude satisfait  $N = c_0 h_0 \pi r_s^2 = c_m h_0 \pi r_m^2$ . Ici, l'augmentation de la concentration devrait varier comme  $\frac{c_m}{c_0} \sim \left(\frac{r_s}{r_m}\right)^2$  montrant que la compétition entre l'effet Marangoni et l'évaporation (à travers  $r_s$ ) ainsi que la taille des écoulements ( $r_m$ ) constituent des paramètres clés contrôlant le dépôt. Une expression plus précise est détaillée en annexe D dont le tracé est présenté sur la figure 5.2-b. Pour  $r_s = 0.8 R$ , il est possible de multiplier par 10 la concentration en soluté si  $r_m \approx 0.2 R$ . Nous allons par la suite discuter des résultats expérimentaux.

## B. Résultats expérimentaux

### 1. Influence du taux d'humidité et de la puissance laser

L'étude de la surface et de la densité des dépôts obtenus a été répétée pour plusieurs conditions expérimentales différentes. Un exemple de l'influence de la puissance absorbée est proposé sur la figure 5.3-a. L'effet de puissance absorbée dans la goutte sur la surface et la densité des dépôts obtenus sont proposés sur les figures 5.3-b-c pour deux taux d'humidité. La surface du dépôt, ici renormalisée par la surface de la base de la goutte, semble légèrement augmenter avec la puissance absorbée, mais se disperse à forte puissance comme c'est le cas pour la taille des rouleaux Marangoni (*c.f.* chapitre 3). De manière presque contradictoire, la densité du dépôt (figure 5.3-c) semble rester constante, même si une faible augmentation semble exister à forte puissance. Ce point traduit l'augmentation de l'intensité des écoulements Marangoni.



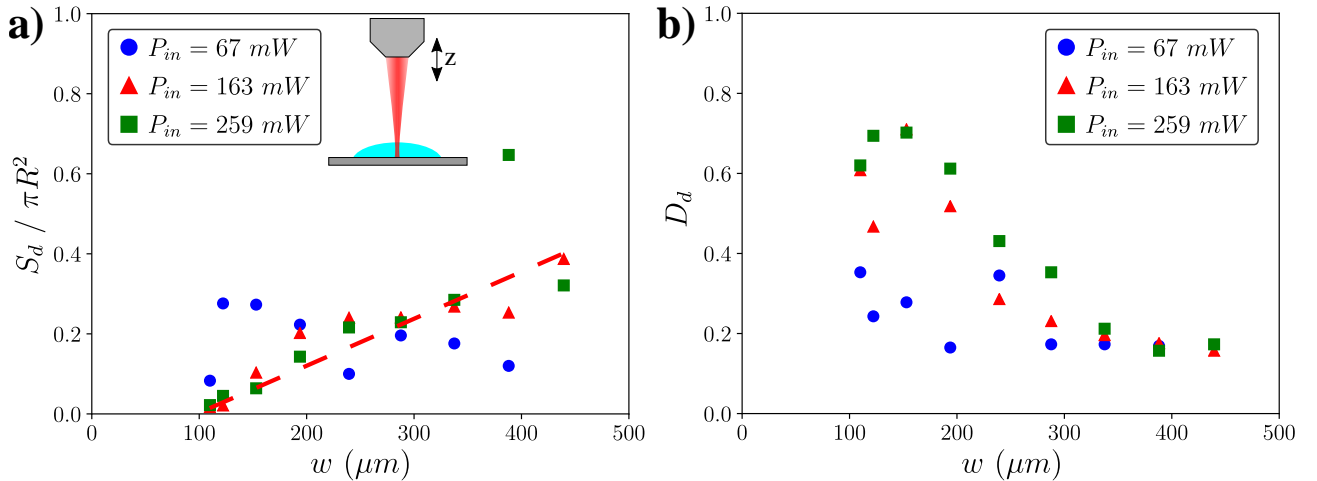
**Figure 5.3** – **a)** Images comparant les dépôts obtenus pour plusieurs puissances absorbées et plusieurs waists laser. Les gouttes présentées ont un volume initial  $V = 0.1 \mu\text{L}$  et s'évaporent dans une atmosphère d'humidité  $RH = (55 \pm 5)\%$ . Toutes les barres d'échelle valent  $500 \mu\text{m}$ . Évolution de **b)** la surface du dépôt renormalisée et **c)** la densité du dépôt en fonction de la puissance absorbée initiale pour deux taux d'humidité et des conditions  $V = 0.1 \mu\text{L}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ .

L'humidité a aussi un rôle dans le processus. En effet, il a été montré que dans le cas "sans laser" [76, 223], l'humidité influence la vitesse d'évaporation ainsi que la vitesse de récession de

la ligne de contact, amenant à des dépôts plus homogènes à faible taux d'humidité. Dans notre cas, il faut une plus forte puissance pour obtenir une surface ou une densité de dépôt équivalente lorsque le taux d'humidité diminue, conformément aux observations de la littérature.

## 2. Influence de la taille du faisceau laser

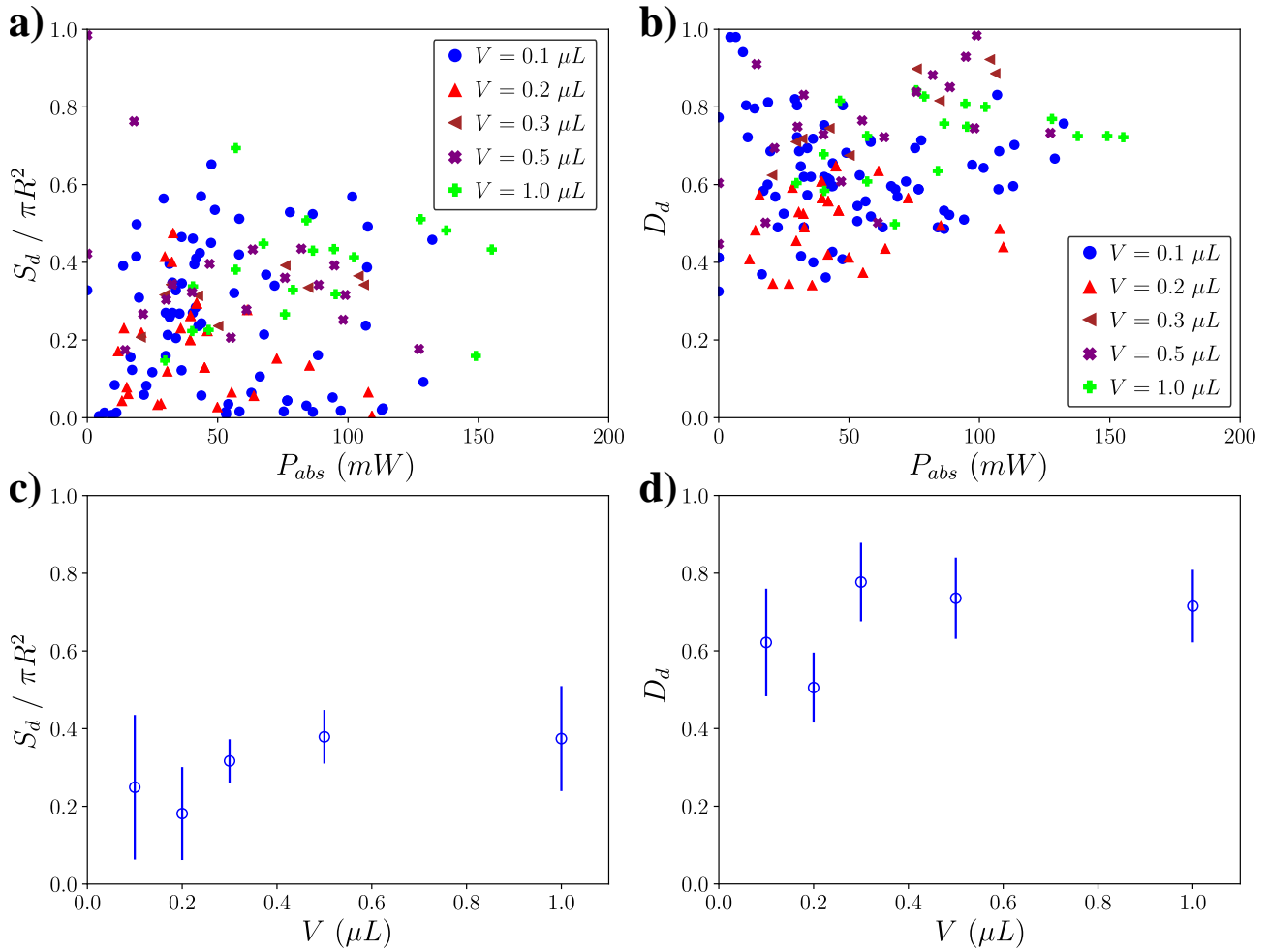
La variation des paramètres du dépôt par rapport au waist laser est présentée sur la figure 5.4. Le waist est varié en déplaçant l'objectif de focalisation par rapport à la goutte. Comme attendu, la surface du dépôt augmente avec le waist laser comme le montre la figure 5.4-a pour les plus fortes puissances. À faible puissance, la taille du dépôt semble être constante. En comparaison, la densité du dépôt augmente plus clairement lorsque le waist diminue comme le suggère la figure 5.4-b. Ainsi, il est possible d'obtenir un dépôt plus dense lorsque le laser est très focalisé à forte puissance. Toutes ces observations peuvent être expliquées par le fait que les écoulements sont plus restreints à forte focalisation laser mais deviennent plus intenses. Cela indique que c'est l'intensité laser qui est importante pour le dépôt final.



**Figure 5.4** – Évolution de **a)** la surface du dépôt renormalisée et **b)** la densité du dépôt en fonction du waist laser pour trois puissances différentes dans des conditions  $V = 0.3 \mu\text{L}$  et  $RH = (65 \pm 5)\%$ . La ligne en pointillés sert de guide pour le lecteur.

## 3. Influence du volume et problème de reproductibilité

Enfin l'étude comparant la taille des dépôts en fonction des différents volumes est présentée sur la figure 5.5. Les données sont très dispersées lorsque l'on répète l'expérience pour plusieurs volumes. Ceci est particulièrement le cas pour les petits volumes ( $V = 0.1 \mu\text{L}$ ) où les tendances peuvent clairement s'effondrer. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'évaporation est plus grande pour les petits volumes ( $J \sim R^{-1}$ ), que les écoulements dus à l'évaporation sont en conséquence plus importants et que la récession de la ligne de contact peut être assez rapide pour "distordre l'agrégat" de particules au moment du dépôt. De manière intéressante et sans prendre en compte le cas  $V = 0.1 \mu\text{L}$ , la surface normalisée du dépôt semble augmenter avec le volume initial des gouttes comme le montre la figure 5.5-c. Cette tendance n'est pas explicite pour la densité du dépôt comme le montre la 5.5-d.



**Figure 5.5** – Évolution de **a)** la surface du dépôt renormalisée et **b)** la densité du dépôt en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs volumes de gouttes dans des conditions  $RH = (50 \pm 5)\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . **c)** et **d)** Moyennes des données en a) et b) respectivement en fonction du volume.

**Conclusion partielle :** Les résultats présentent malheureusement une forte dispersion et ce particulièrement à faible puissance laser. Une stratégie utilisée dans la littérature est d’exploiter les phénomènes associés à la charge des particules [83, 84, 86, 102, 283, 287]. . En effet, les particules utilisées sont chargées négativement et leurs interactions peuvent être modulées en modifiant la salinité de la solution.

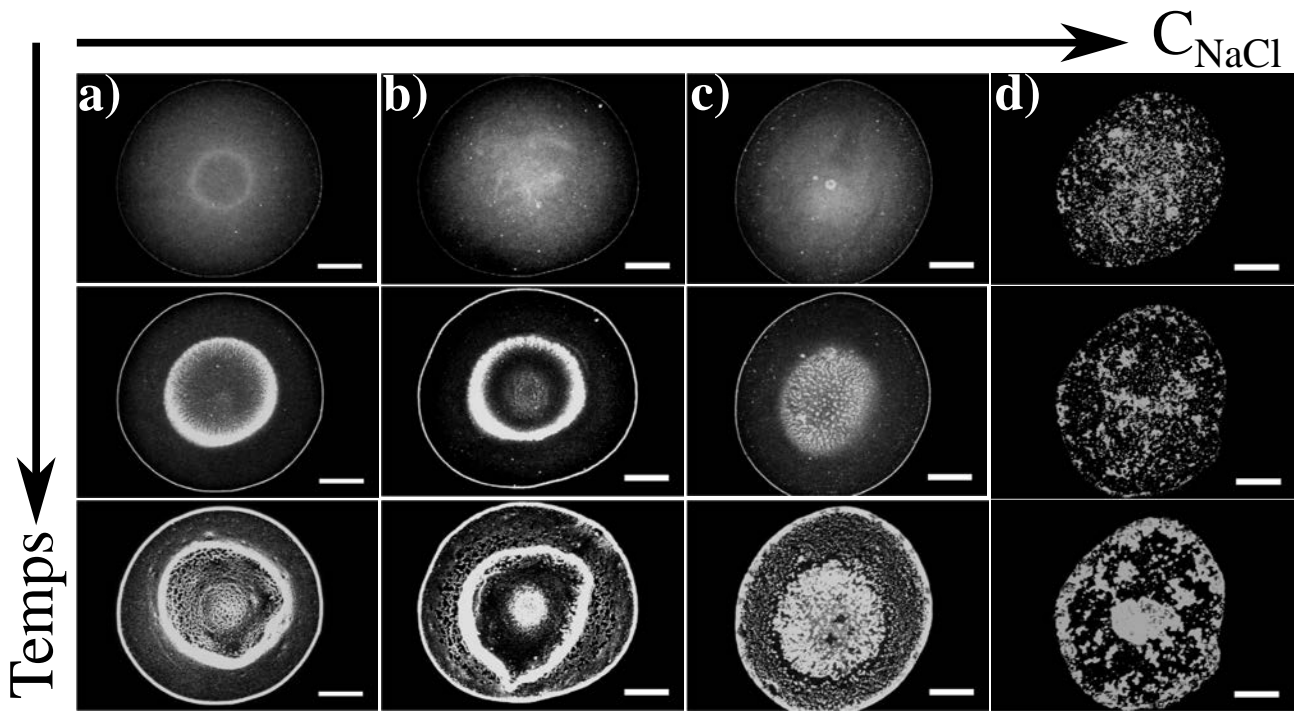
### C. Influence de la concentration en ions sur le dépôt

Dans cette partie, nous décrivons des expériences préliminaires concernant l’ajout d’ions dans les gouttes étudiées. Nous avons choisi d’utiliser du sel ( $NaCl$ ) afin modifier la concentration en charges sans modifier la structure des particules (de la soude ou de l’acide auraient pu réagir avec les particules). En effet, les particules utilisées sont porteuses de charges négatives et leur interaction, médiée par la salinité de la solution (théorie DLVO), peut jouer un rôle important sur la forme du dépôt final.

La figure D.2 compare, pour une irradiation laser donnée et pour les mêmes conditions



d'évaporation, les dépôts et rayons Marangoni obtenus pour plusieurs concentrations en chlorure de sodium (de gauche à droite :  $C_{NaCl} = 10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-1} - 10^0 mol/L$  respectivement). Les faibles concentrations (figures D.2-a et D.2-b) ne semblent pas influencer la forme du dépôt final par rapport au cas de l'eau (figure 5.3-a), tandis que les fortes concentrations initiales (figure D.2-d) ont tendance à faire cristalliser rapidement la solution et les particules amenant à des dépôts en forme de réseau de micro-filaments. En revanche, une concentration initiale de  $C_{NaCl} = 0.1 mol/L$  (figure D.2-c) semble agréger les particules de manière efficace sans figer le système par cristallisation.

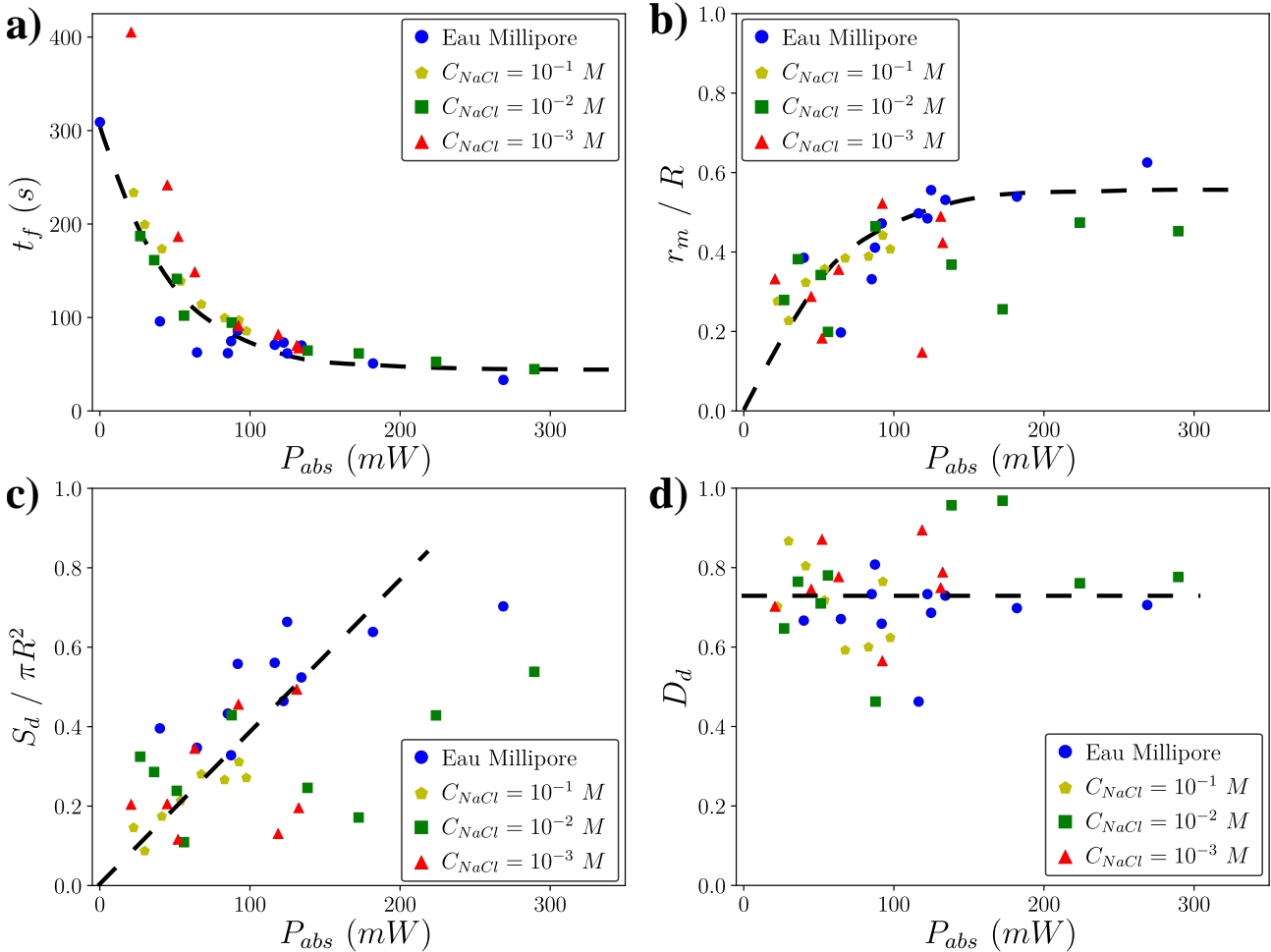


**Figure 5.6** – Séquences d'images de rayon Marangoni et de dépôts de particules pour plusieurs concentrations en chlorure de sodium. Les gouttes ont un volume initial de  $V = 0.5 \mu L$ , s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = (37 \pm 3) \%$  et sous une exposition laser de waist  $w_0 = 320 \mu m$  et de puissance  $P_{in} = 209 mW$ . Toutes les barres d'échelle :  $500 \mu m$ .

L'influence de la présence de sel sur les écoulements et l'évaporation est illustrée à travers les graphiques présentés sur la figure D.3. La figure D.3-a montre que le temps d'évaporation n'est pas modifié par la présence de sel, malgré la cristallisation rapide de la goutte à forte concentration initiale<sup>5</sup>. La taille des écoulements reste inchangée malgré la présence de sel comme le montre la figure D.3-b. Ce point est très intéressant puisqu'il suggère que le modèle présenté dans le chapitre 3 semble être toujours adapté pour ce cas de figure. La surface du dépôt suit la même tendance qu'observée précédemment : la surface du dépôt augmente avec la puissance absorbée, mais reste très dispersée comme le montre la figure D.3-c. Néanmoins, l'augmentation de la concentration en ions permet d'atteindre des dépôts plus petits pour une même condition d'évaporation. Enfin, la densité du dépôt ne semble pas être améliorée en présence de sel comme le montre la figure D.3-d.

5. La solubilité du chlorure de sodium à  $20 \text{ }^\circ C$  est d'environ  $s \approx 6 mol/L$ .

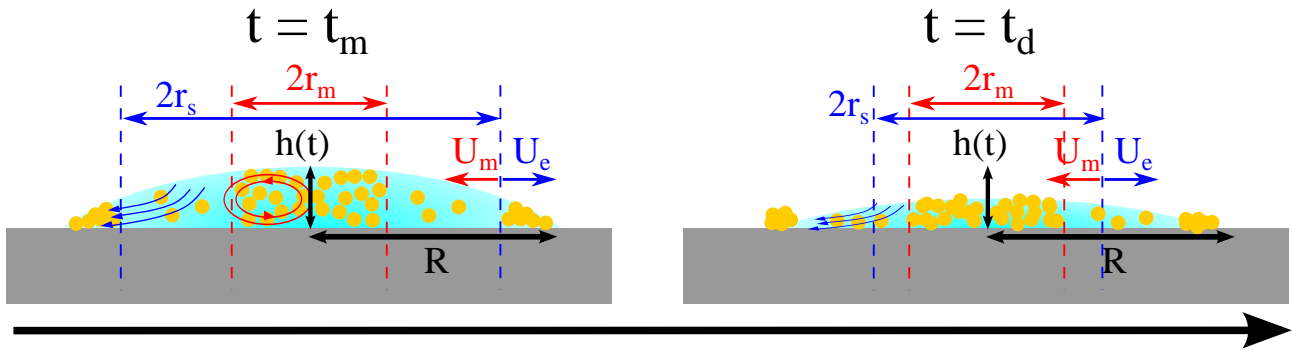
**Conclusion partielle et discussion :** Nous avons vu que le waist laser est un paramètre clé pour contrôler facilement la taille et la densité du dépôt. Les résultats présentent malheureusement une forte dispersion malgré l'ajout de charges en solution où un problème de reproductibilité est toujours présent. Il est donc nécessaire de trouver un moyen d'optimiser la forme du dépôt.



**Figure 5.7** – Étude de l'influence de la concentration en chlorure de sodium sur **a)** le temps d'évaporation, **b)** la taille des écoulements, **c)** la surface du dépôt et **d)** la densité du dépôt en fonction de la puissance absorbée. Les conditions expérimentales sont  $V = 0.5 \mu L$ ,  $RH = (37 \pm 3) \%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . La lignes en pointillés noirs sont là pour guider le lecteur.

Une méthode permettant d'optimiser les dépôts serait d'empêcher la dispersion des particules au moment de la récession de la ligne de contact où les écoulements dus à l'évaporation deviennent dominant face à l'effet Marangoni. En effet, on rappelle que le nombre Marangoni peut être défini comme :  $Ma = \frac{U_m}{U_e} \sim \frac{h\Gamma}{\eta} \frac{\Delta T_m}{\sigma} \frac{t_f}{R}$  où l'épaisseur  $h$  et l'amplitude de température  $\Delta T_m$  diminuent avec le temps. Comme vu dans le chapitre 4 :  $h \sim \Delta T_m \sim (t_f - t)$ , ainsi le nombre Marangoni diminue en  $Ma \sim (t_f - t)^2$ . Ainsi, lorsque  $Ma(t) < 1$ , le rayon Marangoni  $r_m$  devient le rayon de stagnation  $r_s$ . En parallèle de ce phénomène, la ligne de contact se décroche et ce rayon de stagnation est dilaté sur un temps  $\delta t$ . Ainsi, dans les derniers instants de l'évaporation, la zone de piégeage des particules a une taille qui varie :  $r_m \rightarrow r_s + U_{ldc} \delta t$ . Une optimisation du dépôt serait de réduire cet effet de dilatation. Une méthode que nous allons

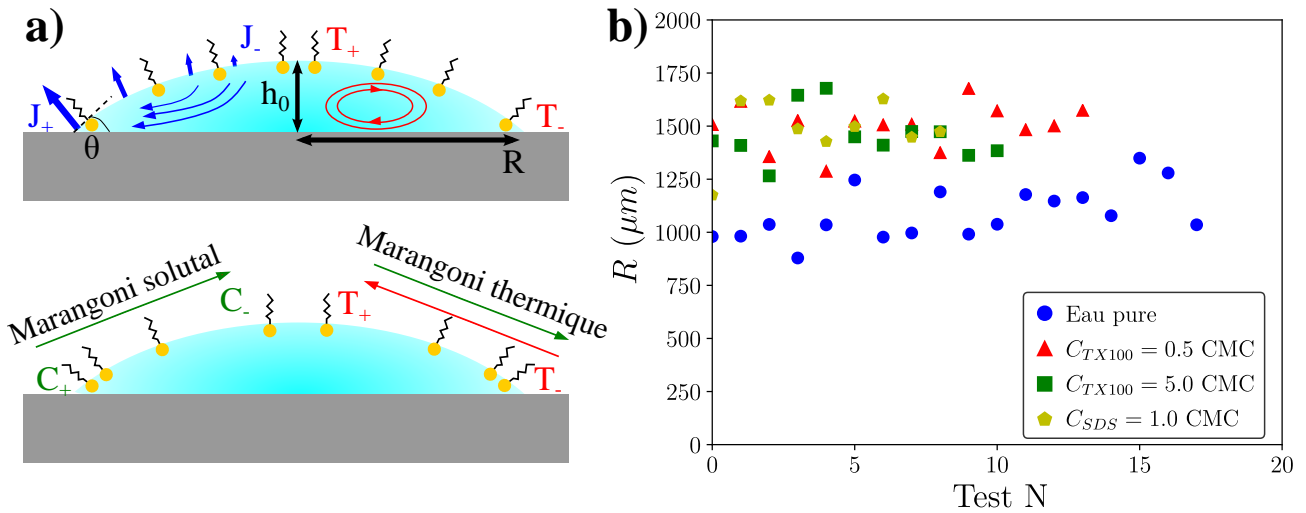
proposer est de rajouter des tensioactifs.



**Figure 5.8** – Schéma de principe de la dispersion du dépôt à cause de la récession de la ligne de contact. Au cours du temps, l'effet Marangoni devient de moins en moins important et le point de stagnation  $r_s$  se rapproche du centre, entraînant les particules vers les bords.

## II. Utilisation des tensioactifs, comparaison tensioactifs chargé ou neutre

L'effet Marangoni solutal correspond à un gradient de tension de surface induit par un gradient de concentration de soluté à l'interface. Lorsqu'il est généré par un effet Marangoni thermique, l'effet Marangoni solutal apparaît souvent comme un effet qui s'oppose à sa source [1] comme le montre la figure 5.9-a. Nous avons choisi d'exploiter cette forme de "contre-écoulement" afin de pouvoir ralentir ou figer l'interface liquide-air pour notamment éviter la dispersion du dépôt en fin de processus d'évaporation. La littérature a en effet montré qu'il est possible de passer d'un dépôt en anneau à un dépôt homogène [97, 289] lorsque cet effet est exploité à l'aide de l'ajout d'un polymère (PDA ou PEG biocompatible). L'effet solutocapillaire peut être très efficace (grande amplitude de vitesse) selon la molécule adsorbée [114, 115, 290–292]. En l'absence de chauffage laser, l'organisation du dépôt peut varier selon la mobilité de la ligne de contact [110] (mouvement de "stick-slip" avec du SDS par exemple) et la concentration initiale en tensioactifs si des instabilités de Bénard-Marangoni apparaissent [107, 109]. L'utilisation des lasers pour activer ou désactiver optiquement certaines de leurs propriétés d'adsorption/solubilité a permis de contrôler l'intensité des écoulements Marangoni solutaux [88, 117, 142, 293]. Dans une optique d'utilisation de tensioactifs simples et en faible quantité, nous avons choisi d'utiliser du Triton X-100 et/ou du SDS afin de créer une compétition entre effets thermiques et solutaux. Ces deux tensioactifs "standards" sont néanmoins différents de par leur nature chimique, leur taille et leur charge. Dans cette section, nous allons donc décrire les résultats expérimentaux concernant l'ajout de tensioactifs dans notre solution initiale (appelée "Eau Pure"). Les données seront régulièrement comparées aux cas sans tensioactifs qui auront tendance à étaler plus facilement la goutte sur le substrat comme le montre la figure 5.9-b. Ceci provient du fait que l'angle de contact d'équilibre est plus faible en présence de tensioactifs via la loi de Young-Dupré. Afin de mieux comparer les expériences, nous avons répété les expériences "Eau Pure" dans les mêmes conditions de mouillage que celles avec tensioactifs.



**Figure 5.9** – **a)** Schéma de principe décrivant la génération d'un effet Marangoni solutal à partir d'un effet Marangoni thermique. **b)** Distribution des rayons de ligne de contact de gouttes pour plusieurs solutions de tensioactifs dans les conditions  $V = 1.0 \mu\text{L}$  et  $RH = 50\%$ .

## A. Dynamique des écoulements et modification des dépôts

### 1. Utilisation du Sodium-Dodecyl-Sulfate : tensioactif ionique

Nous avons vu que la présence de sel avait un impact sur l'agrégation de particules en suspension. Afin d'exploiter un effet Marangoni solutal, le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) a été utilisé. Ce tensioactif a la particularité d'être ionique et est relativement courant car il est utilisé dans les détergents et sert notamment à stabiliser certaines suspensions colloïdales<sup>6</sup>.

Plusieurs séquences d'images illustrant l'anneau Marangoni et le dépôt pour plusieurs concentrations en tensioactifs sont présentées sur la figure 5.10. La présence de SDS modifie de manière drastique la répartition globale des particules. Ces dernières sont plus réparties en micro-agrégats presque filamenteux correspondant à des distributions peu contrôlées qui ne sont pas désirées comme le montre la figure 5.10-b. L'augmentation de la concentration en SDS semble faire revenir les dépôts vers des formes plus homogènes comme le montrent les figures 5.10-c-d.

Le SDS ne semble pas modifier la dynamique de formation de l'anneau Marangoni qui reste constant sur tout le processus d'évaporation par rapport au cas de l'eau pure comme le montrent les figures 5.11-a et 5.11-b, et ce quelle que soit la puissance injectée ou la concentration initiale. Cela doit être dû à la mobilité de la ligne de contact et à sa polarité qui le rend plutôt soluble et qui induit les mêmes effets de charge qu'avec le sel comme l'indiquent les dépôts observés sur les figures 5.10 et D.2.

La présence de SDS ne semble pas changer la taille des écoulements comme le montrent les figures 5.12-a. Nous avons vu en début de chapitre que l'absence de tensioactifs donne des dépôts parfois creux et de faible reproductibilité. L'insert de la figure 5.12-a montre que la présence de SDS améliore significativement cet aspect en concentrant grandement les particules. La taille

6. En réalité la suspension utilisée dans ce travail de thèse est stabilisée avec une présence de 0.05% en SDS.

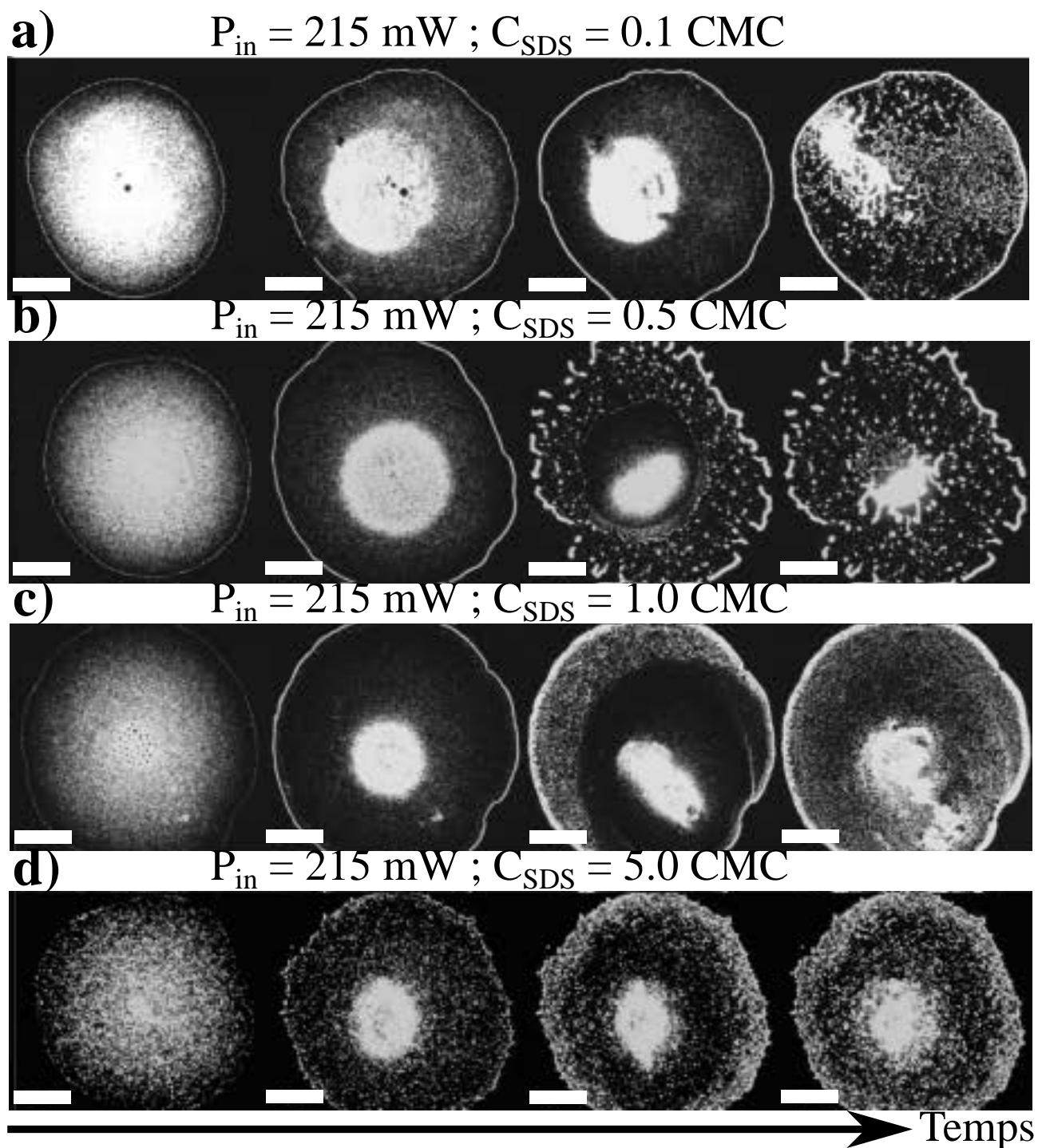
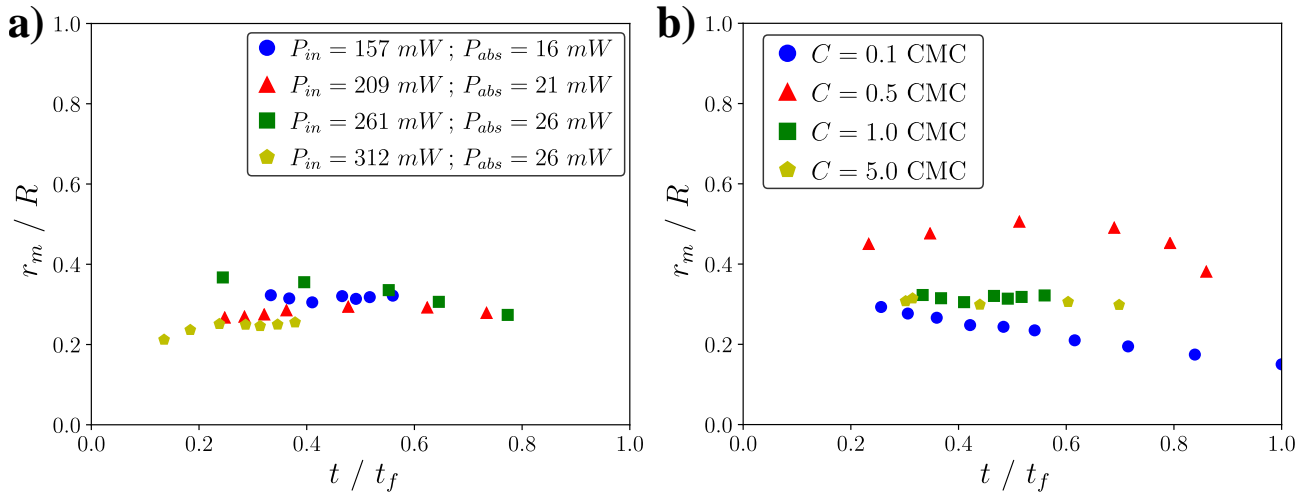
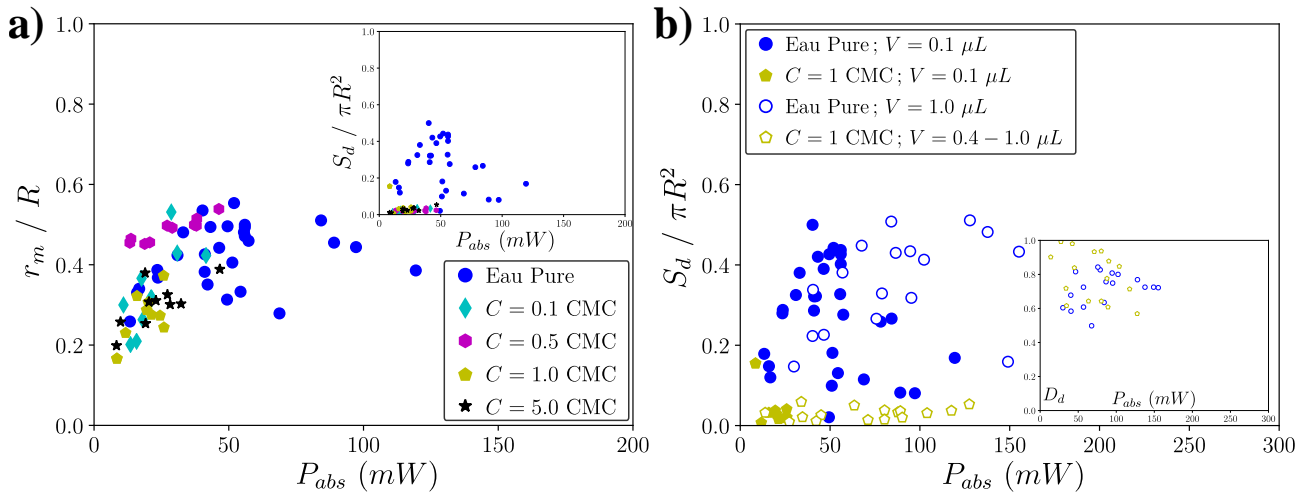


Figure 5.10 – Séquences d'images de dépôts pour des solutions de SDS de concentration différentes. Barres d'échelle : 500  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.11** – Influence du SDS sur la dynamique temporelle de recirculation Marangoni pour **a)** plusieurs puissances pour des gouttes contenant du SDS en concentration  $C = 1.0$  CMC ; et **b)** pour plusieurs concentrations en SDS pour une irradiation laser de puissance  $P_{in} = 157$  mW. Les conditions expérimentales sont  $V = 0.1$   $\mu$ L,  $w_0 = 320$   $\mu$ m et  $RH = 70\%$ .

du dépôt central ne dépend pas de la concentration en SDS comme le suggère l'insert de la figure 5.12-a. La surface renormalisée du dépôt ne dépend pas non plus du volume initial des gouttes comme le montre la figure 5.12-b. Malheureusement, le SDS ne semble pas apporter une bonne reproductibilité concernant la densité du dépôt final.

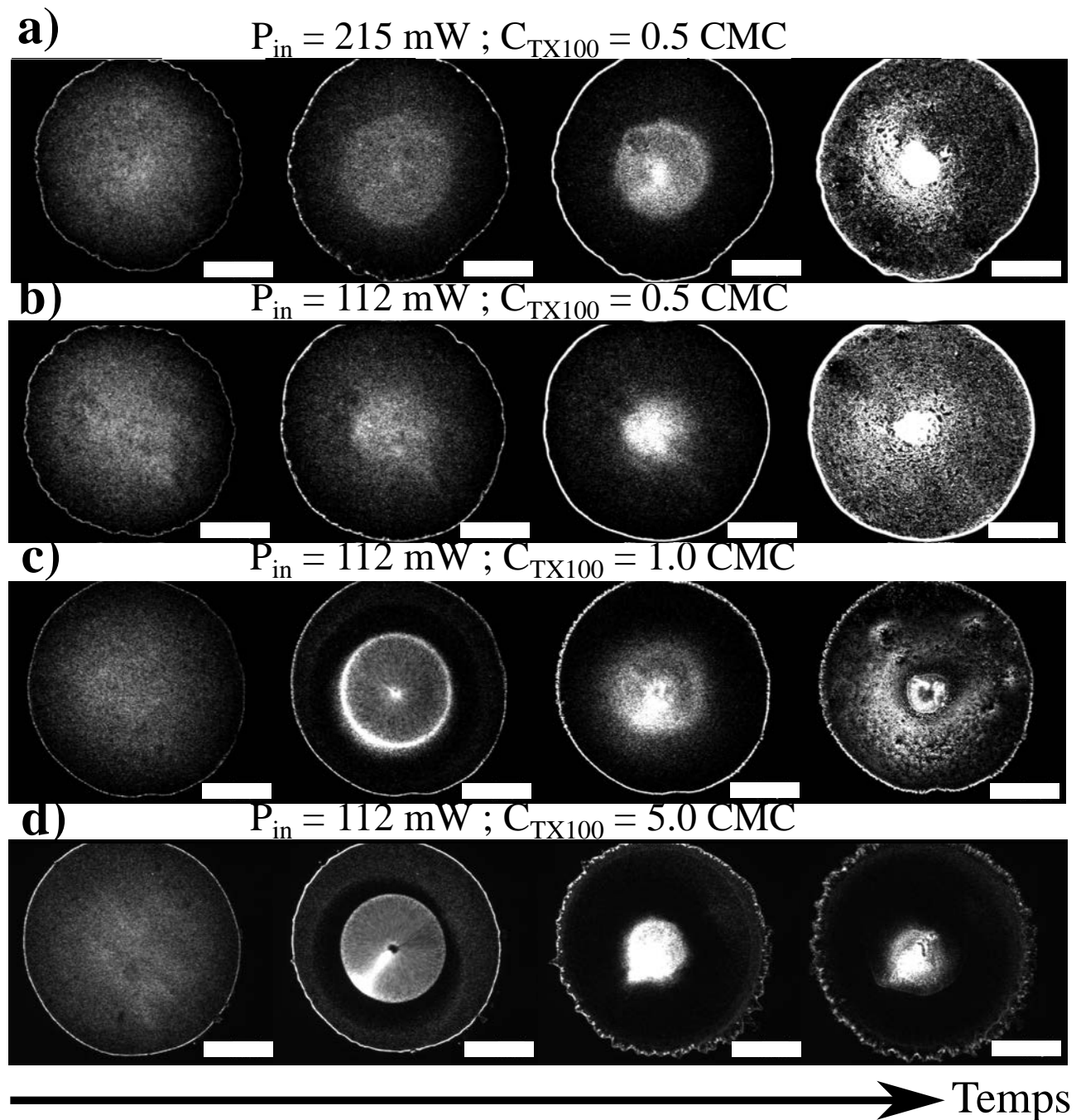


**Figure 5.12** – **a)** Rayon Marangoni maximal en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs concentrations en SDS dans les conditions  $V = 0.1$   $\mu$ L,  $w_0 = 320$   $\mu$ m et  $RH = 70\%$ . En insert : Surface renormalisée du dépôt obtenu. **b)** Influence du volume sur la surface du dépôt. En insert : évolution de la densité du dépôt.

**Conclusion partielle** : L'utilisation du SDS permet de modifier les dépôts obtenus selon la concentration initiale. À faible concentration, des dépôts "filamenteux" peuvent être obtenus. Néanmoins, son utilisation ne semble ni modifier la dynamique des écoulements, ni la qualité du dépôt final. Il est donc nécessaire d'utiliser un tensioactif différent.

## 2. Utilisation du Triton X-100 : tensioactif neutre

Nous avons vu que la présence du SDS, tensioactif chargé, a un impact sur le dépôt de particules. Des expériences identiques ont été réalisées avec du Triton X-100, tensioactif non ionique, afin de vérifier à quel point la nature du tensioactif a un impact sur le rayon Marangoni et le dépôt final. Il est à noter que tensioactif se retrouve dans certains vaccins contre la grippe. Une série d'exemples de séquences d'images décrivant l'anneau Marangoni et le dépôt pour plusieurs concentrations en tensioactifs sont proposés sur la figure 5.13.

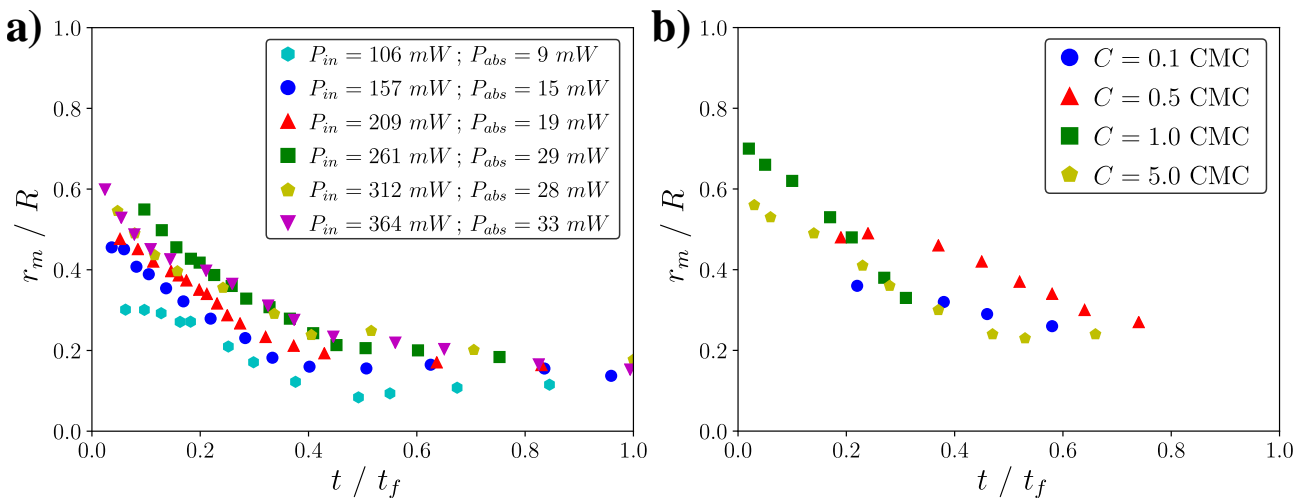


**Figure 5.13** – Séquences d'images de dépôts pour des solutions de Triton X-100 de concentration différentes et pour deux puissances différentes. Barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$

Dans le cas du Triton X-100, sa simple présence semble réussir à concentrer facilement les

dépôts contrairement à ce qui peut se voir pour le cas sans tensioactif (*cf.* figure 5.1), comme le montre la dernière colonne d'images de la figure 5.13. L'augmentation de sa concentration semble, pour une même puissance laser, augmenter l'intensité des écoulements Marangoni si l'on s'en tient à l'observation de la deuxième colonne d'images de la figure 5.13. L'augmentation de l'intensité de ces écoulements permet de ramener plus de particules et donc d'éviter d'en perdre à cause de l'effet tâche de café. Néanmoins, il a été montré qu'une trop grande quantité de tensioactifs peut générer, à cause de la saturation de l'interface, des écoulements multipolaires instables qui déformeraient les dépôts [231, 294]. Ceci n'a pas été observé durant cette étude.

La dynamique de l'anneau Marangoni est présentée sur la figure 5.14 pour plusieurs concentrations en tensioactifs et puissances injectées. De manière intéressante, le Triton X-100 modifie clairement la dynamique des écoulements. Le rayon Marangoni décroît au cours du temps pour toutes les concentrations étudiées comme le montre la figure 5.14-b. Sa valeur maximale et sa décroissance semblent être maximales pour une concentration initiale égale à sa concentration micellaire critique (CMC). Une plus grande puissance injectée permet d'agrandir la valeur initiale de la zone Marangoni comme le montre la figure 5.14-a.

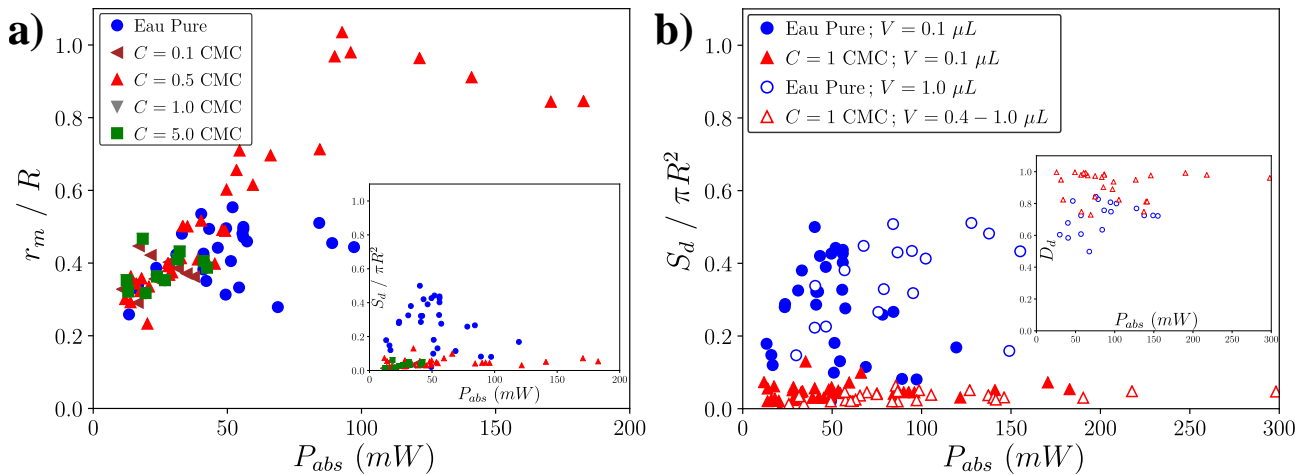


**Figure 5.14** – Influence du Triton X-100 sur la dynamique temporelle de la recirculation Marangoni pour **a)** plusieurs puissances pour des gouttes contenant du Triton X-100 en concentration  $C = 0.5 \text{ CMC}$ ; et **b)** pour plusieurs concentrations en Triton X-100 pour une irradiation laser de puissance  $P_{in} = 157 \text{ mW}$ . Les conditions expérimentales sont  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $RH = 70\%$ .

La figure 5.15-a témoigne de ce résultat où dans le cas du Triton X-100, il s'agit de la valeur maximale du rayon Marangoni qui est représentée. La taille de l'anneau Marangoni semble augmenter linéairement avec la puissance absorbée jusqu'à la taille maximale de la goutte. Au-delà, la goutte se dilate comme mentionné dans la section IV du chapitre 3. Cette tendance est bien indépendante de sa concentration pour les faibles puissances. L'insert de la figure 5.15-a montre que la présence de Triton X-100 semble donner des résultats identiques, en termes de surface de dépôt, par rapport au cas du SDS. L'effet du volume est étudié sur la figure 5.15-b. et n'influe pas sur la taille renormalisée du dépôt. Le Triton X-100, contrairement au SDS, donne



des dépôts denses de manière systématique comme le montre l'insert de la figure 5.15-b.



**Figure 5.15** – **a)** Rayon Marangoni maximal en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs concentrations en Triton X-100 dans les conditions  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $RH = 70\%$ . En insert : évolution de la surface renormalisée du dépôt. **b)** Influence du volume sur la surface du dépôt. En insert : évolution de la densité du dépôt.

Avant de conclure quant à l'utilisation de ces tensioactifs, nous avons besoin de vérifier quelles sont leurs influences sur les dynamiques de température et d'évaporation.

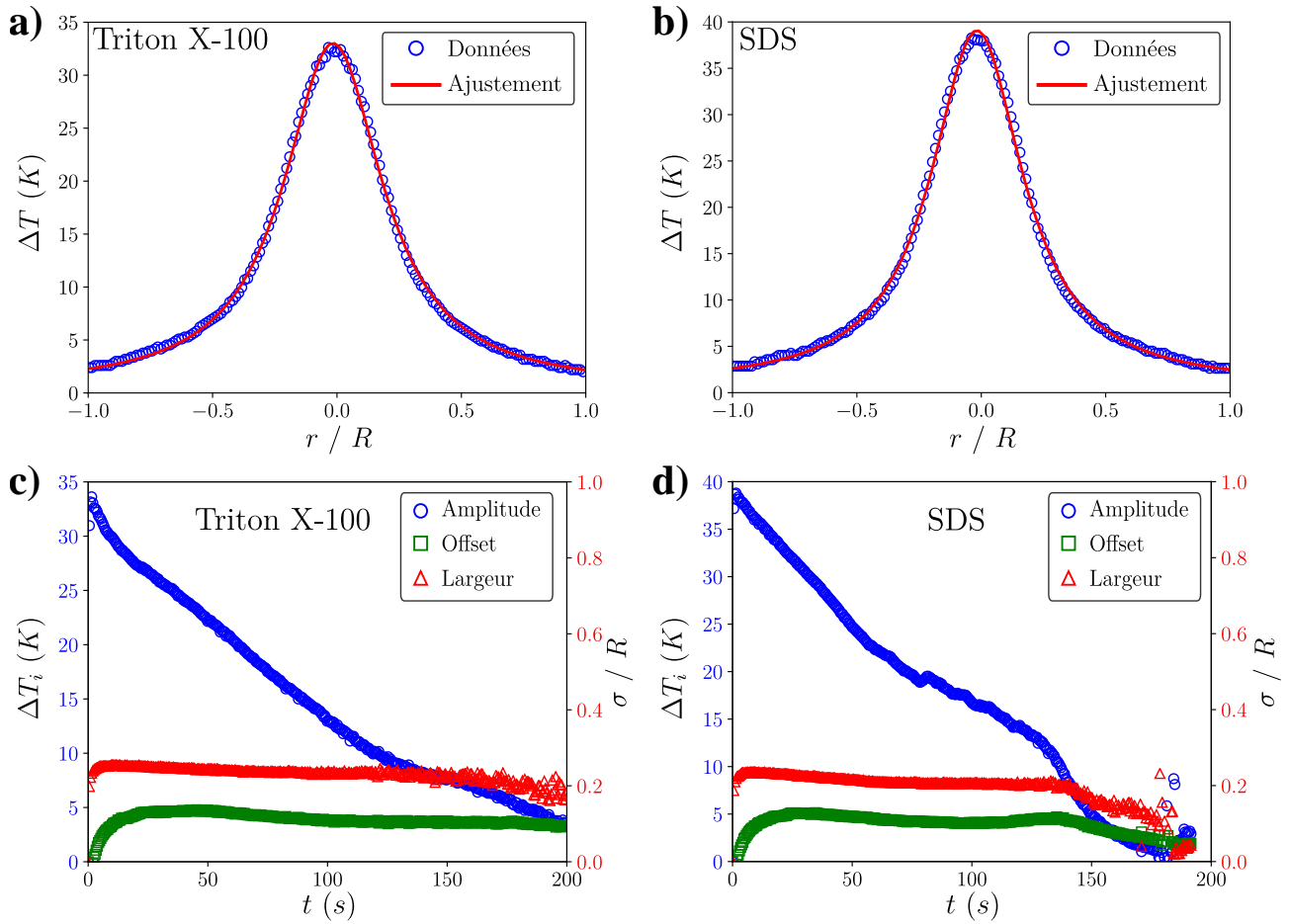
## B. Dynamiques de température et d'évaporation

Afin de comprendre une éventuelle différence entre les deux tensioactifs, nous avons étudié et comparé les dynamiques d'évaporation et de température.

### 1. Effet du tensioactif sur le champ de température

Un exemple d'analyse thermique des gouttes avec ajout de Triton X-100 ou de SDS est présenté sur la figure 5.16 pour une goutte contenant du Triton X-100 en concentration  $C = 0.5 \text{ CMC}$  (figure 5.16-a) ou du SDS à la concentration  $C = 1.0 \text{ CMC}$  (figure 5.16-b). Dans les deux cas, l'élévation de température s'ajuste correctement par une lorentzienne comme vu dans les chapitres précédents. La présence de tensioactifs ne semble donc pas modifier la forme du champ de température par rapport au cas de l'eau pure.

La dynamique de l'amplitude de cette lorentzienne, ainsi que celle de sa largeur, sont présentées sur les figures 5.16-c et 5.16-d pour le Triton X-100 et le SDS respectivement. Dans le cas du Triton X-100, l'amplitude décroît linéairement au cours du temps malgré une légère distorsion vers le dernier quart du processus d'évaporation. La largeur du champ de température reste, quant à elle, constante au cours du temps. Le chauffage global diminue légèrement après une première montée lente comme dans le cas de l'eau pure. Ainsi, l'ajout de Triton X-100 en concentration  $C = 0.5 \text{ CMC}$  ne modifie pas la dynamique du champ de température induit par chauffage laser. En ce qui concerne le SDS, la dynamique est drastiquement modifiée à partir de la seconde moitié de l'évaporation. Ceci s'explique, et nous le montrerons dans la prochaine

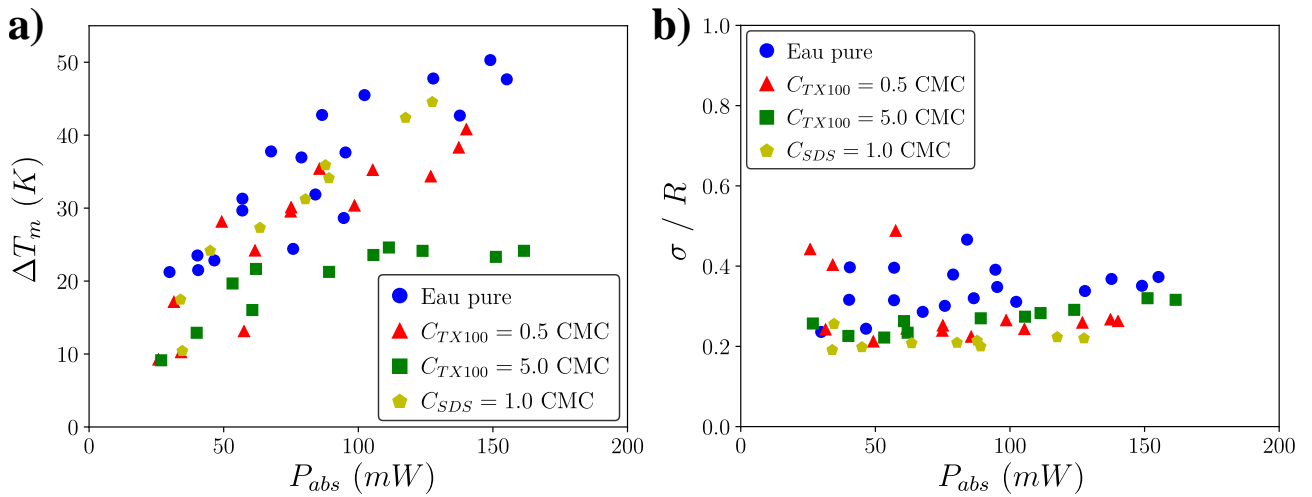


**Figure 5.16** – *Champ de température dans des gouttes contenant des tensioactifs. Profil de température, obtenu après un temps  $t = 2$  s, ajusté par une lorentzienne dans des gouttes en condition  $V = 1.0 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $P_{in} = 183 \text{ mW}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  pour **a)** une goutte contenant du Triton X-100 en concentration  $C = 0.5 \text{ CMC}$  (Rayon  $R = 1980 \mu\text{m}$ ) et **b)** une goutte contenant du SDS en concentration  $C = 1.0 \text{ CMC}$  (Rayon  $R = 1880 \mu\text{m}$ ). **c)** et **d)** Dynamiques temporelles de l'amplitude de la lorentzienne, son éventuel "offset" (chauffage global) et sa largeur pour les gouttes en **a)** et **b)** respectivement.*

sous-section, par le fait que la ligne de contact est bien plus mobile.

L'influence de la puissance absorbée sur l'amplitude et la largeur du champ de température est présentée sur la figure 5.17 où nous avons également rappelé le cas sans tensioactifs. L'amplitude de température avec tensioactifs (figure 5.17-a) suit le même comportement que le cas sans tensioactif, que ce soit pour le Triton X-100 ou le SDS à faible concentration. En revanche, l'augmentation de la concentration initiale en Triton induit une diminution de l'amplitude de température.

L'évolution de la largeur du champ de température est présentée sur la figure 5.17-b. La largeur renormalisée ne semble pas dépendre de la concentration en tensioactif, ni de la nature du tensioactif. Les valeurs pour l'eau sont un peu plus grandes, mais cela s'explique par le fait que le rayon d'une goutte d'eau est plus petit que le rayon d'une goutte avec tensioactifs selon la statistique proposée sur la figure 5.9.



**Figure 5.17** – **a)** Amplitude et **b)** largeur du champ de température en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs cas de tensioactifs et de concentrations pour des gouttes de volume  $V = 1.0 \mu\text{L}$  dans une atmosphère d’humidité  $RH = 50\%$  et éclairées par un waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ .

## 2. Effet du tensioactif sur l’évaporation

Un exemple de l’évolution de leur géométrie est présentée sur la figure 5.18 pour les gouttes étudiées sur la figure 5.16. Dans le cas du Triton X-100, la dynamique semble être équivalente, encore une fois, à celle d’une goutte d’eau sans tensioactifs. La récession de la ligne de contact apparaît bien plus tôt ( $t_d \approx 0.6 t_f$  contre  $t_d \approx 0.8 t_f$ ) dans le processus d’évaporation. Dans le cas du SDS, la dynamique est bien plus différente puisque la récession de la ligne de contact se fait sur l’ensemble du processus. Un changement drastique du mode d’évaporation (passage de rayon constant à angle constant) semble s’effectuer à partir de  $t_d \approx 0.4 t_f$ . Ce changement de dynamique est à l’origine comportement de l’amplitude de température observé sur la figure 5.16-d.

Ces changements de dynamique auraient pu influencer sur le temps d’évaporation. Le tracé du temps d’évaporation renormalisé en fonction de la puissance absorbée permet de montrer que ce n’est pas le cas (voir figure 5.19-a). Les points bleus sont les points associés aux expériences avec de l’eau pure, et la fonction de renormalisation est la même que celle présentée dans le chapitre 4. Globalement, l’ajout de tensioactif ne modifie pas le temps d’évaporation sauf pour les solutions concentrées ( $C > 1 \text{ CMC}$ ) et de fort volume. Ceci peut s’expliquer par le fait que la vitesse de récession de la ligne de contact est faible, et donc que la durée de cette phase n’est plus négligeable dans le calcul de la dynamique globale d’évaporation jusqu’ici supposée à  $R = \text{constante}$  (voir chapitre 4).

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons tracé la vitesse de récession de la ligne de contact en fonction de la puissance absorbée pour plusieurs concentrations en tensioactifs sur la figure 5.19-b. Ici, la vitesse de récession de la ligne de contact est estimée expérimentalement par  $U_{ldc} = (t_f - t_d) / R_0$  avec  $t_f$  le temps d’évaporation et  $t_d$  le temps pour lequel la ligne de contact se décroche. Comme proposé ci-dessus, la vitesse de récession de la ligne de contact est très faible à forte concentration en tensioactifs. Cela vient du fait que  $U_{ldc} \sim \gamma / \eta$  où  $\gamma$  est

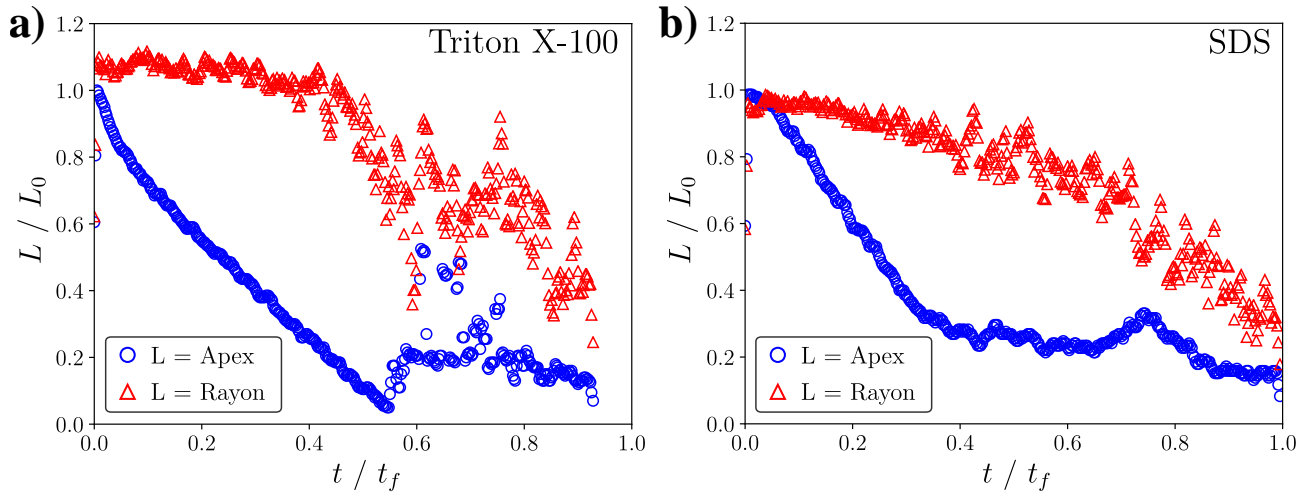


Figure 5.18 – Dynamique d'évaporation des gouttes présentées sur la figure 5.16.

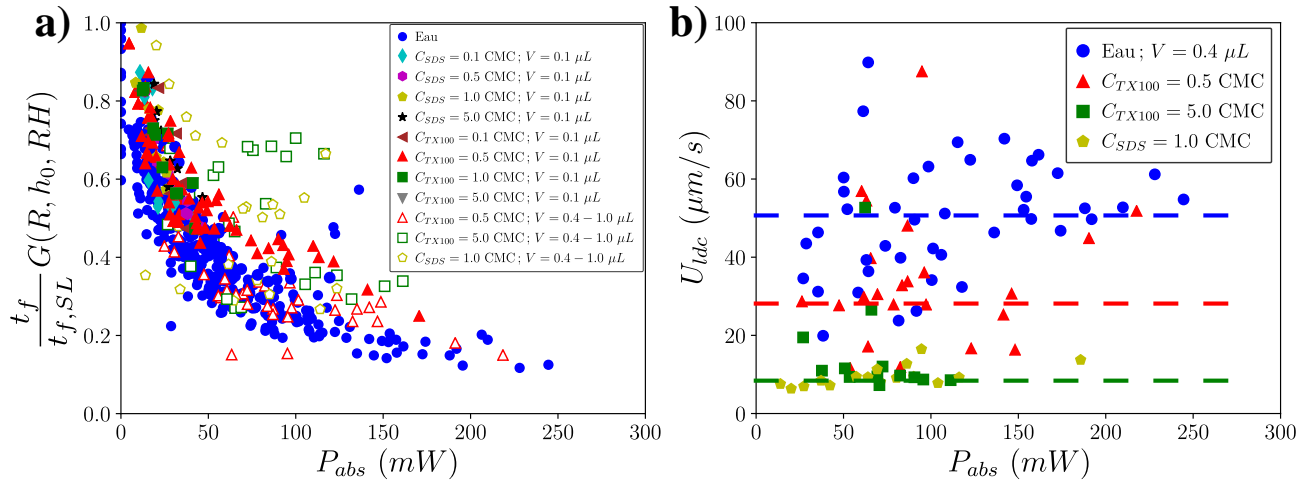


Figure 5.19 – **a)** Temps d'évaporation renormalisé (c.f. chapitre 4) en fonction de la puissance absorbée pour plusieurs concentrations et volumes de tensioactifs. **b)** Vitesse de la ligne de contact en fonction de la puissance absorbée pour plusieurs concentrations et tensioactifs.

la tension de surface du liquide qui s'évapore et qui diminue avec la concentration initiale en tensioactifs et jusqu'à saturation, et  $\eta$  la viscosité du liquide qui augmente avec la concentration en tensioactifs.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que la présence de tensioactifs ne modifiait ni la forme lorentzienne, ni ses caractéristiques du champ de température, ni le temps d'évaporation global par rapport au cas de l'eau "pure". En revanche, la dynamique d'évaporation est modifiée à cause d'un décrochage plus précoce, et très lent, de la ligne de contact. Ceci est particulièrement vrai pour les solutions de forte concentration ou contenant du SDS, ce qui explique la forme plus irrégulière des dépôts avec du SDS (figure 5.10).

En conclusion, il sera bien plus intéressant de choisir le Triton X-100 pour de futures applications puisque la dynamique du champ de température et de l'évaporation n'en dépendent pas, et que les dépôts semblent être plus réguliers, compacts, et reproductibles. À l'avenir, nous

choisirons des solutions faiblement concentrées ( $C_{TX100} = 0.5 \text{ CMC}$ ) car c'est cette valeur qui donne les meilleurs résultats tout en limitant la pollution du substrat et de la solution initiale de particules.

### C. Sur les pas d'une modélisation

Dans cette sous-section, nous allons présenter quelques éléments théoriques permettant de comprendre les phénomènes observés, notamment avec le Triton X-100. Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'ordre de grandeur de l'effet Marangoni thermique seul surestime la vitesse des écoulements obtenus par rapport à la vitesse expérimentale. Il a été montré dans la littérature qu'une pollution de l'interface peut modifier et ralentir les écoulements de manière drastique [218, 221]. L'utilisation des tensioactifs a notamment été choisie pour contrôler cette pollution. Néanmoins, cette pollution reste très compliquée à décrire puisque ses propriétés physiques peuvent dépendre elles aussi de la température [291]. Par exemple, un premier effet possible est que la distribution de tensioactif s'oppose, dans la majorité des cas, à la source qui induit son inhomogénéité [173, 174, 216, 219]. Ici nous pouvons identifier cette source comme l'effet Marangoni thermique. Cet effet peut être interprété, selon la nature du polluant, comme un effet de membrane élastique [217, 229, 230] ou rigide [221] qui peut aller jusqu'à bloquer les écoulements en surface. Parfois, des instabilités hydrodynamiques peuvent apparaître de ces compétitions. Ce phénomène commence tout juste à être modélisé [95, 231, 294, 295]. Enfin, les dynamiques d'évolution de la concentration surfacique en polluants et des écoulements dépendent des propriétés de solubilité du polluants, régies par la compétition en adsorption et diffusion [220]. Pour simplifier la compréhension des éléments présentés ici, ainsi que les comportements observés pour le cas du Triton X-100, nous allons supposer que le tensioactif utilisé est complètement insoluble et donc qu'il reste à l'interface de la goutte. Nous allons aussi considérer que ses propriétés sont indépendantes de la température et que nous restons dans un régime stationnaire de faible concentration [173, 174]. Un schéma résumé du problème est proposé sur la figure 5.20.

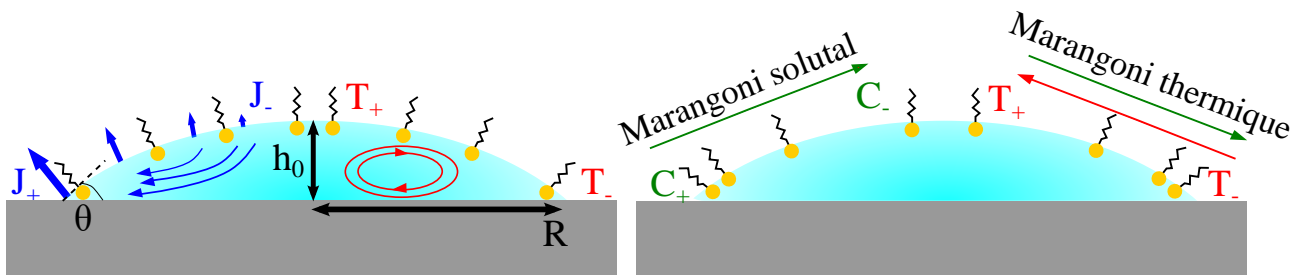


Figure 5.20 – Schéma explicatif du contre-effet Marangoni solutal.

L'effet Marangoni est un effet de gradient de tension de surface. Il est possible de le décomposer en deux termes : un effet thermique et un effet solutal à cause de la présence de polluants. Il est possible d'écrire [?, 230] à faible concentration  $\nu$  en impuretés :

$$\gamma = \gamma_0(T) + \nu_{sat} k_B T \ln \left( 1 - \frac{\nu}{\nu_{sat}} \right) \approx \gamma_0(T) - \nu k_B T_0 \quad (5.1)$$

avec  $\gamma_0$  la tension de surface du liquide,  $T_0$  la température ambiante et  $k_B$  la constante de Boltzmann. La figure 5.20 suggère que la concentration surfacique en polluants dépend de la position  $r$ . Cette concentration est régie par l'équation d'advection-diffusion des polluants en surface considérés comme un gaz 2D ( $z = h$ ) :

$$\boxed{\frac{\partial \nu}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\nu \vec{u}_{z=h}) = D_\nu \nabla^2 \nu} \quad (5.2)$$

avec  $\vec{u}_{z=h}$  la vitesse du fluide en surface. Cette équation, en régime stationnaire devient après intégration :

$$\frac{\partial \nu}{\partial r} = \frac{u_{z=h}}{D_\nu} \nu \quad (5.3)$$

où il est clair que le profil de concentration en tensioactif est régit par les écoulements. En parallèle, nous avons vu dans la section III du chapitre 3 que les écoulements en surface étaient la somme de l'effet Marangoni et de l'effet dû à l'évaporation. Ainsi la vitesse du fluide à l'interface est la vitesse radiale :

$$u_{z=h} = \frac{h}{4\eta} \frac{d\gamma}{dr} + u_{r,e}(z = h) \quad (5.4)$$

où le premier terme du membre de droite représente l'effet Marangoni dans sa globalité. L'injection de l'équation (5.1) dans l'équation (5.4) permet d'obtenir une expression de la vitesse à l'interface qui tient compte du champ de concentration  $\nu$  et du gradient de température :

$$u_{z=h} = \frac{1}{1 + \frac{hk_B T_0}{4\eta D_\nu} \nu(r)} \left( \frac{h\Gamma}{4\eta} \frac{\partial T}{\partial r} + u_{r,e}(z = h) \right) \quad (5.5)$$

où  $\Gamma = \frac{\partial \gamma_0}{\partial T}$ . Il est clair que l'apparition de la concentration  $\nu$  en impuretés diminue, par opposition, l'amplitude des écoulements. Pour déterminer le profil final des écoulements, il est essentiel de connaître le champ de concentration en impuretés. Celui-ci est déterminé en injectant l'équation (5.5) dans l'équation (5.3), soit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \nu}{\partial r} = & \frac{\nu}{D_\nu + \frac{hk_B T_0}{4\eta} \nu} \left( \frac{h\Gamma}{4\eta} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{h}{4} \left( -\frac{1}{h_0} \frac{dh_0}{dt} \frac{\partial h}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda(\theta)} \frac{\partial J_0}{\partial r} \right) \right) \\ & + \frac{\nu}{D_\nu + \frac{hk_B T_0}{4\eta} \nu} \left( \frac{h}{4} \frac{2\lambda(\theta) J_0}{\rho R} \frac{r}{R} + \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda(\theta)-1} + \frac{3}{2} \frac{R^2}{t_f - t} \left( \frac{J_0 t_f}{h_0 \rho} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^{-\lambda(\theta)} + \frac{r^2}{R^2} - 1 \right) \right) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Cette équation doit se résoudre avec la condition de conservation du nombre de molécules de polluants et à partir de la concentration homogène initiale :

$$\nu_0 = 2 \int_0^R \nu \frac{r dr}{R^2} \quad (5.7)$$

Faute de temps, la résolution analytique ou numérique de ce modèle n'a pas été réalisée dans ce travail de thèse. Néanmoins, pour réaliser une étude complète, il faudrait réussir à obtenir une cartographie volumique et surfacique de la distribution en tensioactifs. Certaines études ont choisi d'utiliser des tensioactifs fluorescents [296] pour mener à bien cette caractérisation. Cependant, il n'est pas sûr que les tensioactifs utilisés dans cette référence aient les mêmes

propriétés de solubilité que ceux que nous avons utilisés.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu dans cette partie que l'exploitation d'effets Marangoni solutaux, via l'utilisation de tensioactifs, est très intéressante pour améliorer la surface et la densité des dépôts. Les dynamiques d'évaporation et d'élévation de température ne semblent pas être changées par la présence de tensioactifs indiquant que leur présence n'influent que sur la dynamique des écoulements. Ainsi, l'avantage des tensioactifs est qu'ils permettent de "contrôler" la pollution de la surface, et qu'ils peuvent aider notre système à générer des dépôts plus concentrés et précis. En revanche, leur désavantage est qu'ils polluent le dépôt final. Une tentative d'exploitation des effets Marangoni solutaux peut être réalisée avec d'autres types de solutions qui peuvent, soit s'évaporer facilement (éthanol), soit se déposer naturellement (polymères). Ces propositions et tentatives vont être décrites dans la section suivante.

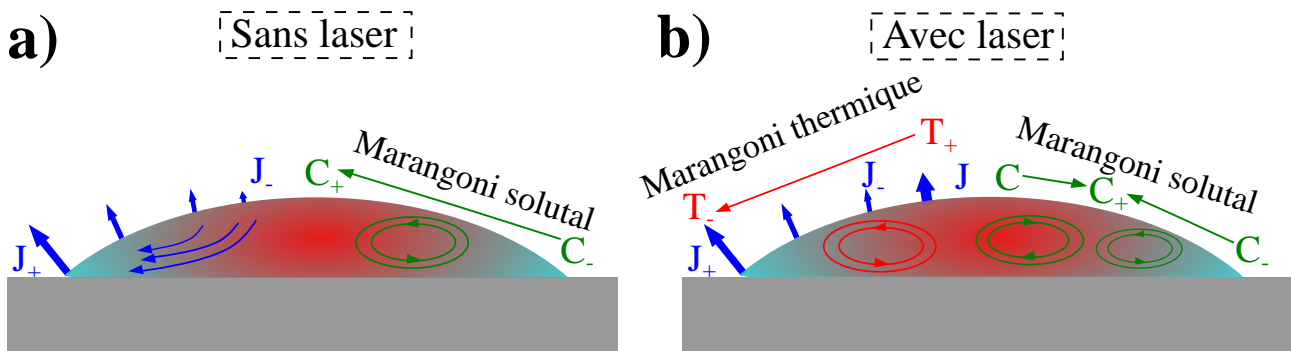
### III. Évaporation de mélanges binaires et fluides complexes

Nous avons vu dans la section précédente que l'ajout des effets Marangoni solutaux permettaient, même avec une très faible quantité initiale de tensioactifs, d'obtenir des dépôts plus homogènes et concentrés. De plus, les suspensions de particules contiennent souvent des espèces supplémentaires en petite fraction (tensioactifs, charges ou polymères par exemple) afin de les stabiliser. Il semble alors très intéressant d'étudier l'effet d'un autre composé, susceptible de s'évaporer ou de se gélifier avec les particules au moment du dépôt final. Dans cette section, nous allons présenter quelques résultats préliminaires concernant l'évaporation de gouttes de mélanges binaires Eau-Ethanol puis Eau-Glycérol, pour ensuite discuter de l'effet d'ajout d'un polymère : le Poly-Vinyl-Alcool (PVA). Aucune analyse thermique n'a été menée durant ces campagnes d'expériences puisque leur interprétation peut être compliquée à l'heure actuelle. Seules des gouttes de volume  $V = 0.5 \mu L$  s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = (55 \pm 5) \%$  ont été étudiées.

#### A. Mélange binaire Eau-Ethanol

Une première stratégie pour influencer les dépôts est d'utiliser un solvant dont les propriétés d'évaporation et de tension de surface sont différentes de celles de l'eau. L'éthanol paraît donc être un premier bon candidat. L'utilisation de l'éthanol comme composé volatile pour générer des écoulements Marangoni solutaux a largement été étudiée dans la littérature [215, 297]. Ces écoulements peuvent être incontrôlés et créer des turbulences lorsque la goutte étudiée est déjà un mélange binaire [164, 166, 168, 169, 171]. Dans ces travaux, l'étude des vortex de température a été réalisée lorsque la goutte s'évapore naturellement (refroidissement par évaporation) ou lorsque la goutte est chauffée par le substrat. Ces études sont intéressantes dans le but de modéliser des mouvements convectifs désordonnés à petite échelle. Dans d'autres cas, ces écoulements peuvent être plus laminaires et localisés dans le cas où l'ajout d'éthanol est contrôlé par une source extérieure [112, 113, 115]. Ces dispositifs d'ajout d'alcool par diffusion de vapeur, avec une goutte suspendue au dessus du bain de l'expérience, permettent d'étudier les écoulements Marangoni solutaux de manière précise. Par exemple, Arangalage *et al.* [115]

reprentent le modèle présenté dans la référence [220] pour les tensioactifs afin d'étudier le profil des écoulements radiaux où typiquement  $u_r \sim r$  proche de la source d'alcool. Ainsi, ils ont pu en déterminer "l'épaisseur de peau"  $\delta$  des écoulements en volume. Ces dispositifs sont aussi utilisés pour générer des dépôts localisés [113] comme détaillé dans le chapitre 1 de ce manuscrit. D'autres études se sont consacrées aux mélanges tertiaires afin de modéliser des cas de dépôts plus complexes qui peuvent être obtenus par l'évaporation de boissons alcoolisées [111, 298]. Pour le moment, nous allons explorer le cas d'une goutte binaire de mélange Eau-Ethanol en y ajoutant l'effet thermique du laser. Le protocole expérimental reste le même (paramètres laser, humidité, volume, suspension colloïdale) mis à part le fait que le solvant devient un mélange binaire eau-éthanol contenant une fraction volumique initiale  $C$  en éthanol.



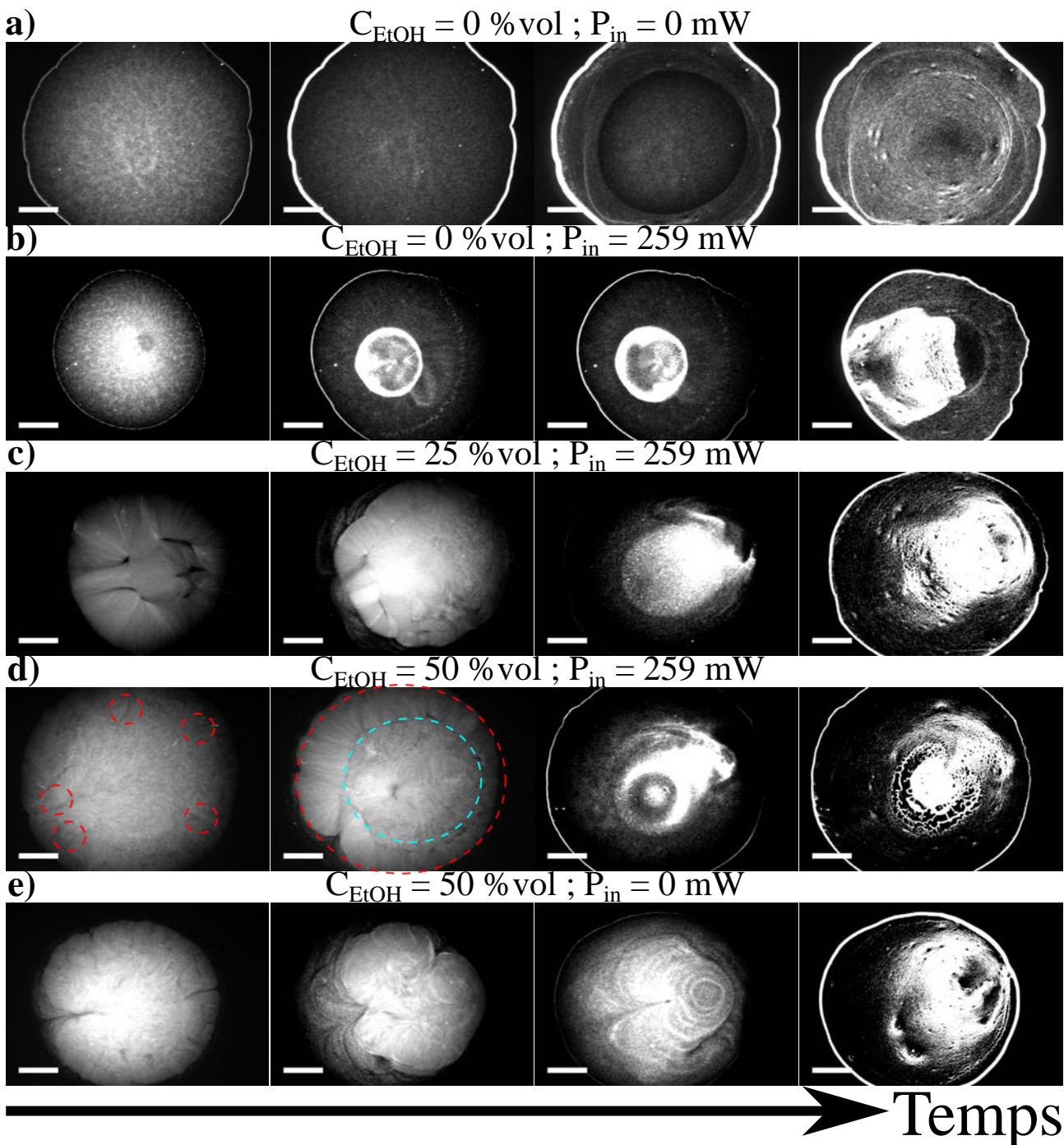
**Figure 5.21** – Schéma illustrant l'apparition d'effet Marangoni solutal à cause de l'évaporation plus rapide de l'éthanol.

A priori, la présence d'une fraction  $C$  en éthanol va générer à la fois une accélération de l'évaporation, ainsi qu'un gradient de tension de surface à cause de son évaporation plus rapide et de sa tension de surface plus basse que celle de l'eau. Ainsi, des contraintes Marangoni vont apparaître, même en l'absence de laser comme le montre la figure 5.21-a où des contraintes Marangoni vont être générées des zones de plus forte évaporation en direction des zones de plus faible évaporation. Malheureusement, ces écoulements sont chaotiques mais peuvent empêcher les particules d'être "perdues" par effet tâche de café. L'idée de l'utilisation du laser est d'essayer de restructurer ces tourbillons de convections ératiques, en y imposant un "contre-écoulement", afin d'obtenir un dépôt plus dense en particules.

L'influence de la fraction volumique initiale en éthanol sur les écoulements et le dépôt est illustrée sur la figure 5.22. Les deux premières lignes (figures 5.22-a et 5.22-b) correspondent à deux gouttes sans éthanol où on illustre la dispersion du dépôt. L'ajout et l'augmentation d'éthanol dans le mélange permet de créer des écoulements très chaotiques au sein de la goutte comme l'illustrent les figures 5.22-c-d et 5.22-e. L'absence de laser en présence d'éthanol donne un dépôt dispersé et décentré comme le montre la figure 5.22-e malgré la présence de tourbillons de convection (effet Marangoni solutal uniquement). En revanche, l'association "effet du laser" avec "effet solutal" permet de mieux stabiliser les écoulements chaotiques comme le montre la répartition des tourbillons indiquée sur la figure 5.22-d. Cela permet d'obtenir des dépôts plus centrés. En effet, l'apparition du chauffage laser crée une zone (cercle cyan figure 5.22-d) où les tourbillons n'existent plus comme l'illustre la figure 5.21-b. Cette zone semble être plus grande que la zone Marangoni  $r_m$  en l'absence d'éthanol, et c'est cette dimension que nous allons



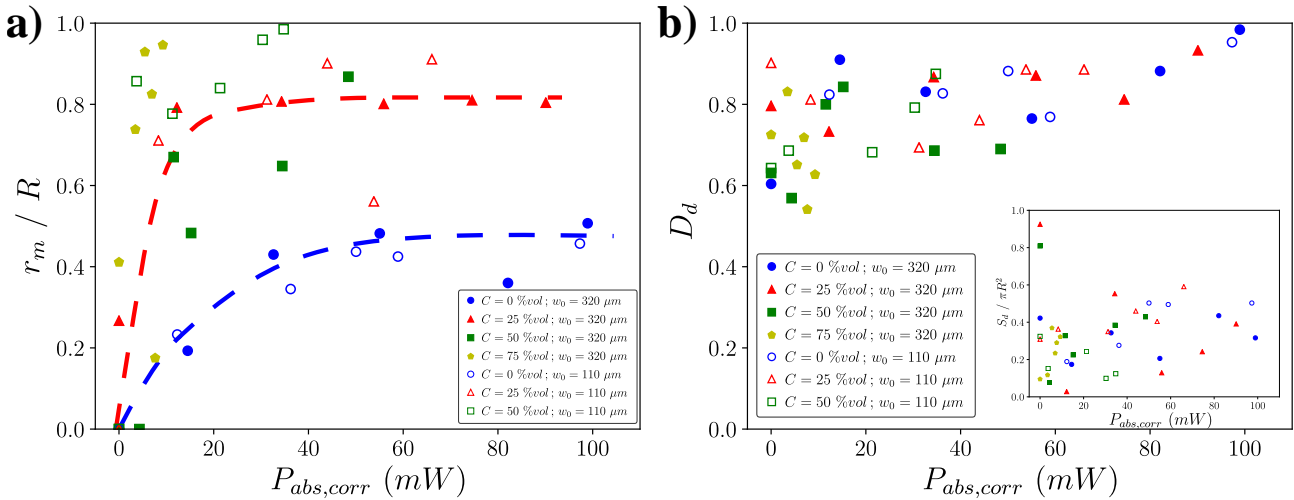
étudier par la suite. Une étude de la dynamique d'évaporation de ces gouttes est présentée en annexe D de ce manuscrit où sont détaillées les mesures et caractérisation de  $t_f$ .



**Figure 5.22** – Séquence d'images d'évaporation de gouttes binaires Eau-Ethanol pour plusieurs cas de concentration et de puissance laser. Barres d'échelle : 500  $\mu\text{m}$ . Sur d) les pointillés rouges correspondent aux vortex de convection (tourbillons d'effet Marangoni solutal) tandis que les pointillés cyans représentent la zone contrôlée par le laser.

L'influence de la fraction initiale en éthanol sur la taille de l'anneau Marangoni et la forme du dépôt est présentée sur la figure 5.23. L'ajout d'éthanol augmente la zone d'action effective du laser (voir figure 5.23-a) puisque de nouveaux gradients de concentrations sont induits par le chauffage laser et que les écoulements Marangoni sont bien plus intenses. Les vitesses

expérimentales sont d'ailleurs impossibles à mesurer avec la caméra utilisée. Cette observation dénote aussi le fait que la présence d'éthanol réduit la pollution non contrôlée de la goutte qui a été mise en avant dans le chapitre 3. En revanche, malgré une plus grande accumulation de particules, la densité du dépôt (figure 5.23-b) et sa surface (insert de la figure 5.23-b) ne semblent pas être améliorées de façon significative par rapport au cas de l'eau pure. Ce résultat vient du fait que bien que la présence d'éthanol permette d'éviter de perdre des particules par effet tâche de café, son absence en fin d'évaporation (moment crucial du dépôt) se fait ressentir malgré tout.



**Figure 5.23** – Étude de l'influence de la concentration en éthanol, pour deux waists laser, sur **a)** le rayon Marangoni (taille du vortex central) et **b)** la densité et la surface (insert) du dépôt. La puissance absorbée est dite "corrigée" puisque l'épaisseur d'eau qui absorbe le rayonnement infrarouge n'est plus  $h_0$  (l'apex) mais  $h_0(1 - C)$  où  $C$  est la fraction volumique de l'alcool. Les lignes en pointillés sont là pour guider le lecteur.

**Conclusion partielle :** En conclusion, malgré l'avantage de l'éthanol à donner des effets solutaux tout en s'évaporant (c'est-à-dire sans réelle pollution), son ajout ne semble pas permettre pour autant d'améliorer la reproductibilité et l'efficacité des dépôts par rapport à l'usage de tensioactifs.

## B. Effet de l'augmentation de la viscosité

Nous avons vu dans la sous-section précédente que les écoulements dus à l'effet Marangoni solutal dans une goutte binaire peuvent être très rapides et peu contrôlables. Un potentiel moyen de mieux contrôler ou de ralentir ces écoulements est d'augmenter la viscosité du système. Une méthode pour ce faire est d'ajouter une huile [299], un polymère ou du glycérol. Avant d'étudier le cas d'un fluide complexe avec du polymère, l'exploitation du glycérol dont les propriétés rhéologiques sont plus simples est présenté dans cette partie. Dans notre cas, le glycérol ne s'évapore pas et des effets de couches très visqueuses risquent d'apparaître pour mieux ralentir l'évaporation [300].

## 1. Utilisation d'un liquide : mélange binaire Eau-Glycérol

A priori, les écoulements vont d'abord être ralentis à cause de la présence de glycérol. Cependant, l'évaporation de l'eau va augmenter la concentration locale en glycérol au niveau de la ligne de contact si l'on reprend le même raisonnement réalisé pour l'éthanol 5.21, et donc augmenter la viscosité et créer "une paroi" impénétrable aux particules. Les écoulements Marangoni, qui auraient dû s'étendre, vont être restreints à cause de ce gradient de viscosité et un "contre écoulement" vers le centre ou contournant les bords devrait être générés. L'ajout du laser devrait augmenter cet effet puisque la viscosité du système évolue en  $\eta(T) \sim \eta_0 e^{-a/T}$ .

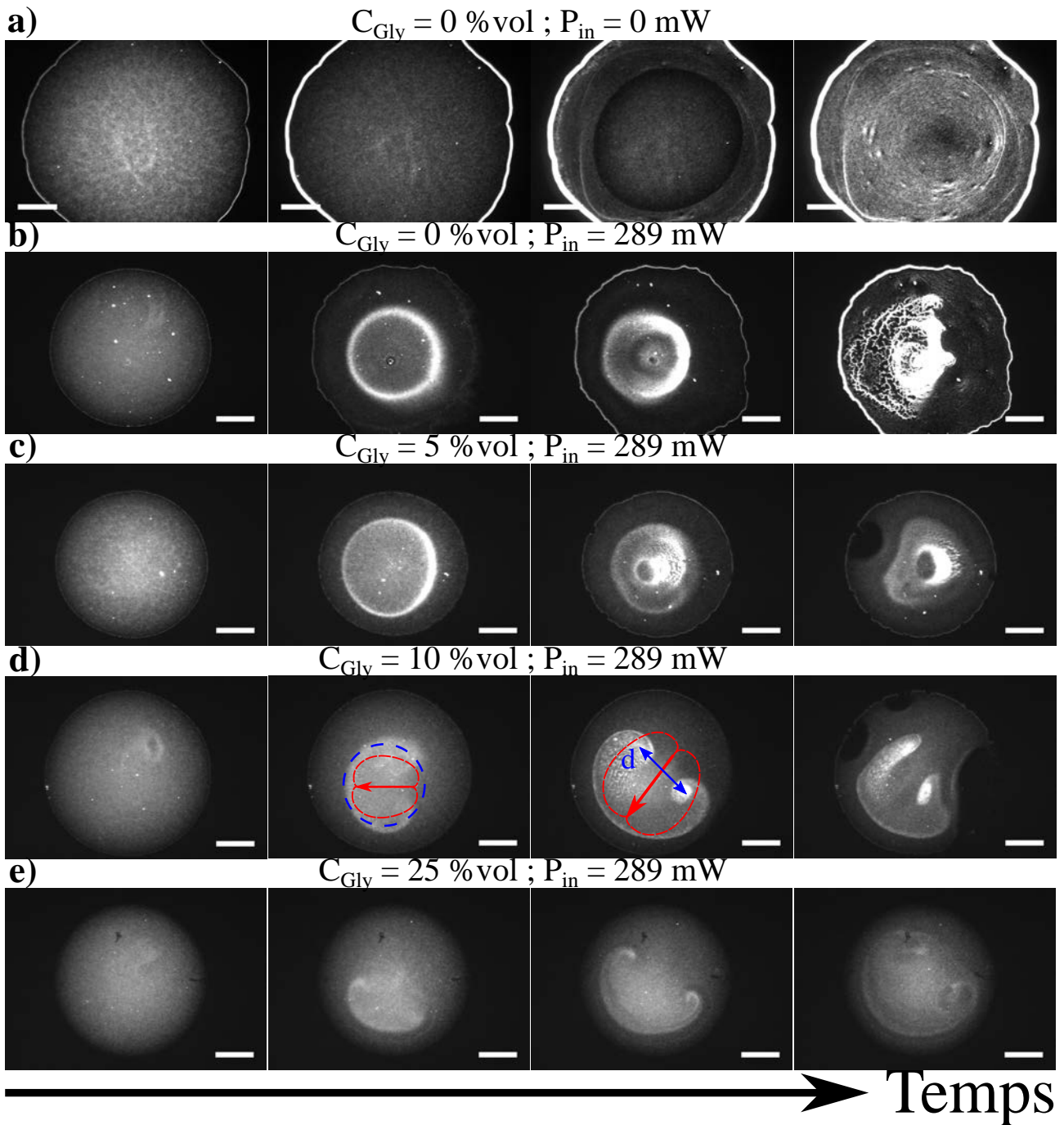
Un exemple de séquences d'images montrant l'influence du glycérol sur les écoulements Marangoni est proposé sur la figure 5.24. L'ajout de glycérol induit des écoulements Marangoni dont la symétrie se brise afin de donner naissance à des écoulements asymétriques (suivant des lignes de dipôles) très lents comme le montre la figure 5.24-d. Cela génère deux vortex symétriques par rapport à l'axe du dipôle, distants de  $d$ , qui vont ensuite faire le tour de la goutte pour se rejoindre de l'autre côté du "dipôle" (*c.f.* la troisième colonne en partant de la gauche). Ceci peut s'expliquer par la création d'un gradient de viscosité à cause du couplage entre un gradient de concentration en glycérol et gradient de température. Ce gradient de viscosité induit un gradient de friction qui empêche bel et bien la pénétration des particules dans la zone de forte viscosité. Enfin, le glycérol ne s'évaporant pas et étant incompressible, aucun dépôt n'est réalisé.

La figure 5.25 montre l'évolution de la taille de l'anneau Marangoni ou de la distance maximale entre les deux vortex en présence de glycérol en fonction de la puissance absorbée corrigée. Nous avons également indiqué le cas sans glycérol. La distance entre les vortex dus au glycérol semble se comporter comme la taille de l'anneau Marangoni sans glycérol. Cela illustre le fait que "la paroi visqueuse" que rencontrent les particules allant vers les bords de la goutte est essentiellement due à l'évaporation (sur les bords) et non à un autre effet Marangoni solutal.

**Conclusion partielle :** Compte tenu de l'impossibilité de déposer les particules sur le substrat et la quasi-indépendance des comportements des écoulements et de l'évaporation face à la présence de glycérol, nous n'avons pas poussé l'étude plus loin, excluant de fait utilisation future du glycérol dans d'éventuelles applications.

## 2. Utilisation d'un polymère : mélange avec du Poly-Vinyl-Alcool

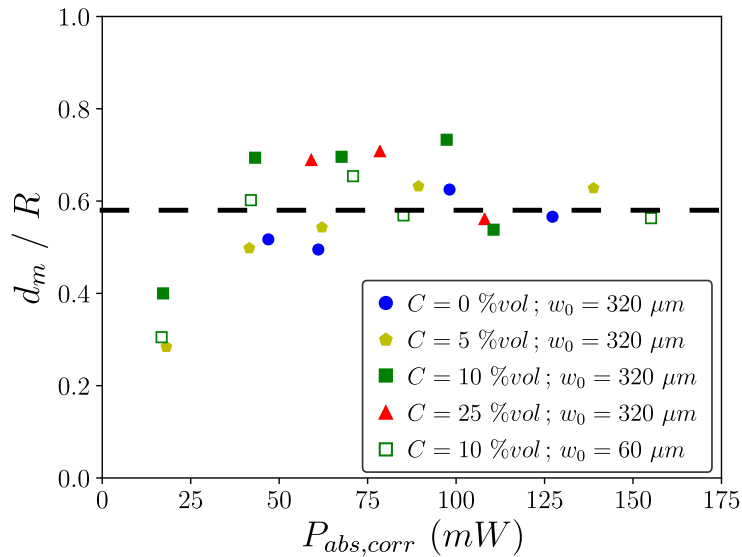
Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de l'ajout de polymères sur l'évaporation et la structuration du dépôt de particules. Nous utilisons ici du Poly-Vinyl-Alcool (PVA) qui est notamment utilisé pour former des membranes [301]. Cela devrait permettre de continuer à observer des effets d'augmentation de viscosité à la ligne de contact, mais aussi de pouvoir piéger les particules dans une matrice solide. Il a été en effet montré que la présence de polymères permet de supprimer l'effet tâche de café [91, 302] grâce à l'apparition d'une zone "morte" [98, 99, 303], associée au gel du polymère. La combinaison des effets dus à la surconcentration de polymères avec des effets Marangoni peut amener à d'autres types de dépôts [111, 289, 304]. Des structures rugueuses peuvent apparaître dans le cas de films qui s'évaporent [100]. La forme et la dimension des textures (en forme de montagne ou de bosse) dépendent notamment de la vitesse d'évaporation du solvant ainsi que de la vitesse de récession de la ligne de contact [305]. La



**Figure 5.24** – Séquence d’images d’évaporation de gouttes binaires Eau-Glycérol pour plusieurs concentrations et puissances laser. Barres d’échelle :  $500 \mu\text{m}$ . Un exemple d’écoulements asymétriques très lents est mis en avant sur d) où deux vortex sont créés et suivent les lignes d’un dipôle.

littérature a commencé à modéliser théoriquement les formes des enveloppes de polymères après séchage à partir du phénomène de transition sol-gel [306, 307].

Une série d’exemples de gouttes de PVA, de concentrations différentes, est proposée sur la figure 5.26. Il est possible de voir qu’une toute petite concentration en PVA (0.01 %wt figure 5.26-a) peut éviter la dispersion du dépôt en fin d’évaporation puisque le dépôt final garde la forme d’un anneau bien circulaire. Cela vient de l’augmentation drastique de viscosité avec

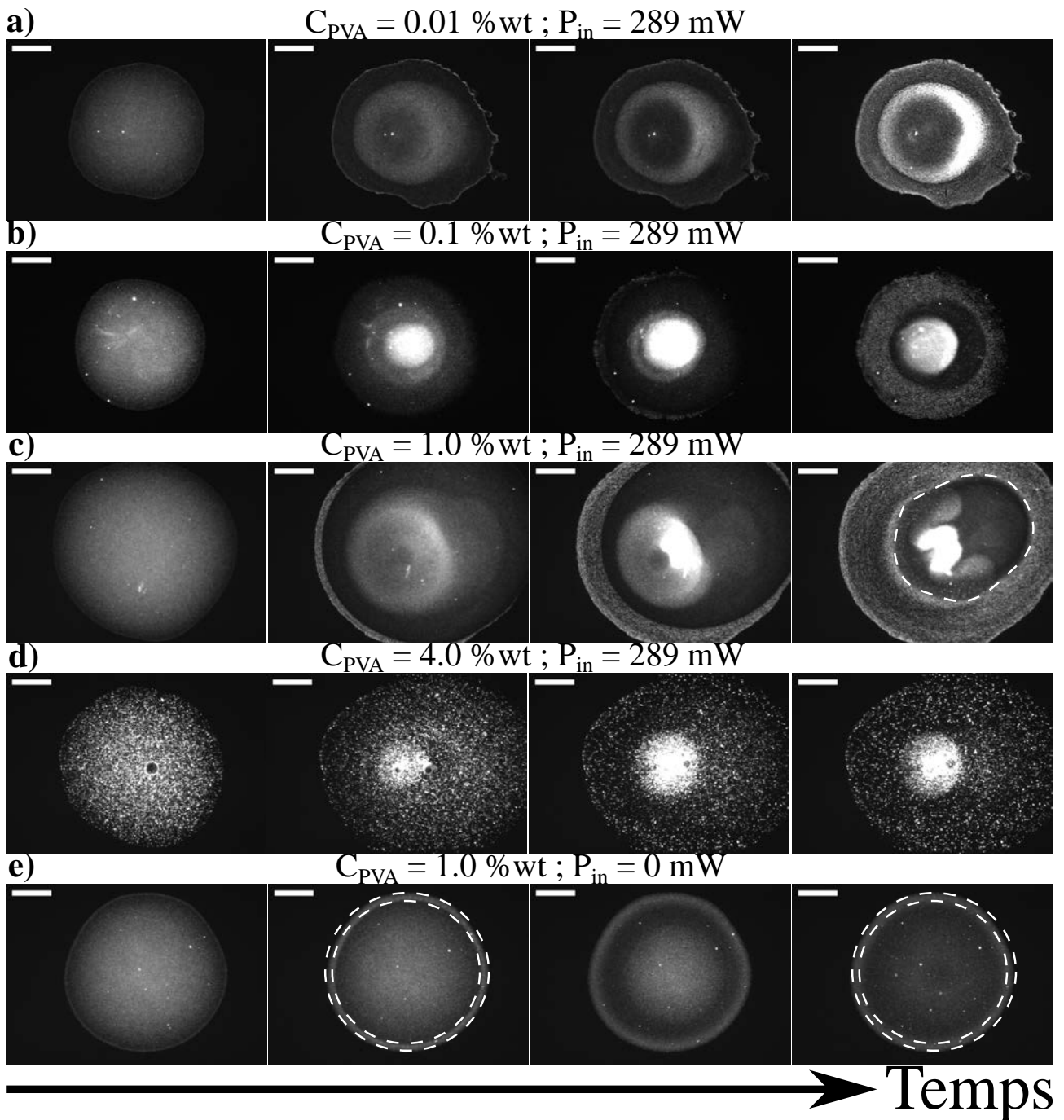


**Figure 5.25** – Étude de l'influence de la concentration en glycérol sur la taille des écoulements Marangoni, symbolisée par la distance entre les deux vortex créés lorsque du glycérol est présent. La puissance absorbée est corrigée de la même manière que précédemment. Les lignes en pointillés noirs sont là pour guider le lecteur.

l'apport en polymères. L'augmentation de la concentration initiale en polymères permet de très bien concentrer les particules dans un cercle dense entouré d'une zone sans particules comme le montrent les figures 5.26-b et 5.26-c. De plus, une zone morte (où les particules se figent) apparaît clairement au niveau des bords de la goutte. Cette zone morte empêche l'effet tâche de café de continuer (voir figure 5.26-e). Pour une concentration initiale trop grande, les particules sont concentrées et piégées dans la matrice de PVA comme le montre la figure 5.26-d. Néanmoins, la qualité du dépôt présente plusieurs agrégats de particules dispersés.

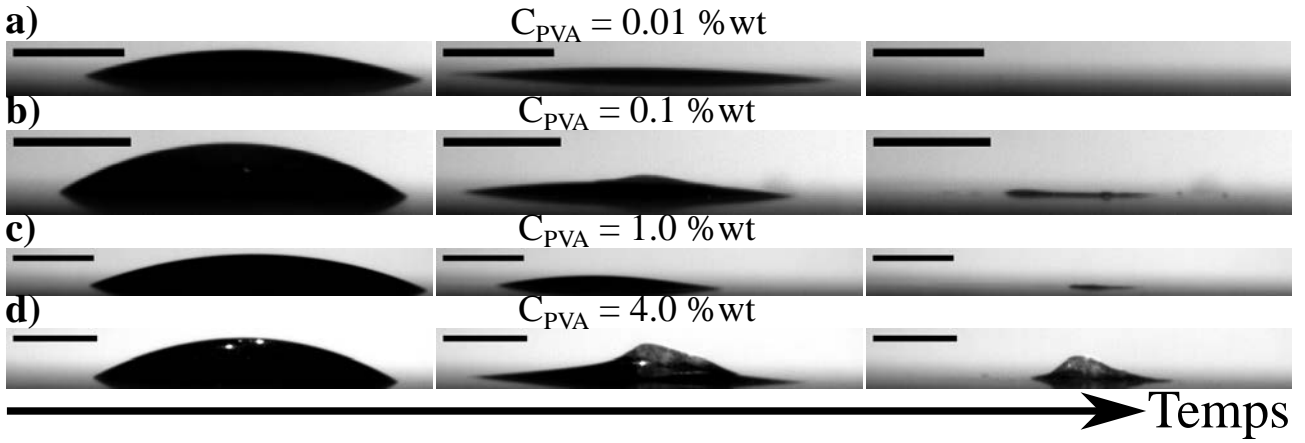
Un exemple de dynamique d'évaporation est proposé sur la figure 5.27. Contrairement au cas des solutions sans polymères, le dépôt final est visible à l'aide d'une caméra observant de côté avec une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Il est donc possible de mesurer l'épaisseur du dépôt qui était habituellement de l'ordre de quelques couches de particules. En parallèle une "bosse" centrale de PVA commence à émerger lors de l'évaporation comme le montre la figure 5.27-b. Cette "bosse" n'a parfois aucun lien avec la forme du dépôt final de particules. Néanmoins, celle-ci semble être renforcée lorsque la fraction initiale en PVA augmente. Une étude plus détaillée de ce phénomène sera proposée dans le prochain chapitre pour des solutions concentrées de particules.

Comme indiqué dans la littérature et comme il est illustré sur la dernière colonne d'images de la figure 5.26, une zone "morte" (où les particules sont figées) apparaît au cours de l'évaporation proche de la ligne de contact. Cet effet est dû à une transition du sol-gel du polymère. La dynamique de la largeur de cette zone de gel est présentée sur la figure 5.28-a et augmente avec la concentration initiale en polymères puisqu'une compacité maximale apparaît plus facilement. La présence du laser (en symboles creux sur la figure 5.28-a) ne semble pas affecter de manière significative l'apparition de cette zone morte. Cela provient du fait que le laser agit essentiellement au centre de la goutte et n'a pas d'influence sur les phénomènes qui se passent aux bords.

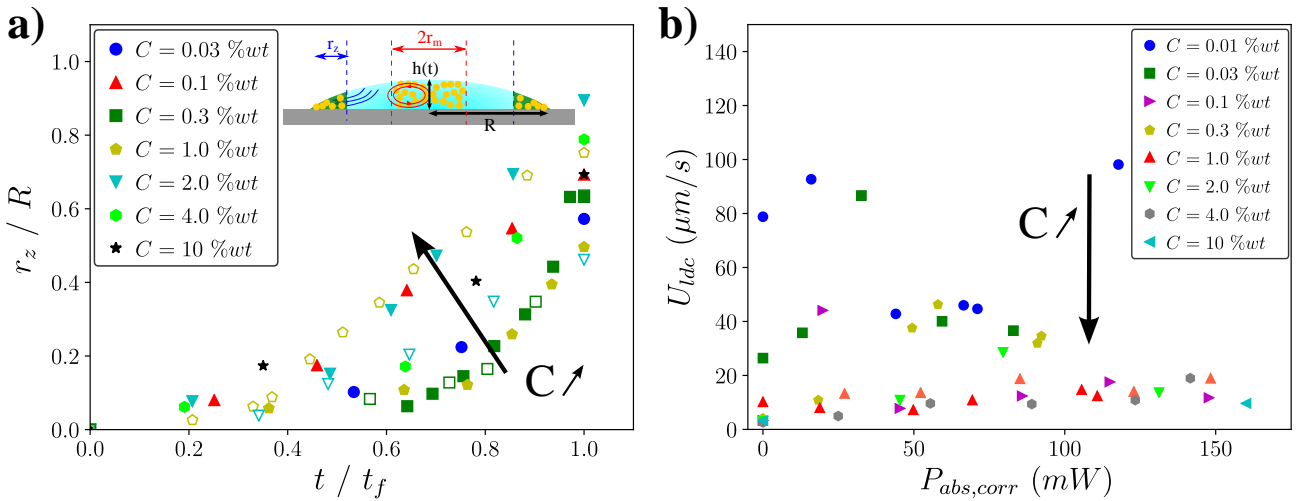


**Figure 5.26** – Séquence d'images d'évaporation de gouttes d'eau contenant du PVA pour plusieurs concentrations et puissances laser. Barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ . Sur c), la zone en pointillés blancs indique une zone sans particules, tandis qu'en e) la zone entre les deux ellipses en pointillés blancs indique la zone morte (croûte de PVA).

De l'apparition de cette zone morte, il est possible d'en déduire une vitesse caractéristique de la récession de la ligne de contact. Cette grandeur est présentée sur la figure 5.28-b et montre que cette vitesse diminue drastiquement avec l'augmentation de la concentration en polymères, et reste indépendante de la puissance laser et de la concentration à partir de  $C = 1 \text{ \%wt}$ . Cela s'explique par l'augmentation de la viscosité avec la présence de PVA.



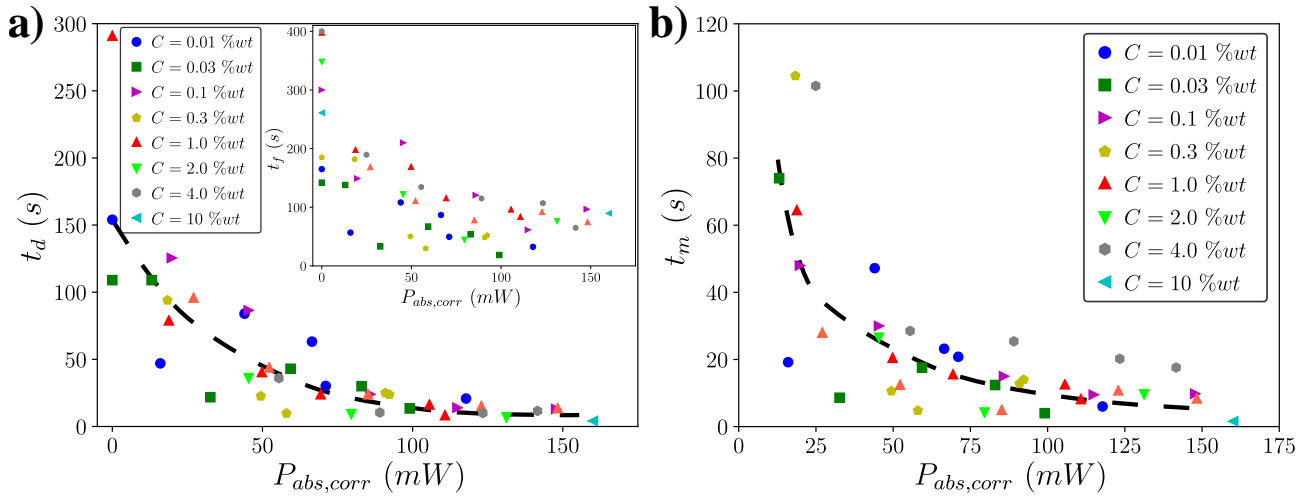
**Figure 5.27** – Séquence d’images d’évaporation des gouttes de PVA de la figure 5.26 mais observées de côté pour une puissance injectée  $P_{in} = 289 \text{ mW}$ . Barres d’échelle :  $500 \mu\text{m}$



**Figure 5.28** – **a)** Dynamique de la taille de la zone "morte" où les particules sont réparties de manière uniforme sur le substrat à cause de l’absence d’eau (zone "gelée") pour des gouttes sans laser (symboles pleins). Les symboles creux correspondent aux expériences en présence de laser de puissance injectée  $P_{in} = 209 \text{ mW}$ . **b)** Influence de la concentration initiale en PVA sur la récession de la ligne de contact.

L’étude des paramètres associés à l’évaporation est proposée sur la figure 5.29. Le temps pour lequel la ligne de contact commence à se décrocher ( $t_d$ ) et le temps d’évaporation sont tracés en fonction de la puissance absorbée corrigée sur la figure 5.29-a pour plusieurs concentrations initiales en PVA. Le temps de décrochage ne semble pas dépendre de la concentration en PVA, tandis que le temps d’évaporation augmente lorsque la concentration augmente. Cette observation s’explique par le fait que le polymère forme une croûte protectrice en surface limitant l’évaporation [308].

De manière contre-intuitive, le temps d’apparition de l’anneau Marangoni ne semble pas dépendre explicitement de la concentration en polymères comme le suggère la figure 5.29-b. Le chapitre 3 nous avait montré que l’ordre de grandeur du temps caractéristique Marangoni se comporte comme  $t_m \sim \eta$ , néanmoins, la concentration intervient dans la viscosité et il est



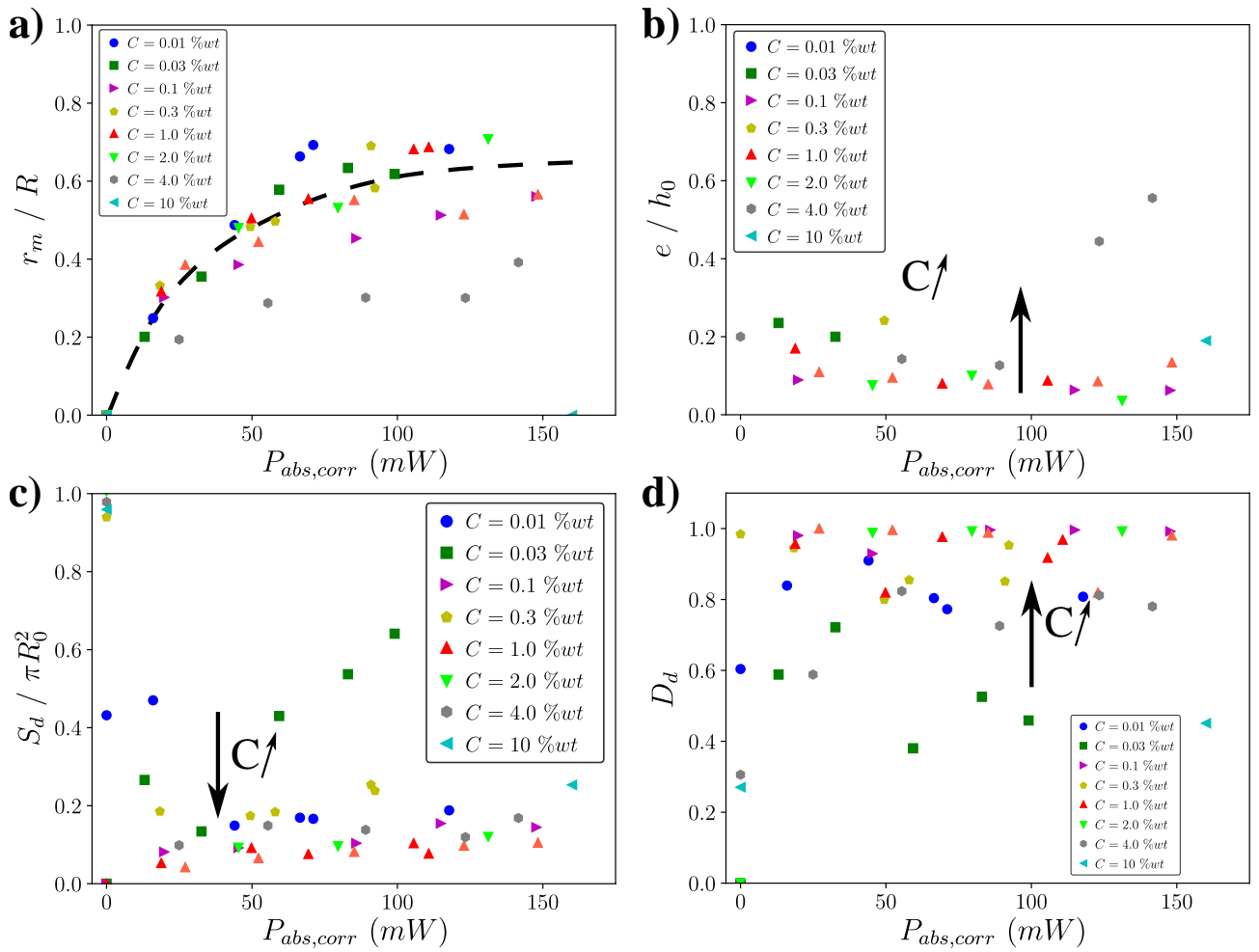
**Figure 5.29** – Étude de l'influence en concentration du PVA sur l'évaporation et l'étalement des gouttes en fonction de la puissance absorbée (corrigée de la même manière que précédemment) pour **a)** le temps de décrochage de la ligne de contact (temps d'évaporation en insert) et **b)** le temps d'apparition de l'anneau Marangoni. Les lignes en pointillés noirs sont présentes pour guider le lecteur.

possible qu'un effet de gradient de concentration en PVA apparaisse. Ce gradient de concentration est responsable de la création de la zone morte et peut ralentir la stabilisation de l'anneau Marangoni.

L'étude du dépôt et des écoulements est présentée sur la figure 5.30. La taille de l'anneau Marangoni ne semble pas dépendre de la concentration initiale en PVA, sauf pour les cas de fortes concentrations comme le montre la figure 5.30-a. L'épaisseur du dépôt n'est, quant à elle, observable qu'à partir d'une certaine concentration en polymère et ne semble pas spécifiquement dépendre de la puissance absorbée comme le montre la figure 5.30-b.

L'ajout de PVA semble avoir la même influence que les tensioactifs sur la surface et la densité du dépôt. L'augmentation de la concentration en PVA permet d'avoir des dépôts bien plus petits comme le montre la figure 5.30-c. La puissance absorbée semble permettre de légèrement augmenter la surface du dépôt. De manière complémentaire, les dépôts se densifient en présence du PVA comme le montre la figure 5.30-d. Cela provient de l'augmentation de la viscosité aux bords de la goutte et donc du ralentissement de la récession de la ligne de contact qui a tendance à étaler le dépôt en fin d'évaporation. De la même manière, la surconcentration globale du PVA permet aussi de geler les particules au centre.





**Figure 5.30** – Étude de l'influence en concentration du PVA sur les écoulements Marangoni et la forme du dépôt. **a)** Rayon Marangoni, **b)** épaisseur du dépôt final, **c)** surface du dépôt final et **d)** densité du dépôt en fonction de la puissance absorbée corrigée.

## Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre que la qualité (surface et densité) du dépôt obtenu par le chauffage laser d'une goutte de suspension aqueuse peut être très dispersée et donc peu contrôlable. Nous avons essayé d'améliorer la qualité de ce dépôt en exploitant, en plus de l'effet Marangoni thermique, d'autres effets. Nous avons vu que l'augmentation de la concentration en charge, via l'ajout de sel, n'a pas amélioré la qualité du dépôt. Nous avons ensuite exploité les effets Marangoni solutaux en ajoutant soit des tensioactifs (SDS et Triton X-100), soit de l'éthanol. Dans le cas de l'éthanol, son évaporation très rapide génère des tourbillons tout aussi rapides et peu contrôlables dispersant le dépôt. Cela a conduit à l'éloigner des possibilités d'amélioration bien que l'éthanol ait l'avantage de s'évaporer et donc de ne pas polluer le substrat. L'ajout de tensioactifs a permis en revanche d'obtenir des dépôts plus centrés, concentrés et denses. Les deux types de tensioactifs (SDS chargé et Triton X-100 neutre) induisent des comportements très différents quant à la dynamique d'accumulation de particules. Il semblerait que le Triton X-100 soit bien plus efficace car les écoulements Marangoni "partent" d'une zone proche des bords, pour ensuite se concentrer au centre. Cela provient de la saturation de l'interface en molécules tensioactives. Enfin, nous avons vu que l'ajout de glycérol pour augmenter la viscosité du système ne permettait pas d'obtenir des dépôts, tandis que l'ajout de PVA permet de figer les particules dans une matrice sans avoir de dispersion du dépôt sur les bords à cause de l'évaporation.

L'ensemble des observations faites dans ce chapitre amène à penser que pour réaliser des dépôts denses (ou plutôt à faible porosité) et précis il est préférable d'utiliser : soit des polymères pour piéger les particules dans une matrice, soit d'utiliser des tensioactifs. La première méthode est intéressante pour la stabilité du dépôt, tandis que la seconde est clairement plus économique. En revanche, ces deux méthodes introduisent une pollution du système, ce qui, à long terme, sera à anticiper ou à modifier pour de futures applications.

Dans le chapitre suivant, nous allons revenir sur un phénomène déjà observé lors de l'étude avec le PVA : la formation d'une "bosse" de polymères/particules au cours de l'évaporation d'une solution initialement très concentrée.

# Chapitre 6

## Évaporation de solutions concentrées : instabilités mécaniques

---

Nous avons vu au cours de cette thèse que l'évaporation d'une suspension colloïdale permet d'auto-assembler des particules. Le contrôle de l'organisation des particules sur une surface se fait au travers des écoulements au sein de la suspension. Jusque là, nous nous sommes attachés aux solutions diluées (fraction massique  $C_\phi \approx 0.1 \text{ \%wt}$ ) pour lesquelles on peut considérer que les composants du soluté n'interagissent peu entre eux jusqu'à l'étape d'auto-assemblage. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux solutions initialement concentrées afin d'observer des dépôts en 3D comme nous avons commencé à le voir avec les solutions de PVA (chapitre 5). Des études ont montré que les solutions concentrées permettent d'induire des effets intéressants. Par exemple, l'exploitation de la solidification de solutions polymères pour générer des surfaces rugueuses a été étudiée dans la littérature [100, 289, 309]. En fin de chapitre précédent, nous avons commencé à utiliser des polymères pour lier les particules dans une matrice ouvrant ainsi la possibilité d'obtenir des dépôts plus robustes. Les gouttes de sang, pouvant être considérées comme un autre type de solutions concentrées, ont suscité un intérêt général. Que l'on étudie l'étalement [310] ou le séchage de gouttes de sang [57, 63, 242, 311], leur constitution très complexe a ouvert un large panel d'applications comme la détection de maladies au travers de l'exploitation du phénomène de formation de croûtes solides. La formation de ces croûtes de particules dépend de leur mode d'accumulation et donc des écoulements au sein du solvant. Cela peut amener à des organisations ayant des propriétés de biréfringence [312] selon les contraintes mises en jeu. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence des écoulements induits par chauffage laser sur la formation de ces films de particules nanométriques en régime de forte concentration.

### I. Les effets observés pour de fortes concentrations en particules

Dans cette partie, nous allons balayer le panel d'effets obtenus lors de l'évaporation de suspensions initialement très concentrées en particules. Nous allons tout d'abord détailler ce

qui a été obtenu dans la littérature en l'absence de chauffage, afin de regarder quels sont les effets modifiés en présence de chauffage laser. Nous allons considérer dans tout le chapitre des gouttes d'eau contenant du Ludox TM-50 (billes de silice de diamètre  $D = 22 \text{ nm}$ ) en fraction massique  $C$  variant de 1 à 40 %wt. Les gouttes déposées ont toutes un volume initial  $V = 0.5 \mu\text{L}$ .

## A. Études sans laser et état de l'art : craquelures et flambage

Deux grands types d'effets peuvent apparaître selon la géométrie des gouttes. La littérature [17] distingue le cas des craquelures, plutôt présentes lorsque l'évaporation a un caractère "horizontal" (gouttes à faible angle de contact avec effet tâche de café) et caractéristique des peintures ; par rapport au cas des instabilités de flambage lorsque l'évaporation a un caractère "vertical" (gouttes d'angle de contact proche de  $90^\circ$  pour une évaporation plus homogène).

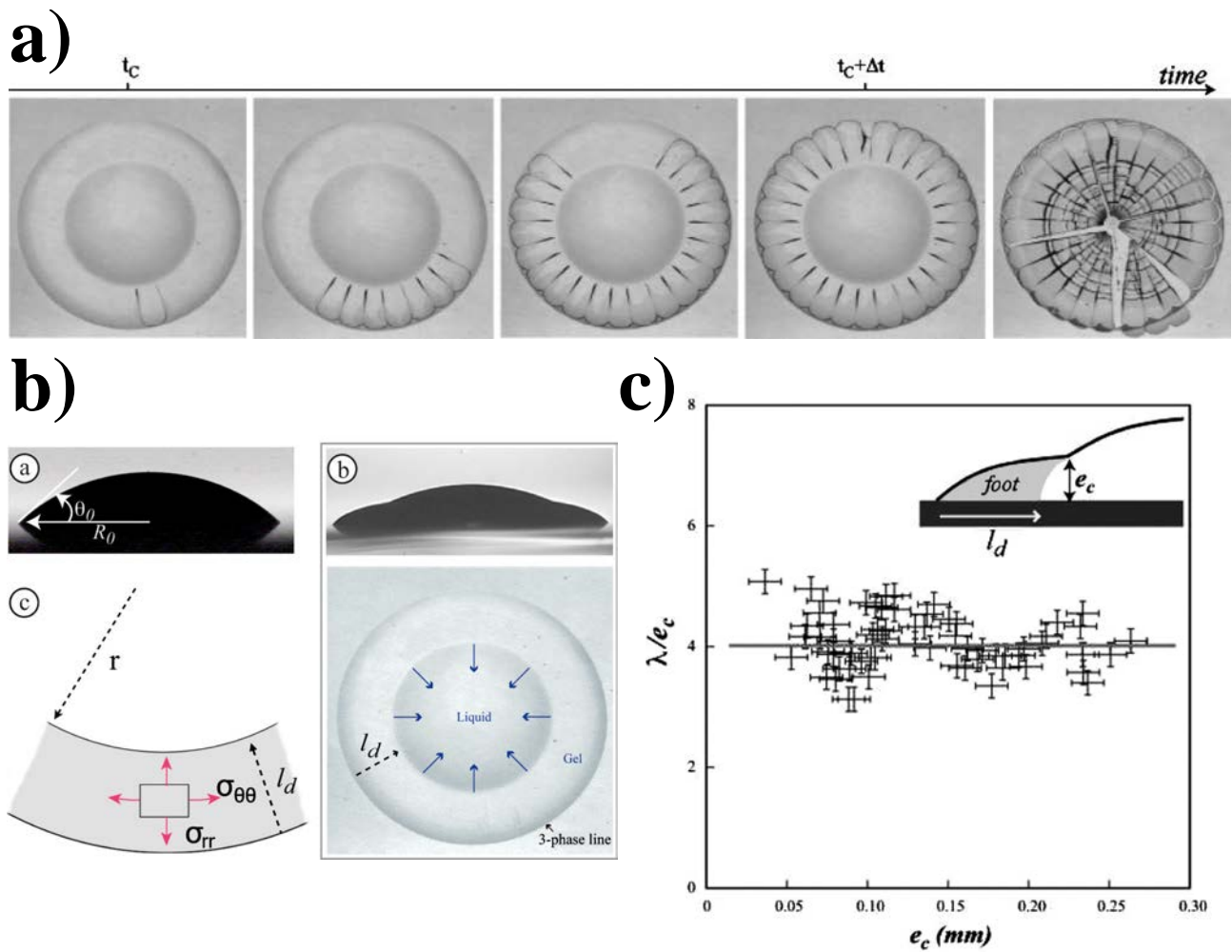
### 1. Évaporation "horizontale" : Craquelures

Les craquelures ont longtemps été étudiées et restent un sujet qui ouvre à plusieurs applications [313]. Un exemple, sans chauffage laser, est proposé sur la figure 6.1-a, extraite de la référence [314], pour une goutte initialement composée d'une fraction volumique  $\phi = 20 \text{ \%vol}$  en Ludox. Au cours de l'évaporation, les particules s'accumulent en assez grand nombre pour former une croûte aux bords de la goutte. À la fin de l'évaporation, des craquelures partant de la ligne de contact et se dirigeant vers le centre apparaissent (illustrées sur la figure 6.1-b). Ce phénomène résulte d'une compétition entre les contraintes imposées par l'évaporation et la capillarité [315–321]. La forme de ces craquelures et leur condition d'apparition dépendent de la constitution de la solution au travers des propriétés mécaniques des particules [322] ou de la salinité de la solution [323]. La répartition des craquelures est notamment reliée à l'épaisseur de la couche séchée ainsi qu'à la vitesse d'évaporation [314, 324, 325] comme le montre la figure 6.1-c (extraite de [314]). À de plus faibles concentrations (typiquement 10 %wt de Ludox), l'opale de particules peut se courber à cause des contraintes capillaires engendrées par l'évaporation [326, 327]. Ce phénomène porte le nom de "delamination" en anglais et sera observé mais non étudié dans cette thèse.

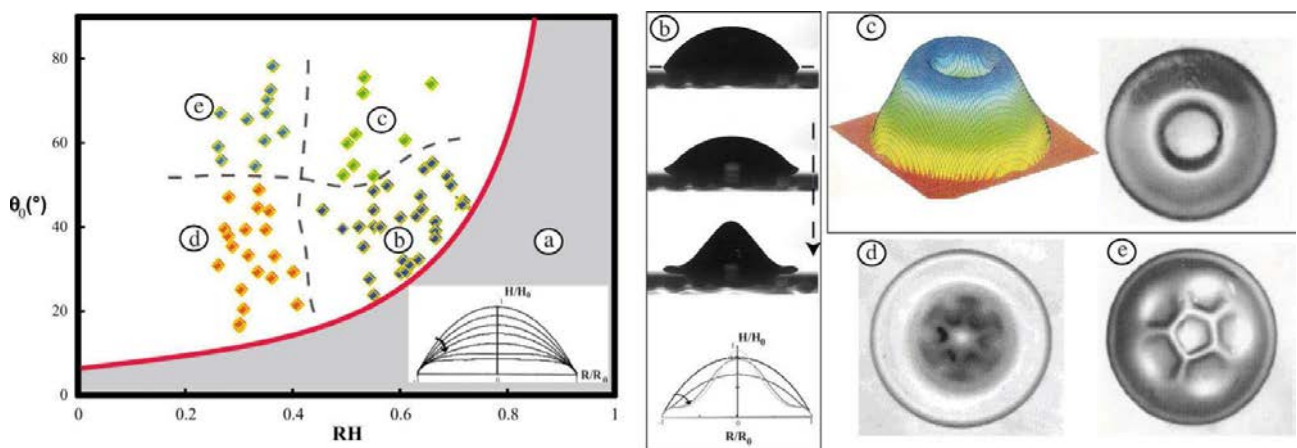
### 2. Évaporation "verticale" : Flambage

Dans certains cas où la concentration en particules est plus grande (typiquement 40 %wt) et que l'angle de contact approche  $90^\circ$ , un autre phénomène apparaît : l'instabilité de flambage. Cette instabilité correspond à l'apparition soudaine d'un "dôme" de particules (ou de polymère) qui se sont accumulées au centre de la surface de la goutte [308, 328–330]. La condition de formation de cette croûte de particules ou de polymères est décrite par les caractéristiques de la suspension et par la vitesse d'évaporation [307, 328]. De manière intéressante, cette instabilité apparaît uniquement sous certaines conditions initiales comme le montre la figure 6.2 extraite de [17] et complétée dans [328].

En effet, l'instabilité de flambage ne s'observe que lorsque l'angle de contact initial  $\theta$  dépasse une certaine valeur (en trait rouge sur le graphique de la figure 6.2) qui dépend du taux d'humidité, délimitant un diagramme d'existence du flambage à partir des seuls paramètres de



**Figure 6.1** – Images extraites de [314]. **a)** Un exemple de dynamique temporelle de craquelures aux bords d’une goutte de Ludox en fraction initiale  $\phi = 20$  %vol. **b)** Schémas des contraintes et observation de côté. **c)** Résultats obtenus : la longueur d’onde des craquelures est proportionnelle à l’épaisseur de la couche séchée.



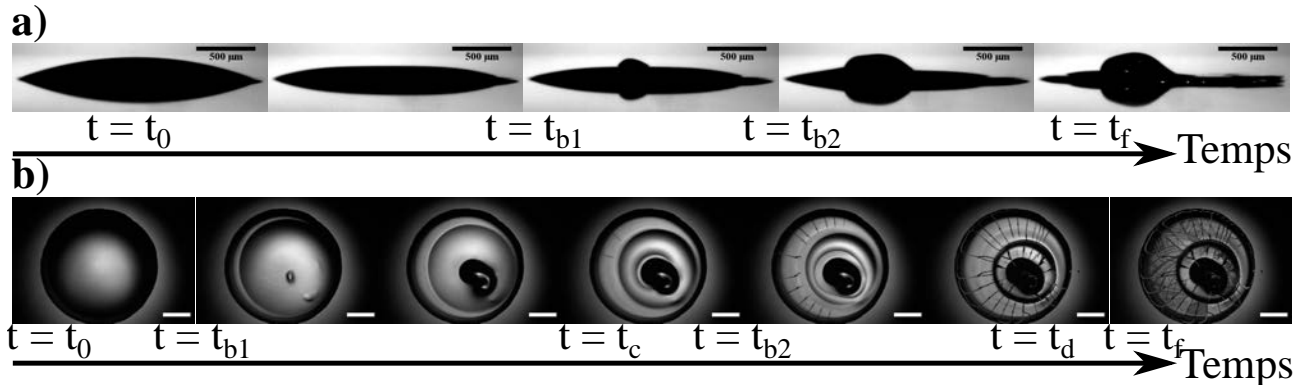
**Figure 6.2** – Figure extraite de [17] présentant un diagramme  $(\theta, RH)$  d’existence d’un flamme mécanique, ainsi que les différentes formes possibles. Le cas étudié ici est une goutte de Dextran (polymère).

l'évaporation. Pauchard *et. al.* [328] ont proposé un modèle décrivant ce diagramme d'existence. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus en présence de chauffage laser.

## B. Modifications dû au chauffage laser

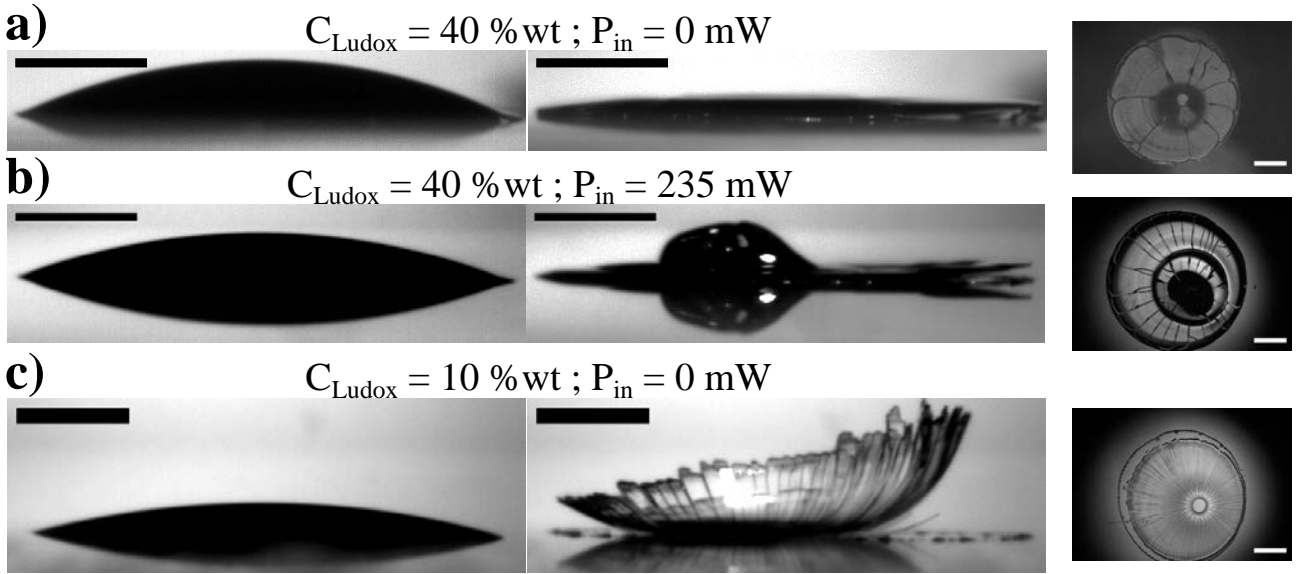
### 1. Présentation des phénomènes : influence du chauffage et des écoulements

Un exemple de dynamique de séchage d'une goutte de Ludox TM-50 est présenté sur la figure 6.3 où l'angle de contact initial est proche de  $25^\circ$  et le taux d'humidité est  $RH \approx 50\%$ . Dans ces conditions (selon [328] et la figure 6.2) et en l'absence de chauffage laser, le flambage (appelé "buckling" en anglais) ne devrait pas se manifester et seulement des craquelures devraient apparaître. De manière intéressante, ceci n'est pas le cas comme le montre la figure 6.3. Malgré des conditions qui étaient défavorables au déclenchement du flambage en l'absence de laser, le chauffage de la solution a permis d'induire un flambage d'une croûte de particule qui s'est accumulée en surface de la goutte. On désigne le temps  $t_{b1}$  comme le temps pour lequel le flambage s'enclenche (figure 6.3-a), et le temps  $t_c$  pour lequel apparaît la première craquelure (figure 6.3-b).



**Figure 6.3** – Séquences d'images présentant l'évaporation d'une goutte de Ludox TM-50 de fraction initiale  $C = 40 \text{ \%wt}$  pour les conditions  $V = 0.5 \text{ } \mu\text{L}$ ,  $RH \approx 50 \text{ \%}$ ,  $w_0 = 320 \text{ } \mu\text{m}$  et  $P_{in} = 235 \text{ mW}$ . **a)** Observation de côté et **b)** observation de dessous. Toutes les barres d'échelles :  $500 \text{ } \mu\text{m}$ . Le flambage apparaît à l'instant  $t_{b1}$  et se termine à l'instant  $t_{b2}$ , tandis que les premières craquelures apparaissent à l'instant  $t_c$  et une éventuelle délamination à l'instant  $t_d$ .

Les grandeurs caractéristiques de ces phénomènes de craquelures (périodicité) et de flambage (dynamique et taille) dépendent à la fois de la concentration initiale en particules et de la puissance laser comme le montre la figure 6.4. En effet, le chauffage laser semble induire un flambage si l'on compare les figures 6.4-b, mais son implication dans le processus est limitée par la concentration initiale à la vue de la figure 6.4-c. En revanche, il semblerait que la concentration en particules ait une influence sur la période des craquelures si l'on compare les figures 6.4-a et 6.4-c tout comme la puissance laser (figures 6.4-a et 6.4-b).



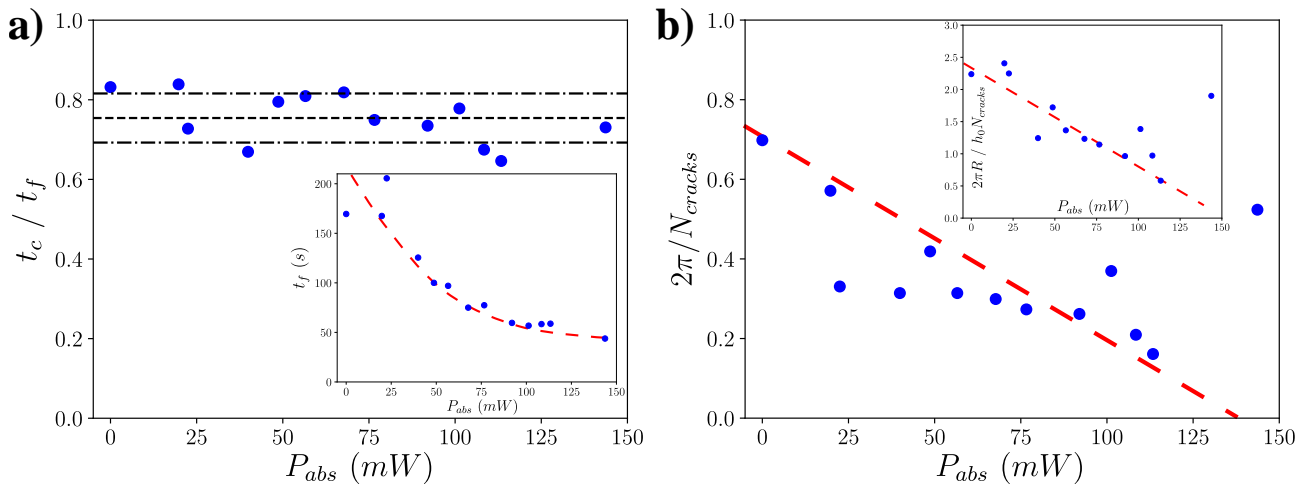
**Figure 6.4** – Séquences d’images présentant les états : avant évaporation et après évaporation, de gouttes de Ludox TM-50 dans les conditions  $V = 0.5 \mu L$ ,  $RH \approx (53 \pm 3) \%$  et  $w_0 = 320 \mu m$  pour plusieurs concentrations initiales. Toutes les barres d’échelles :  $500 \mu m$ . Un exemple de délamination est présenté sur c).

## 2. Effet du laser sur les craquelures

On pourrait naturellement s’attendre à ce que le laser, de par sa zone d’action limitée à (approximativement) son waist, n’ait pas d’influence sur les craquelures présentes aux bords de la goutte. En réalité, son influence est relativement subtile et est suggérée sur la figure 6.5. Le temps d’évaporation est rappelé en insert de la figure 6.5-a et diminue avec la puissance absorbée<sup>1</sup> comme vu dans le chapitre 4 pour les gouttes de suspension diluées. Le temps pour lequel apparaît la première fracture  $t_c$  est présenté sur la figure 6.5-a et, lorsqu’il est renormalisé par le temps d’évaporation, semble être indépendant de la puissance laser. La diminution de ce temps lorsque la puissance laser augmente s’explique par le fait qu’il dépend de la vitesse d’évaporation dans la zone où les craquelures apparaissent [314]. Le chauffage laser augmente la vitesse d’évaporation de manière globale, ce qui est en accord avec les résultats présentés sur la figure 6.5-a. Le fait que  $t_c \approx 0.77 t_f$  décrit le fait que pour que les craquelures apparaissent, les particules doivent s’être accumulées à une fraction volumique  $\phi_g$  ( $\phi_g = 0.64$ , "random close packing") pour pouvoir se solidifier avant qu’une fracture apparaisse. Cette tendance de  $t_c/t_f \approx \text{constante}$  correspond alors bien au fait que c’est le chauffage laser qui accélère l’évaporation de manière globale (à travers  $t_f$ ) et qui est le processus régissant l’accélération de la formation de ces craquelures.

En revanche, la périodicité moyenne ( $\lambda_{cracks} = 2\pi R/N_{cracks}$ ) des craquelures dépend de la puissance laser comme le montre la figure 6.5-b, et semble diminuer linéairement avec la puis-

1. On rappelle que la puissance absorbée est calculée avec :  $P_{abs} \approx P_{in} (1 - e^{-\beta h_0(1-\phi)})$  où  $\beta = 2354 m^{-1}$  le coefficient d’absorption de l’eau à la longueur d’onde  $\lambda_0 = 1470 nm$  et  $\phi$  la fraction volumique en particules (supposées non absorbantes), se déduisant de la fraction massique  $C$  par :  $\phi = \frac{1}{1 + \frac{1-C}{C_0} \frac{(d_t - (1-C_0))}{C_0}}$  avec  $d_t = 1.35$  la densité initiale de la solution et  $C_0 = 40 \%wt$  la fraction initiale en Ludox. Ce résultat est détaillé en annexe E.



**Figure 6.5** – Étude de l'influence du laser sur les craquelures. **a)** Temps d'apparition de la première craquelure renormalisé par le temps d'évaporation en fonction de la puissance absorbée pour des conditions expérimentales  $C = 40$  % wt,  $V = 0.5$   $\mu$ L,  $RH \approx (53 \pm 3)$  % et  $w_0 = 320$   $\mu$ m. En insert : le temps d'évaporation correspondant. **b)** "Longueur d'onde" renormalisée par le rayon de la goutte des craquelures en bords de gouttes en fonction de la puissance absorbée pour les mêmes gouttes qu'en a). En insert : la "Longueur d'onde" est renormalisée par l'épaisseur. Toutes les courbes en pointillés servent de guide.

sance absorbée. Nous avons choisi de renormaliser ces mesures, en insert de la figure 6.5-b, par l'épaisseur initiale de la goutte  $h_0$  pour recoller aux données<sup>2</sup> présentées sur la figure 6.1-c. La périodicité augmente (donc le nombre de fractures sur le périmètre de la goutte augmente) lorsque la puissance absorbée augmente. Cela provient du fait que le laser ramène les particules vers le centre, créant ainsi une diminution de la concentration locale en particules de Ludox aux bords de la goutte. Ainsi, l'épaisseur de croûte  $e_c$  (voir figure 6.1-c) sous contrainte devient plus petite et il est plus facile de générer des craquelures comme le suggère la comparaison entre les figures 6.4-a et 6.4-c où une goutte 4 fois moins concentrée initialement engendre beaucoup plus de craquelures.

Mise à part la modification du nombre de craquelures obtenues après séchage, nous n'avons pas étudié davantage ce phénomène. En revanche, l'utilisation du laser permet clairement la création d'un "dôme" de particules comme le montrent les figures 6.4-a et 6.4-b, ce que nous allons étudier par la suite.

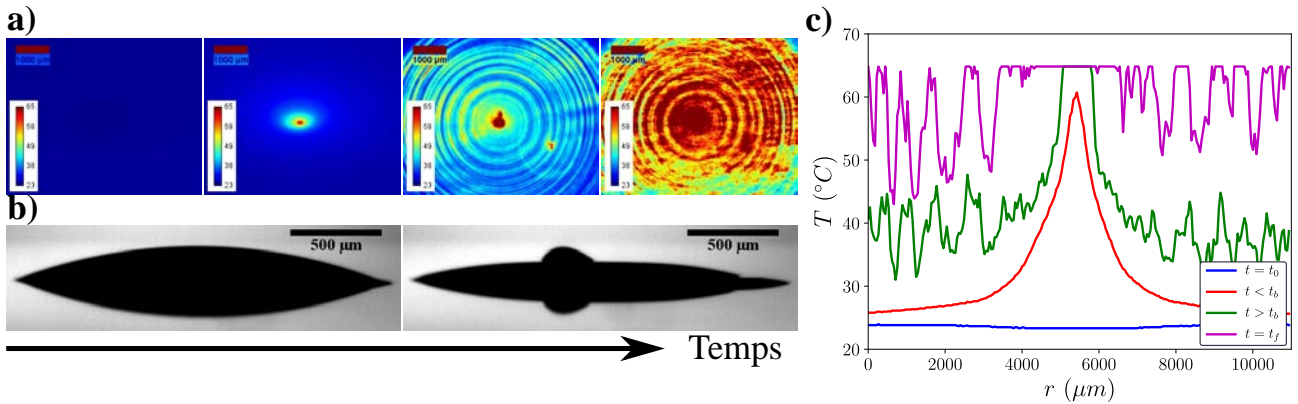
### 3. Instabilité de flambage : limitations géométriques et thermiques

Nous avons vu dans la sous-section précédente que l'accumulation de particules par le chauffage laser permet de créer un "dôme" de particules associé au flambage d'une croûte. La compréhension de la formation de cette croûte nécessite d'analyser la forme des écoulements en parallèle d'une caractérisation thermique. Malheureusement, la composition du système ne permet pas de caractériser le champ de température à cause d'un phénomène de diffraction des infrarouges comme le montre la figure 6.6-a. La température mesurée en est grandement faussée comme

2. En pratique il aurait fallu renormaliser par l'épaisseur de la croûte finale  $e_c$ , mais la présence du flambage en même temps que les craquelures ne nous a pas permis de la déterminer correctement.



cela est clairement illustré la figure 6.6-c. Il n'est donc pas impossible, à l'heure actuelle, de comprendre la forme du champ de température au moment de l'instabilité de flambage.

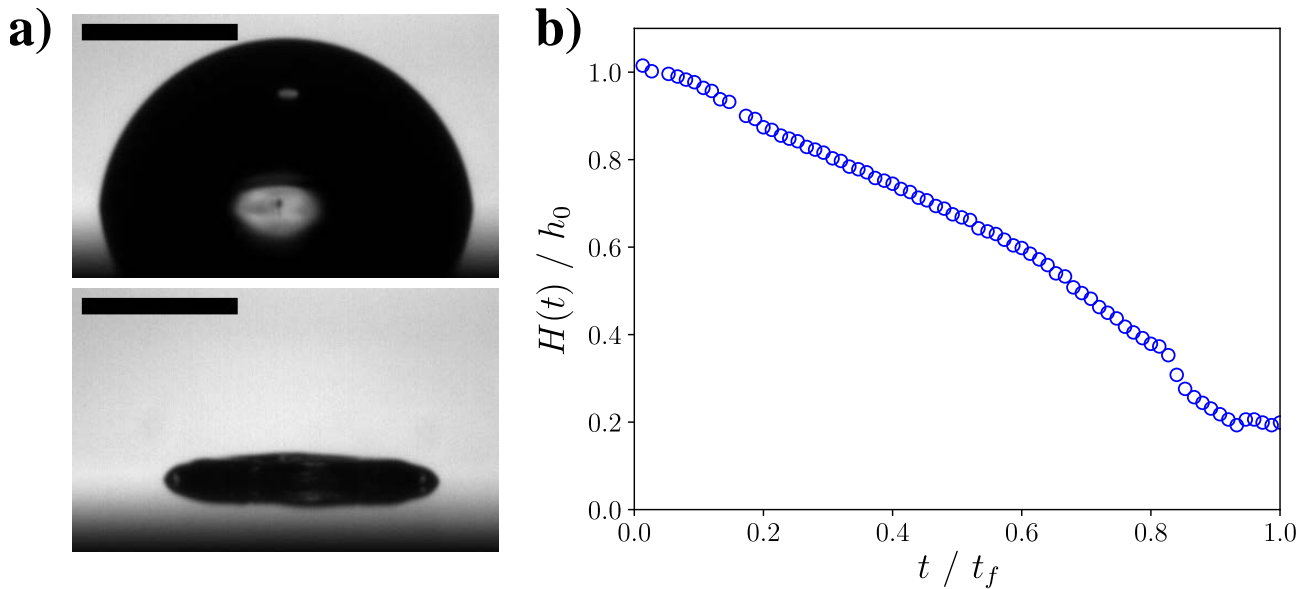


**Figure 6.6** – *Instabilité de flambage et visualisation infrarouge pour une goutte de Ludox TM-50 dans les conditions expérimentales  $C = 40$  % wt,  $V = 0.5$  μL,  $RH \approx (53 \pm 3)$  %,  $w_0 = 110$  μm et  $P_{in} = 195$  mW. **a)** Séquence d'images thermiques. Les barres de couleur indiquent la "température" en °C et les barres d'échelle : 1000 μm. **b)** Images de côté correspondant aux instants  $t = t_0$  et  $t \approx t_b$  (première et troisième images de (a)). Barres d'échelle : 500 μm **c)** Profils thermiques mesurés par les images en a).*

Une autre limitation de notre expérience est aussi présente concernant la visualisation. En réalité, plusieurs formes de flambages ont été observées dans la littérature [308, 328] selon les conditions expérimentales. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au flambage donnant une forme finale de "chapeau mexicain" comme montré sur la figure 6.4-b. Un "chapeau mexicain inversé" peut être observé mais est difficilement caractérisable avec notre montage expérimental comme le suggère la figure 6.7. Nous n'avons donc pas considéré ces formes de flambage dans ce travail.

Enfin, un autre paramètre, qui ne sera pas évalué de manière précise par la suite est l'épaisseur de la croûte de particules après le flambage. En effet, le flambage des particules n'est possible que s'il s'agit d'une croûte de particules (et non d'une montagne pleine). Il est tout de même possible d'estimer l'épaisseur  $\delta$  de la couche de particules flambée en déterminant le volume initial  $V_0$  de la goutte et en le comparant au volume de la coque après séchage  $V_f$  en supposant que  $\delta$  est homogène sur toute la coque. En effet, on sait que le volume occupé par les particules à l'instant initial est  $V_p = \phi_0 V_0$ . Ce même volume se retrouve alors dans le volume  $V_f$  du flambage observé sur la figure 6.9. Ce volume  $V_f$  est calculé numériquement à partir d'une analyse d'image. Ainsi, si  $V_f$  est le volume observé (dôme plein de hauteur  $H$  mesurée), et que  $V_p$  est le volume réel de Ludox associé à la coque d'épaisseur  $\delta$ , alors par conservation de la surface  $S$ , nous pouvons écrire :  $V_f = HS$  et  $V_p = \delta S$ , soit :

$$\delta = H \frac{V_0 \phi}{V_f} \quad (6.1)$$

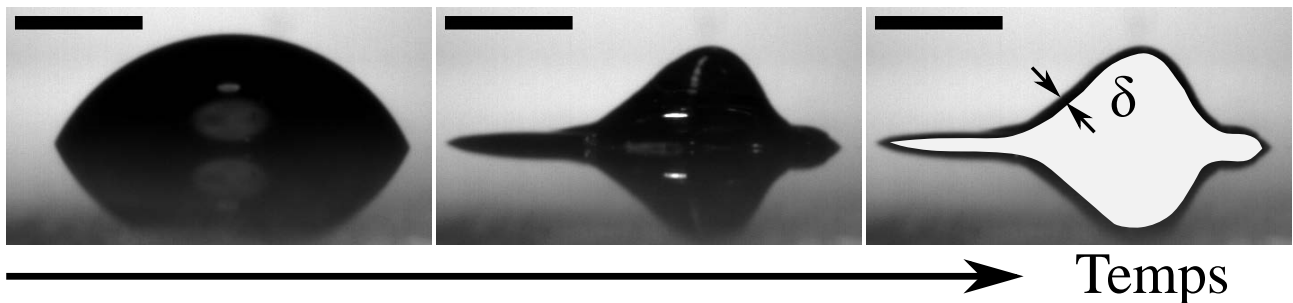


**Figure 6.7** – Étude du flambage en forme de "chapeau mexicain inversé". a) Exemple d'images d'une goutte pour les conditions  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 60\%$ ,  $C = 10 \text{ \%wt}$ ,  $P_{in} = 132 \text{ mW}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . b) Diminution de l'épaisseur au cours du temps. Barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

où les volumes s'estiment par la relation :

$$V = 2\pi \int_0^R r h(r) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} dr \quad (6.2)$$

où  $h(r)$  est le profil de la goutte détecté numériquement. Un exemple est proposé sur la figure 6.9 pour une fraction  $C = 40 \text{ \%wt}$  soit  $\phi = 27 \text{ \%vol}$  en particules de Ludox. Une estimation pour ces images amène à une valeur  $\delta \approx 6 \mu\text{m}$  soit une couche contenant environ 275 sous-couches de particules. À notre connaissance de la littérature, l'ordre de grandeur de  $\delta$  n'a pas été calculé ou déterminé dans cette configuration de flambage<sup>3</sup>. Nous n'avons donc pas poursuivi l'étude de ce paramètre compte tenu de l'impossibilité de comparer sa valeur à d'autres plus robustes.



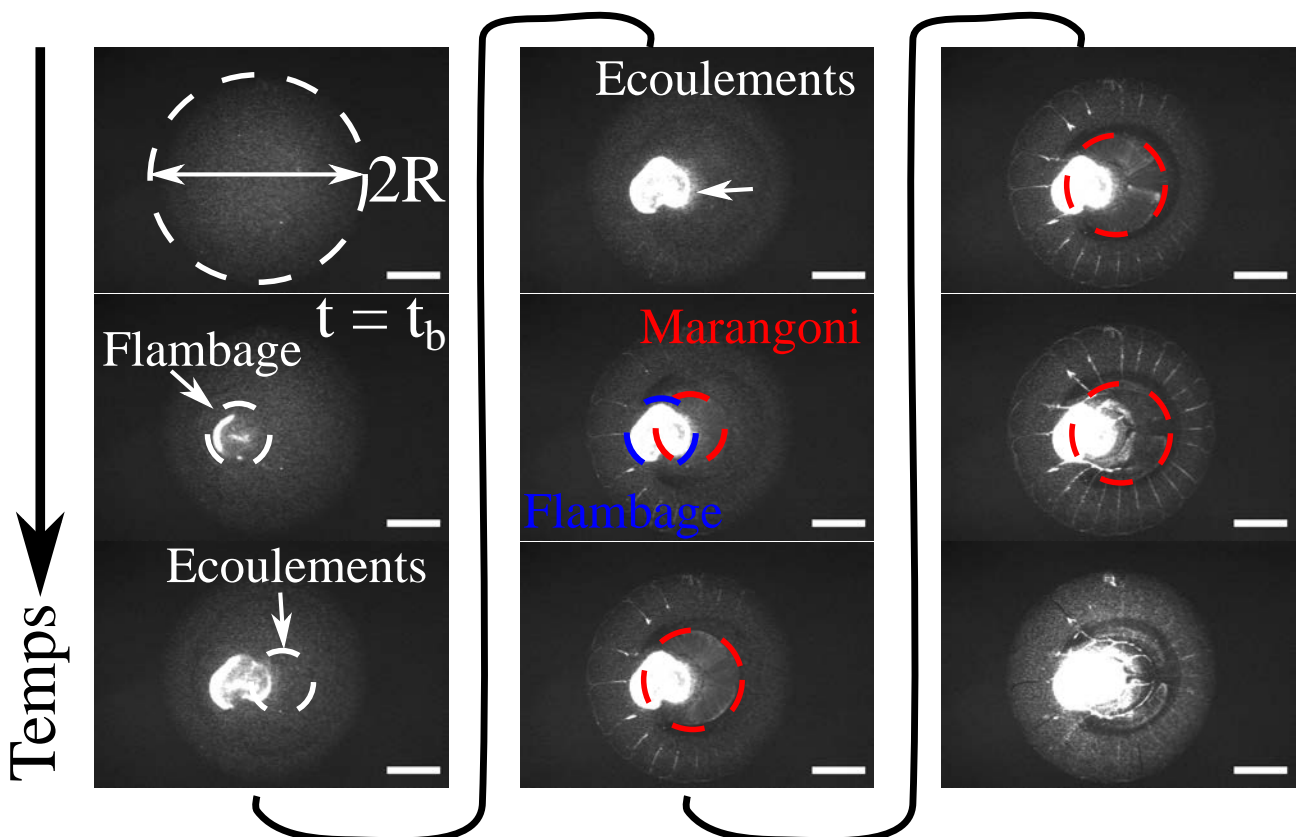
**Figure 6.8** – Exemple d'image de flambage et schéma explicatif de l'épaisseur réelle de la couche de particules flambée. Toutes les barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

3. En réalité, une estimation expérimentale a été proposée dans le cas d'un "flambage inverse" appelé "invasion" dans [331] où l'épaisseur de la croûte flambée était :  $h_B \approx 25 \mu\text{m}$ .

### C. Présentation de l'invagination et influence des écoulements

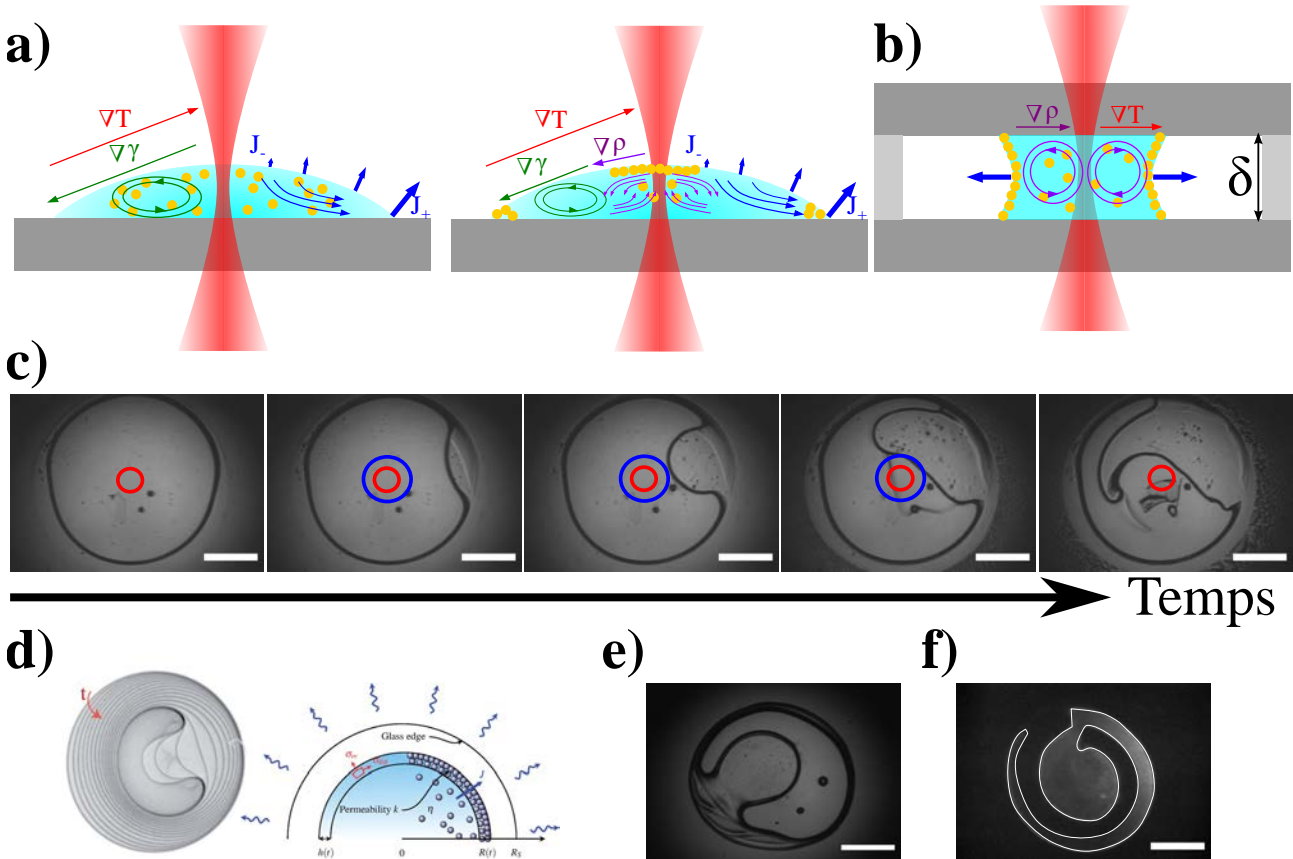
Pour comprendre correctement l'influence de l'action du laser sur la formation des croûtes de particules, il est nécessaire de comprendre séparément : l'influence du chauffage sur l'évaporation qui devrait aider à accumuler des particules en surface de la goutte ; ainsi que l'influence des écoulements qui peuvent aider à accumuler ou séparer les particules.

Nous avons cherché à étudier l'influence des écoulements sur la formation d'un dôme. Un exemple d'évaporation d'une goutte de Ludox TM-50, contenant en plus des traceurs fluorescents, sous irradiation laser est présenté sur la figure 6.9. Au départ, des écoulements très lents apparaissent en même temps que le flambage de Ludox qui piège des particules fluorescentes. Le flambage s'agrandit et se localise au cours du temps et des particules fluorescentes se piègent dedans, se mettent en contact à l'air libre ce qui provoque une augmentation de la fluorescence rendant impossible l'analyse des écoulements en dessous du flambage. Une fois le flambage enclenché (couche de Ludox en surface), et les craquelures générées (couche de Ludox sur les bords), le reste de la solution (zone indiquée en rouge) devient moins visqueuse et développe des écoulements Marangoni très rapides, restreints et difficilement quantifiables. Cette expérience montre alors la difficulté d'observer et de comprendre les écoulements au sein de ce système. À noter que l'augmentation significative de la fluorescence indique que les particules ne sont pas en solution mais en contact avec l'air.



**Figure 6.9** – Étude des écoulements lors de l'évaporation d'une goutte de Ludox TM-50 en fraction initiale  $C = 40$  %wt sous irradiation laser avec des particules fluorescentes ( $D = 1 \mu\text{m}$  @  $0.1$  %wt). Toutes les barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .

Un schéma explicatif des mécanismes possibles concernant les écoulements est proposé sur la figure 6.10-a. Nous savons que l'évaporation entraîne les particules sur les bords. En parallèle, une croûte se forme au centre de la surface de la goutte à cause de l'évaporation qui est accélérée par le chauffage. Nous savons que dans les zones sans croûte, un effet Marangoni thermique a lieu. En revanche, nous ne savons pas si, sous la croûte flambée, il existe un écoulement thermogravitaire.



**Figure 6.10** – **a)** Schéma du principe d'apparition des écoulements induits par chauffage laser et de leur interaction avec la formation de la croûte de particules menant au flambage. **b)** Nouveau système d'étude en 2D repris de [331] mais avec chauffage laser. **c)** Étude de l'invagination en présence de laser pour une goutte de Ludox TM-50 dans les conditions  $C = 40\%$  wt,  $\delta \approx 100\ \mu\text{m}$ ,  $P_{in} = 235\ \text{mW}$  et  $w_0 = 320\ \mu\text{m}$ . Le cercle rouge correspond à la zone de chauffage, tandis que le cercle bleu à la zone où il y a des écoulements. **d)** Images extraites de [331] présentant l'invagination sans chauffage laser. **e)** Image finale dans le cas sans laser. **f)** Image finale avec ajout de billes fluorescentes de diamètre  $D = 1\ \mu\text{m}$  en concentration  $\phi = 0.1\%$  wt pour les mêmes conditions qu'en c). Le contour de l'invagination est contrasté. Toutes les barres d'échelle :  $500\ \mu\text{m}$ .

Une méthode pour observer les écoulements et comprendre partiellement leur influence sur l'accumulation de particules est de changer la géométrie du système. Une possibilité est d'étudier l'effet de flambage (ou ici de l'invagination) dans une goutte confinée entre deux lames de verre [332] comme illustré sur la figure 6.10-b. Le fluide confiné s'évapore latéralement et les particules sont attirées vers l'interface et engendrent un flambage. Cette étude consiste à prendre en sandwich une goutte entre deux lames de verre séparées par une lamelle d'épaisseur  $\delta \approx 100\ \mu\text{m}$ . Ce phénomène de flambage 2D a été étudié dans la littérature et est connu sous le

nom d'invagination [331, 333]. Un exemple sans chauffage laser est présenté sur la figure 6.10-d extraite de [331], et une reproduction avec notre système (sans laser) est montrée sur la figure 6.10-e. Ici, la surface de contact de la goutte diminue au cours du temps par évaporation latérale jusqu'à ce que les contraintes exercées sur la croûte de particules induisent un flambage pénétrant dans la goutte.

En présence de laser, un phénomène d'invagination est également créé. Dans cette étude, le seul écoulement qui serait généré est un écoulement thermogravitaire, de vorticités quasi-identiques à celui d'un écoulement thermocapillaire. Néanmoins, la pénétration de la couche d'air dans la croûte 2D qui se forme à la circonférence semble clairement contourner le point de chauffage placé au centre de la goutte comme le montre la figure 6.10-c. Cela suggère que les écoulements ont tendance à écarter le flambage. Ainsi, les écoulements sont antagonistes au flambage. Signalons également que la même expérience que celle présentée sur la figure 6.10-c a été réalisée avec ajout de traceurs fluorescents ( $D = 1 \mu\text{m}$  @ 0.1 %wt). La présence de ces particules ont permis à l'invagination de "creuser plus loin" que dans le cas "sans traceur" comme le montre la figure 6.10-f.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que le séchage d'une goutte initialement très concentrée en particules fait ressortir deux phénomènes issus de la formation de croûtes rigides. Le premier phénomène est la formation de craquelures aux bords de la goutte. L'espacement entre ces craquelures dépend de la puissance laser puisque celui-ci réduit partiellement la concentration en particules, par piégeage, dans cette zone d'évaporation. Le second phénomène est l'apparition d'une instabilité de flambage qui semble être stimulée en présence de laser grâce à l'accumulation de particules au point de chauffage. L'étude dans une configuration "2D" de cette instabilité a permis de montrer que la poussée de cette instabilité de flambage avait tendance à "fuir" les écoulements thermogravitaires induits par le laser malgré leur contribution dans l'accumulation de particules. Dans la suite du chapitre, nous allons étudier plus précisément l'influence du laser sur cette instabilité en géométrie 3D.

## II. Étude de l'instabilité de flambage engendrée par chauffage laser

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'instabilité de flambage induite dans des gouttes contenant une forte concentration en Ludox TM-50 sous évaporation. De tels phénomènes ont été observés dans la littérature en l'absence de laser [308, 328] et n'existent que dans certaines conditions comme montré sur la figure 6.2. En présence de laser, il est possible d'induire une instabilité de flambage même dans des conditions initialement défavorables comme le montre la figure 6.4-a-b. Nous allons alors étudier l'influence des paramètres du laser et des conditions expérimentales sur l'existence, la dynamique, et la forme finale de cette instabilité de flambage. Plusieurs formes d'instabilité ont été détectées dans la littérature, mais nous nous sommes focalisés sur l'instabilité de flambage donnant des croûtes de particules en forme de "chapeau mexicain" [308, 328]. Les résultats présentés dans ce travail sont des résultats préliminaires qui avaient pour but d'identifier les paramètres clés régissant le processus de flambage sous irradiation laser et de découvrir quelques tendances. L'ensemble de ces résultats serviront

pour le développement d'un modèle dans un futur projet.

## A. Diagramme d'existence

En l'absence de laser, l'instabilité de flambage d'une croûte de particules (ou de polymères) lors de l'évaporation d'une goutte peut apparaître selon les conditions d'évaporation. Pauchard et Allain ont proposé un modèle [308, 328] décrivant les conditions d'apparition de cette instabilité. Ce modèle permet de proposer un diagramme d'existence dans un plan  $(\theta, RH)$  en fonction de l'angle de contact initial de la goutte et le taux d'humidité, tous deux influençant le temps d'évaporation  $t_f$ . Une extension de ce modèle prenant en compte l'effet du laser sera proposée dans la section suivante car il est clair que l'utilisation du laser aura une influence sur cette instabilité de flambage au travers des écoulements et de l'évaporation accélérée. Ainsi, nous allons tenter de proposer une nouvelle forme de diagramme empirique prenant en compte l'utilisation du laser :  $(\theta, P_{abs})$ .

Un premier exemple de diagramme est présenté sur la figure 6.11-b où la zone grisée indique la zone où le flambage n'apparaît pas. En très forte fraction initiale en particules, le flambage est présent, même sans laser, à fort angle de contact<sup>4</sup>. Pour des angles plus faibles ( $\theta \approx 60^\circ$ ) le flambage ne s'effectue qu'en présence de laser. Pour des angles de contact plus petits (typiquement  $\theta \approx 25^\circ$ ), il faut au moins une puissance laser absorbée supérieure à 40 mW pour observer du flambage. Ce propos illustre alors l'influence du laser sur l'existence de cette instabilité. De plus, le fait qu'elle soit plus difficilement atteignable lorsque l'angle de contact diminue montre qu'il s'agit bien d'un processus d'accumulation de particules en surface de la goutte et non aux bords.

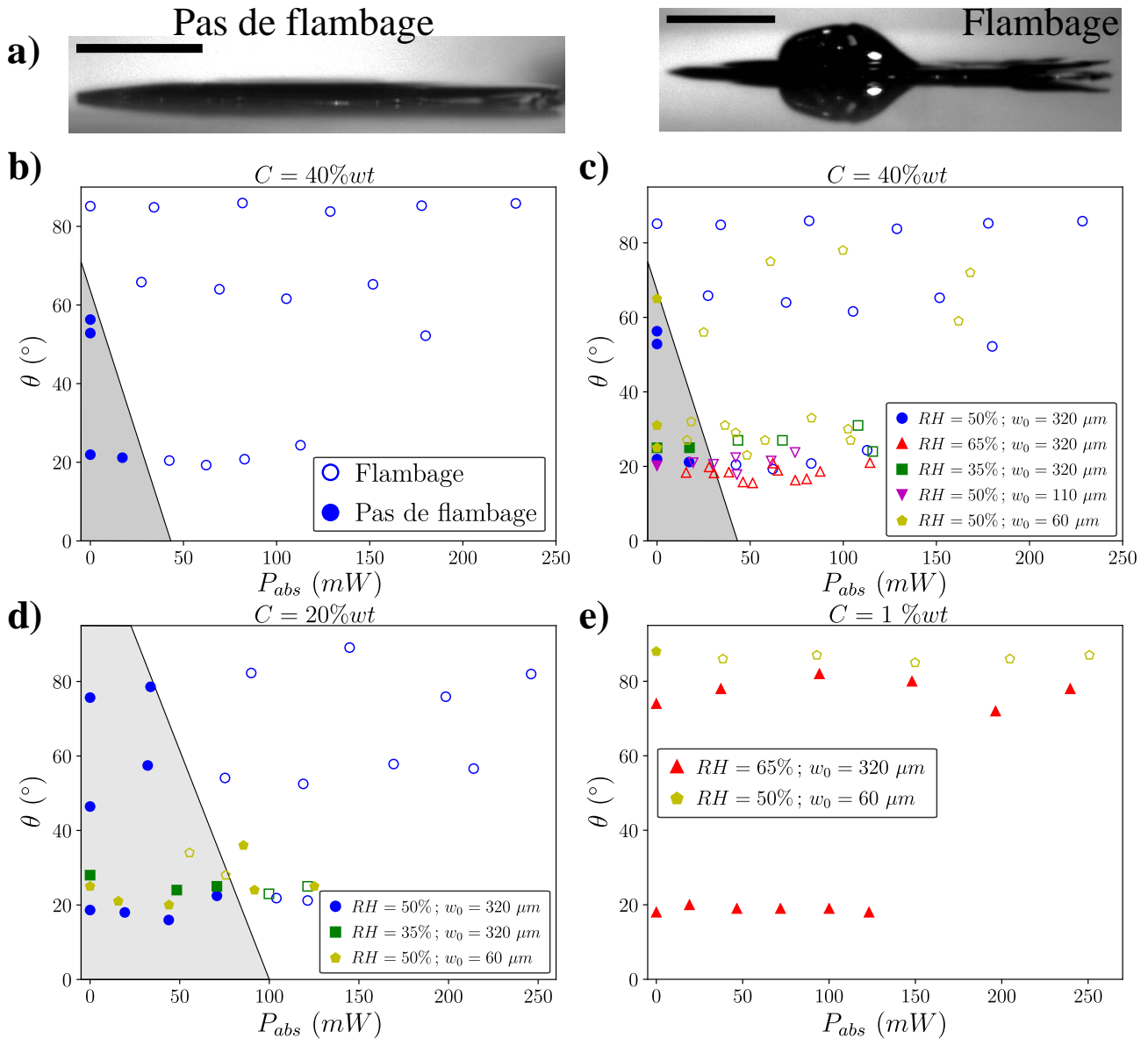
L'influence de l'humidité et du waist laser est illustrée sur la figure 6.11-c avec les mêmes données qu'en figure 6.11-b. L'augmentation de l'humidité permet d'obtenir un flambage plus facilement comme l'avait proposé Pauchard *et al.* [308] car même à faible angle de contact, un flambage apparaît à fort taux d'humidité (voir les triangles rouges de la figure 6.11-c). En effet, un taux d'humidité plus grand augmente le temps d'évaporation et permet à plus de particules de se rassembler pour former la croûte à flamber. De manière équivalente, le taux d'humidité réduit l'évaporation sur les bords et empêche certaines particules de s'encastrier aux bords de la goutte. La diminution du waist laser engendre des écoulements plus intenses et rassemble plus facilement les particules au centre de la goutte. Ainsi, et comme le montre les figures 6.11-c, 6.11-d et 6.11-e, l'instabilité de flambage apparaît plus facilement à faible waist laser.

La concentration initiale en particules a une importance capitale dans le processus de flambage comme le montre les figures 6.11-c et 6.11-d. Plus la concentration en particules diminue, plus il faut injecter une puissance laser importante pour rassembler suffisamment de particules pour déclencher l'instabilité de flambage. De manière intéressante, le waist laser a une influence encore plus importante comme illustré sur la figure 6.11-e puisqu'il semble impossible de faire flamber la goutte, même à fort angle de contact, lorsque  $w_0 = 320 \mu m$ , tandis que cela est possible à  $w_0 = 60 \mu m$ .

Pour mieux illustrer l'influence de la fraction en particule sur l'existence du flambage, un

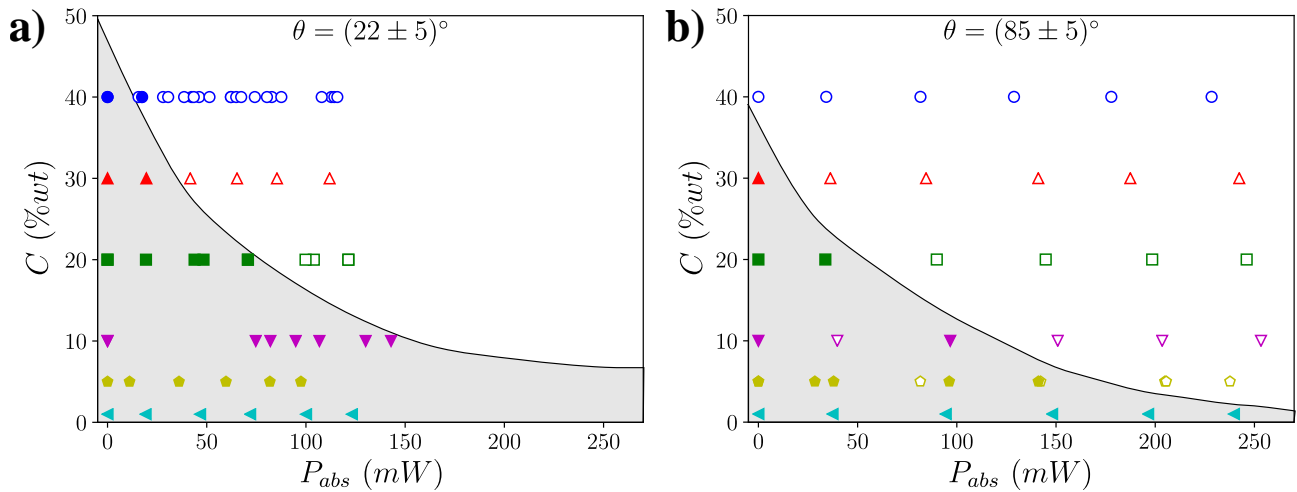
---

4. Un fort angle de contact est réalisé en posant la goutte sur une lame de plexiglas.



**Figure 6.11** – Diagrammes d'existence  $(\theta, P_{abs})$  de l'instabilité de flambage pour des gouttes de volume  $V = 0.5 \mu L$ . **a)** Deux images d'un cas sans flambage et avec flambage. **b)** Étude pour des gouttes dans les conditions  $C = 40\%wt$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu m$ . **c)** Même graphique qu'en a) en comparant plusieurs taux d'humidité et waists laser. **d)** et **e)** même graphiques qu'en b) pour des gouttes contenant une concentration  $C = 20\%wt$  et  $C = 1\%wt$  respectivement en Ludox TM-50. Les zones grisées servent de guide dans l'identification de l'absence de flambage.

autre diagramme de la concentration initiale en particules en fonction de la puissance absorbée  $(C, P_{abs})$  est présenté sur les figures 6.12-a et 6.12-b pour un faible et un fort angle de contact respectivement. Les zones grisées sont présentes pour guider le lecteur et indiquent clairement une quasi-impossibilité, pour la gamme de puissance laser explorée, d'observer du flambage à très faibles concentrations initiales. Cela illustre la difficulté des solutions diluées à atteindre une accumulation de particules à une fraction  $\phi_g$  (fraction de transition sol-gel). Ces diagrammes montrent clairement le poids de la concentration initiale dans cette instabilité. Une interprétation possible est qu'il faudrait plus de temps aux particules (à faible concentration initiale) pour se rassembler par rapport au temps d'évaporation. En effet, lorsque la concentration initiale en particules est faible, les effets Marangoni permettent de rassembler les particules dans une



**Figure 6.12 – a) et b)** Diagrammes d'existence  $(C, P_{abs})$  de l'instabilité de flambage pour plusieurs concentrations et pour des gouttes s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = 50\%$  sous une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et ayant un angle de contact  $\theta = (22 \pm 5)^\circ$  ou  $\theta = (85 \pm 5)^\circ$  respectivement. Les zones grisées permettent de guider le lecteur dans l'identification de la zone où le flambage n'apparaît pas.

zone de taille  $r_m$  (cf. chapitre 3). La surconcentration générée par cette accumulation s'estime (cf. chapitre 5) comme  $c_m \sim c_0 \left(\frac{r_s}{r_m}\right)^2$ . En ordre de grandeur,  $r_m \sim \sigma \sim w_0$  (cf. chapitres 3 et 4) et  $r_s \sim R$  (cf. chapitre 3). Ainsi, pour une fraction  $c_m = 40 \text{ \%wt}$  à atteindre pour former une croûte, en l'absence de laser, dans une goutte ayant un angle de contact  $\theta = 85^\circ$  (voir 6.12-b), soit un rayon  $R \approx 500 \mu\text{m}$ , et pour un waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ , il faudrait au moins (en ordre de grandeur) une concentration  $c_0 \approx 8 \text{ \%wt}$ . Cette concentration limite estimée en ordre de grandeur se rapproche de la concentration limite que nous pouvons observer sur la figure 6.12-b (typiquement  $C = 1 \text{ \%wt}$  ne permet pas de flamber).

**Conclusion partielle :** Nous avons montré que le chauffage laser permet de créer une instabilité de flambage même dans des conditions où le flambage n'aurait pas pu avoir lieu. Nous allons donc, dans la suite de ce chapitre, étudier la dynamique de ce phénomène ainsi que sa forme en fin d'évaporation.

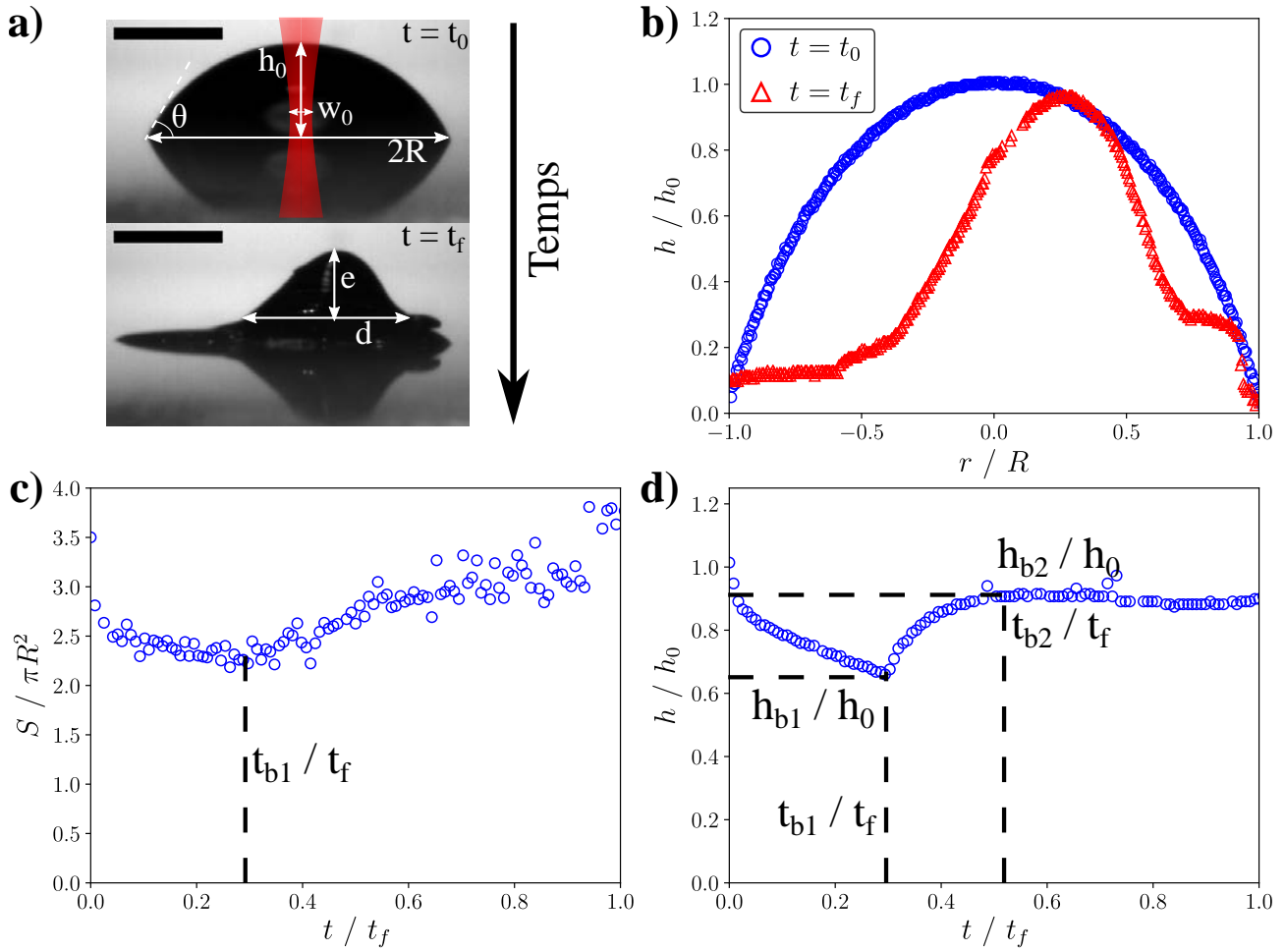
## B. Dynamique du flambage

Dans cette sous-section, nous allons étudier la dynamique de formation de cette instabilité, ainsi que le temps auquel elle apparaît.

### 1. Détection et définition des paramètres à partir de l'étude dynamique

Un exemple d'images d'une goutte de Ludox TM-50 au début et à la fin de son évaporation est proposé sur la figure 6.13-a. À la fin de son évaporation, lorsqu'il y a du flambage, on note  $e$  l'épaisseur maximale de la coque formée par le flambage et  $d$  le diamètre de sa base. Sa dynamique de formation est étudiée en détectant le profil de la goutte et en déterminant le maximum de sa hauteur au cours du temps comme le montre la figure 6.13-b.



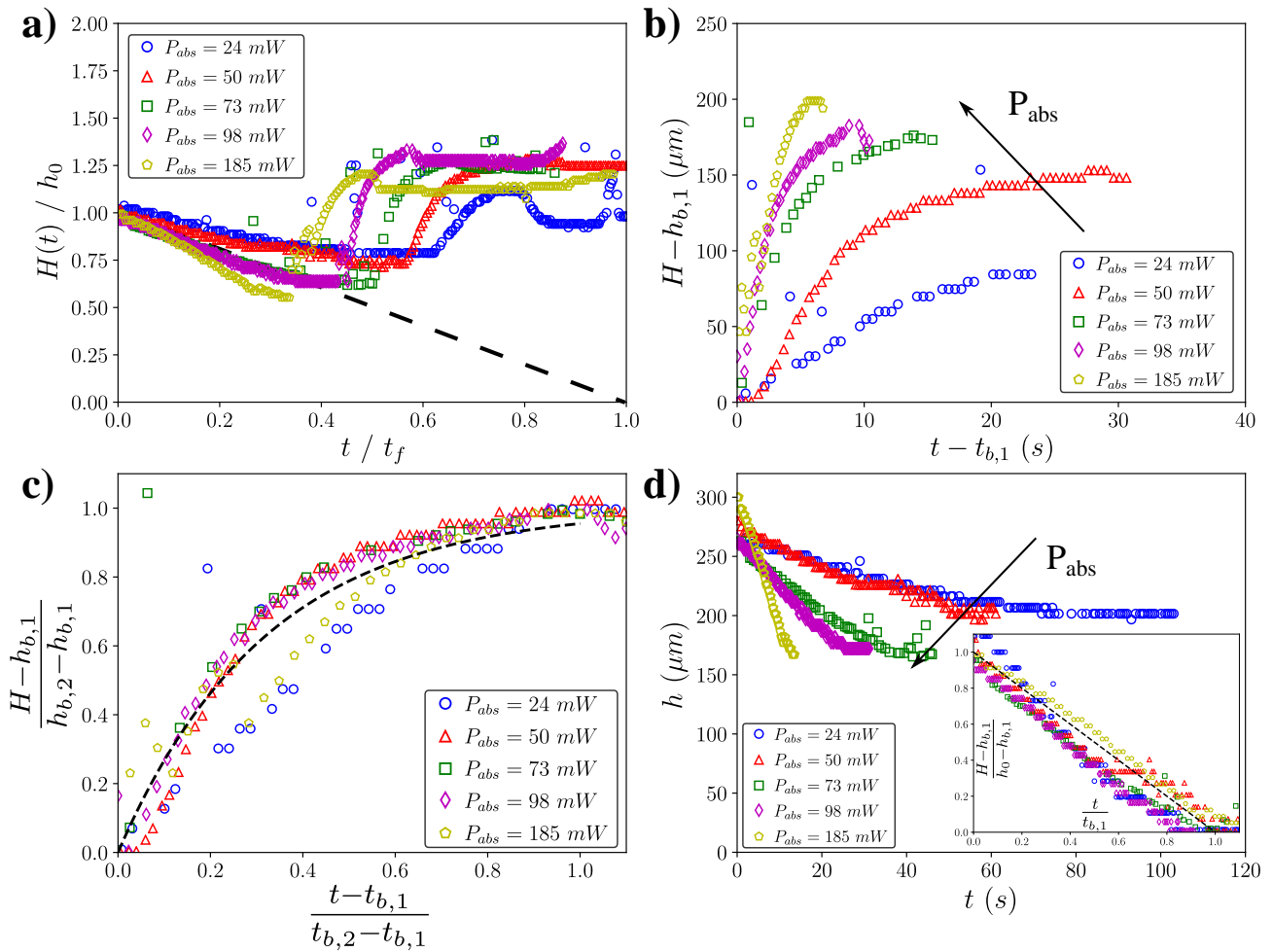


**Figure 6.13** – *Détection du flambage et caractérisation de sa dynamique. a)* Exemple d'images du profil d'épaisseur d'une goutte vue de côté et dimensions étudiées (barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ ). Les conditions expérimentales sont  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $P_{in} = 364 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $C = 40 \text{ \%wt}$ . Dans ces conditions :  $R = 690 \mu$ ,  $h_0 = 425 \mu\text{m}$  et  $t_f = 60 \text{ s}$ . **b)** Reconstruction du profil de la goutte en a). **c)** Évolution temporelle de la surface de la goutte en a). **d)** Évolution temporelle de l'apex de la goutte en a). Deux instants clés peuvent être définis.

Une particularité du flambage lorsqu'il apparaît pour une goutte qui s'évapore est que la surface de la goutte se déforme sur un certain laps de temps. Ainsi, on note  $t_{b,1}$  l'instant de déclenchement du flambage, alors l'évolution temporelle de la surface de la goutte change de comportement comme le montre la figure 6.13-c. De manière intéressante, la littérature [328] a montré que la surface<sup>5</sup> reste constante après  $t_{b,1}$  en l'absence de chauffage tandis que celle-ci augmente dans notre cas. Ce changement peut s'expliquer par l'accumulation de particules à cause des écoulements induits par le chauffage laser même après le début du flambage.

Le flambage se détecte aussi à partir de l'évolution de la hauteur au cours du temps comme le montre la figure 6.13-d. En effet, l'évaporation de la goutte s'effectue normalement tant que  $t < t_{b,1}$  pour lequel on note l'épaisseur de la goutte  $h_{b,1}$  à cet instant. Ensuite, l'instabilité apparaît et croît jusqu'à l'épaisseur  $h_{b,2}$  à l'instant  $t_{b,2}$ . La compréhension de l'influence du laser sur ces quatre paramètres est essentielle pour modéliser l'instabilité de flambage.

5. La surface est numériquement calculée par :  $S = \pi \int_{-R}^R r \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} dr$ .



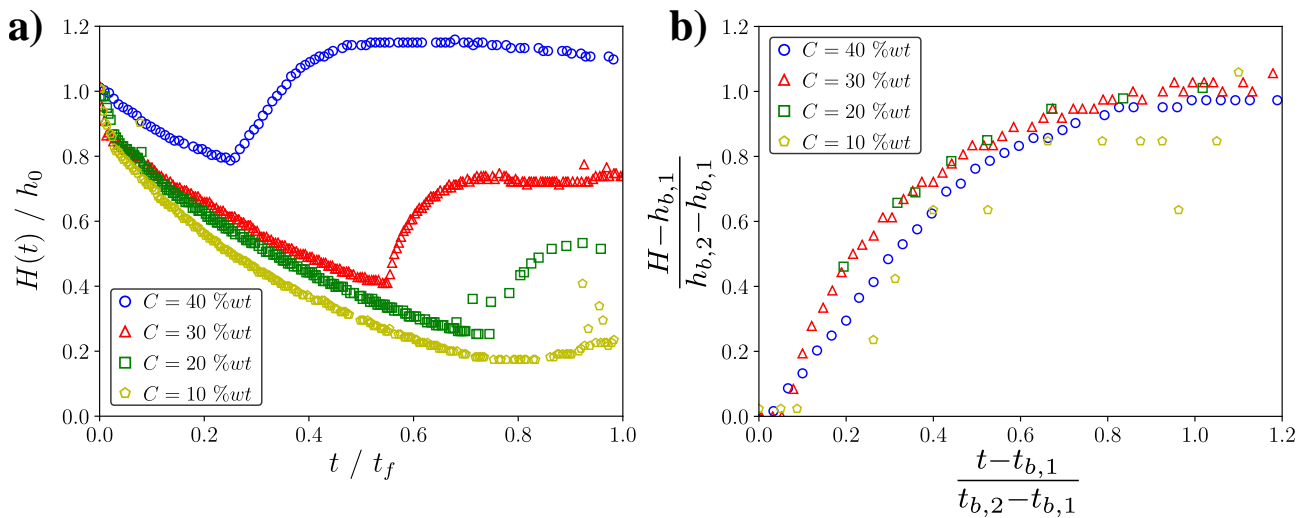
**Figure 6.14 – a)** Comparaison de la dynamique d'évaporation pour plusieurs puissances absorbées pour les conditions  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $C = 40 \text{ \%wt}$ . La droite en pointillés noirs indique l'évolution qu'aurait dû avoir une goutte sans Ludox à faible puissance laser. **b)** Zoom sur la période sur laquelle le flambage a lieu ( $t \in [t_{b,1}, t_{b,2}]$ ). **c)** Renormalisation du graphique en b). Un ajustement de la forme  $y = 1 - \exp(-t/0.32)$  décrit les courbes regroupées. **d)** Zoom sur le début de l'évaporation ( $t < t_{b,1}$ ). En insert : renormalisation du graphique en c). Une pente  $y = 1 - t$  décrit les courbes regroupées.

Un exemple comparant plusieurs dynamiques d'évaporation et de flambage pour plusieurs puissances lasers est présenté sur la figure 6.14-a pour une concentration initiale en Ludox de  $C = 40 \text{ \%wt}$ . La droite en pointillés noirs indique ce que serait la dynamique d'évaporation à faible puissance laser et sans Ludox. Un zoom sur la dynamique lorsque le flambage apparaît (donc quand  $t \in [t_{b,1}, t_{b,2}]$ ) est proposé sur la figure 6.14-b. Il apparaît très clairement que le flambage est bien plus rapide et atteint des hauteurs plus grandes lorsque la puissance absorbée augmente. La renormalisation de cette dynamique de flambage est proposée sur la figure 6.14-c et montre que la montée du flambage suit une même dynamique. Un ajustement de la forme  $y = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$  avec  $\tau = 0.32$  décrit correctement les points expérimentaux, suggérant qu'il s'agit bien d'un phénomène linéaire avec la puissance absorbée.

Un zoom sur la dynamique initiale d'évaporation avant que le flambage n'apparaisse, est

proposé sur la figure 6.14-d. Comme prévu et montré dans le chapitre 4, la pente initiale  $h(t)$  est plus grande en valeur absolue lorsque la puissance laser augmente. Le temps pour lequel le flambage apparaît est plus court avec la puissance absorbée. L'insert de cette figure montre les dynamiques renormalisées qui s'ajustent (localement) avec une droite, indiquant qu'aux premiers instants, la présence de Ludox TM-50 n'entre pas en jeu dans l'évaporation. Par la suite, on définit la vitesse d'évaporation globale de la goutte  $U_0 \sim h_0 / t_f$ . Cette vitesse est une estimation de la vitesse moyenne de l'évaporation prenant en compte la présence de flambage. Nous allons la comparer à la vitesse initiale d'évaporation  $U_1 \sim (h_0 - h_{b,1}) / t_{b,1}$  correspondant aux pentes présentées sur la figure 6.14-d afin de vérifier si la présence du flambage (et sa dynamique) influent sur l'évaporation.

La comparaison de la dynamique de flambage pour plusieurs concentrations est présentée sur la figure 6.15-a où il apparaît très clairement que le temps à partir duquel apparaît le flambage  $t_{b,1}$  devient de plus en plus grand, voire dépasserait  $t_f$ , lorsque la fraction initiale en particules diminue. L'épaisseur finale dépend aussi de la concentration initiale en particules. Un zoom sur la dynamique renormalisée est proposé sur la figure 6.15-b où il semblerait que le profil d'évolution temporelle de la hauteur de flambage ne dépende pas de la concentration en particules.



**Figure 6.15** – Étude de la dynamique de flambage en fonction de la fraction initiale en Ludox TM-50 dans les conditions  $V = 0.5 \mu L$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu m$  et  $P_{in} = 209 mW$ . Le rayon moyen des gouttes est :  $R_0 = (679 \pm 23) \mu m$  ; l'épaisseur initiale moyenne :  $h_0 = (398 \pm 7) \mu m$  ; et le temps d'évaporation moyen :  $t_f = (46 \pm 14) s$ . **a)** Étude sur l'évaporation complète et **b)** zoom sur la dynamique de flambage.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu qu'il est possible de définir deux temps caractéristiques du flambage ainsi que deux hauteurs caractéristiques correspondantes. L'intervalle de temps entre ces deux points définit l'apparition de l'instabilité. De manière intéressante, la dynamique de formation de cette instabilité suit une forme universelle ne dépendant ni de la puissance absorbée, ni de la fraction initiale en particules. Le flambage semble apparaître plus rapidement avec l'augmentation de la puissance absorbée et devient plus court pour atteindre des hauteurs plus grandes. L'arrivée du flambage est bien plus lente à faible concentration initiale, traduisant

directement l'impossibilité de l'induire à très faible concentration.

## 2. Influence du waist laser et du taux d'humidité

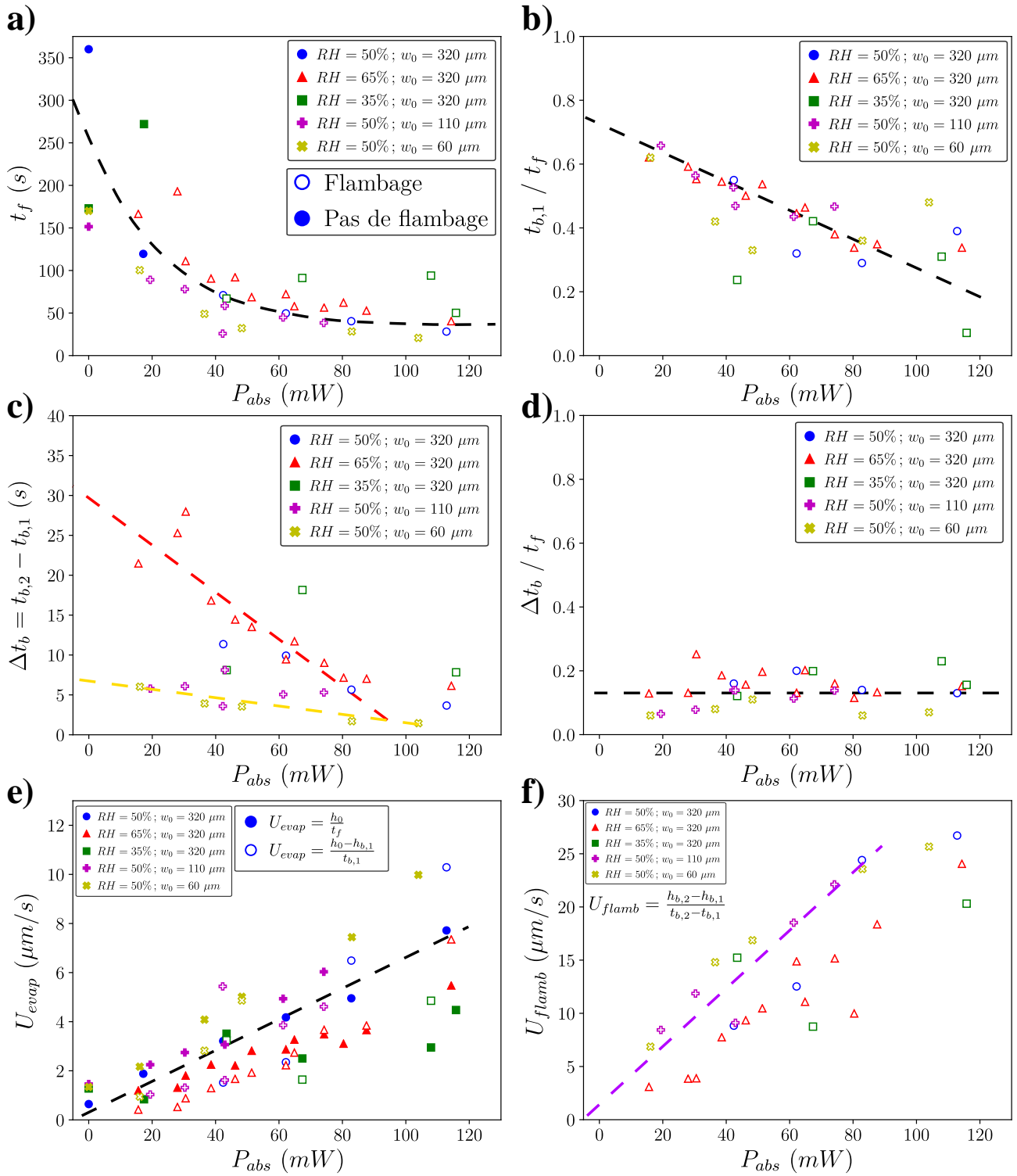
Comme nous l'avons vu, le taux d'humidité et les paramètres du laser ( $P_{abs}, w_0$ ) ont une influence sur l'existence du flambage, ce qui veut dire que ces paramètres jouent un rôle sur sa dynamique. L'étude de leur influence est alors présentée sur la figure 6.16.

Le temps d'évaporation est étudié sur la figure 6.16-a. Nous distinguons les gouttes avec flambage par des symboles creux et nous garderons cette convention tout au long de ce chapitre. Nous aurions pu nous attendre à ce que l'apparition d'une croûte de particules lors de l'évaporation forme un milieu poreux ralentissant l'évaporation. Dans ce cas un flambage plus rapide devrait ralentir davantage le taux d'évaporation. La présence de flambage ne semble pas affecter de manière significative la tendance décrivant la décroissance du temps d'évaporation avec la puissance absorbée comme le montre la courbe en pointillés noirs servant de guide sur la figure 6.16-a.

Le temps de flambage  $t_{b,1}$ , temps auquel commence l'instabilité, en renormalisé par le temps d'évaporation est illustré sur la figure 6.16-b où les pointillés noirs servent de guide. Malgré la dispersion des données, il semble apparaître que  $t_{b,1} / t_f$  décroît linéairement avec la puissance absorbée. Cette tendance ne semble pas être modifiée par changement du taux d'humidité ou du waist laser. Cela implique que quel que soit le temps d'évaporation, qui est ici régit par les conditions  $(RH, w_0)$ , le temps  $t_{b,1}$  sera toujours plus court à forte puissance laser. Cette remarque démontre l'influence du laser, et donc des écoulements, dans l'accumulation de particules au niveau de la croûte en surface.

Un paramètre complémentaire au temps d'apparition du flambage est celui associé à sa durée. Le temps de montée de l'instabilité, défini comme :  $\Delta t_b = t_{b,2} - t_{b,1}$  est présenté sur la figure 6.16-c. Ce paramètre, au même titre que  $t_{b,1}$ , devrait varier avec la puissance absorbée ainsi que les paramètres du laser. En effet, ce temps devrait traduire à quel point le laser aide la croûte de particules à s'alimenter au travers des écoulements et de l'évaporation. Il semblerait que  $\Delta t_b$  décroît linéairement avec la puissance absorbée comme le montrent les deux lignes guides en pointillés (leur couleur est associée aux données correspondantes). En revanche, cette pente dépend du taux d'humidité de manière assez complexe. À ce stade il aurait fallu un contrôle plus précis de l'humidité afin d'obtenir une véritable tendance. D'un autre côté, cette pente diminue avec le waist laser mais le temps  $\Delta t_b$  est plus court à petit waist. Cela traduit l'effet de l'intensité des écoulements qui ramènent plus rapidement les particules au niveau de la croûte. De manière intéressante, le temps de montée est constant par rapport au temps d'évaporation et ne semble prendre qu'environ 10 – 20% du temps d'évaporation comme le montre la figure 6.16-d, et ce quels que soient le taux d'humidité et le waist laser.

Pour comprendre correctement toutes ces tendances, nous avons besoin de déterminer l'influence de la présence du flambage sur l'évaporation globale des gouttes. De ces temps  $t_f$  (associé à  $h_0$ ),  $t_{b,1}$  (associé à  $h_{b,1}$ ) et  $t_{b,2}$  (associé à  $h_{b,2}$ ), nous pouvons en tirer des vitesses caractéristiques d'évaporation. Nous avons défini la vitesse d'évaporation comme  $U_0 = U_{evap} = \frac{h_0}{t_f}$  qui



**Figure 6.16** – Influence du taux d'humidité et du waist laser sur la dynamique du flambage pour les conditions  $C = 40\ \text{\%wt}$  et  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$ . Étude en fonction de la puissance absorbée de **a)** le temps d'évaporation, **b)** le temps renormalisé à partir duquel le flambage apparaît, **c)** le temps sur lequel le flambage s'effectue, **d)** le temps de flambage renormalisé, **e)** la vitesse d'évaporation globale comparée à la vitesse d'évaporation initiale (avant flambage), et **f)** la vitesse de flambage. Toutes les courbes en pointillés sont des guides pour le lecteur. Elles décrivent soit une tendance générale lorsqu'elles sont noires, soit une série de données particulière lorsqu'elles portent une couleur particulière.

correspond à l'évaporation globale des gouttes étudiées<sup>6</sup>. Ce paramètre est représenté en symboles pleins sur la figure 6.16-e. Comme suggéré dans le chapitre 4, la vitesse d'évaporation évolue linéairement avec la puissance absorbée. Ce point est vérifié ici comme l'indique la tendance globale illustrée en pointillés noirs. Une deuxième vitesse d'évaporation peut être définie comme  $U_1 = U_{evap} = \frac{h_0 - h_{b,1}}{t_{b,1}}$  correspondant à la vitesse d'évaporation en début de processus. Elle correspond alors aux pentes des courbes de la figure 6.14-d, et est représentée sur la figure 6.16-e en symboles creux pour les gouttes qui présentent du flambage. À priori, si le flambage a une influence sur le taux d'évaporation de la goutte, la vitesse d'évaporation en début de processus ( $U_1$ ) serait différente de la vitesse d'évaporation globale  $U_0$  qui prendrait en compte (ou subirait) la présence du flambage. De manière intéressante, il semblerait que  $U_0 \approx U_1$ , indiquant que la présence du flambage, dans les conditions étudiées, ne modifie pas le temps d'évaporation de manière significative. Une série de données qui le montre particulièrement bien est celle correspondant aux triangles rouges. Ces vitesses caractéristiques semblent être néanmoins plus grandes pour les petits waists. Une étude plus fine du taux d'évaporation en mesurant l'évolution de la masse de la goutte au cours du temps permettrait de s'assurer de cette observation en n'analysant que la perte d'eau.

Enfin, une dernière vitesse caractéristique peut être définie comme  $U_2 = U_{flamb} = \frac{h_{b,2} - h_{b,1}}{t_{b,2} - t_{b,1}}$  et correspond à la vitesse moyenne de la formation de l'instabilité. De la même manière que précédemment, celle-ci semble augmenter linéairement (selon les pointillés guides de la figure 6.16-f) avec la puissance absorbée et a une valeur deux fois plus grande comparée à la vitesse d'évaporation. Encore une fois, la vitesse de flambage est plus grande pour de petits waists traduisant l'augmentation de l'intensité des écoulements et devrait ramener plus de particules au niveau de la croûte à courber.

**Conclusion partielle :** De manière générale, l'existence du flambage dépend de la puissance laser, du waist laser et du taux d'humidité. Néanmoins, la présence du flambage ne semble pas changer la dynamique globale de l'évaporation de la goutte, et ces temps caractéristiques semblent, en général, dépendre linéairement de la puissance absorbée. La vitesse de flambage augmente lorsque le waist diminue ce qui traduit l'influence des écoulements sur l'accumulation de particules au niveau de la croûte qui se forme.

### 3. Influence de l'angle de contact initial

Nous avons vu qu'à fort angle de contact, il est plus facile d'induire un flambage de particules. Cela s'explique par le fait que l'effet tâche de café, qui fait perdre des particules en les envoyant sur les bords de la goutte, est naturellement éteint. Nous pouvons donc supposer que l'angle de contact va avoir une influence sur la dynamique de flambage.

L'influence de l'angle de contact initial est présenté sur la figure 6.17. Mis à part le cas pour lequel le laser n'agit pas sur la goutte, le temps d'évaporation semble suivre la même tendance en fonction de la puissance absorbée pour les trois angles de contacts étudiés comme le montre la figure 6.17-a. Cette différence en l'absence de laser traduit l'importance de l'angle de contact dans le profil d'évaporation qui diverge très facilement aux bords de la goutte à faible angle de

6. Il s'agit bien d'une vitesse moyenne d'évaporation, donc d'une approximation.

contact (et donc accélère l'évaporation). Lorsque le laser est présent, l'ensemble de l'évaporation semble dans ce cas être essentiellement au centre.

Comme précédemment, le temps d'apparition du flambage renormalisé décroît linéairement avec la puissance absorbée et semble être indépendant de l'angle de contact comme le montre la figure 6.17-b et le guide en pointillés. Cela veut dire que quel que soit l'angle de contact, les écoulements induits par le laser gardent le même rôle vis-à-vis de l'accumulation de particules au point de chauffage comparé à l'évaporation.

La décroissance linéaire du temps de flambage  $\Delta t_b$  est représentée sur la figure 6.17-c et s'observe pour les deux séries d'angles les plus petits. De manière contre intuitive, un fort angle de contact ne donne pas la même tendance, même si la durée du flambage est bien plus courte comme nous pouvions nous y attendre. En effet, indépendamment de la puissance du laser, le flambage est bien plus facile à fort angle de contact grâce à l'absence de l'effet tâche de café. Il serait d'ailleurs intéressant de noter que pour la série de données à fort angle de contact, le flambage existe même en absence de chauffage laser. De manière complémentaire, le temps de flambage renormalisé par le temps d'évaporation reste indépendant de la puissance absorbée comme l'indique la figure 6.17-d, mais reste plus petit pour les forts angles de contact.

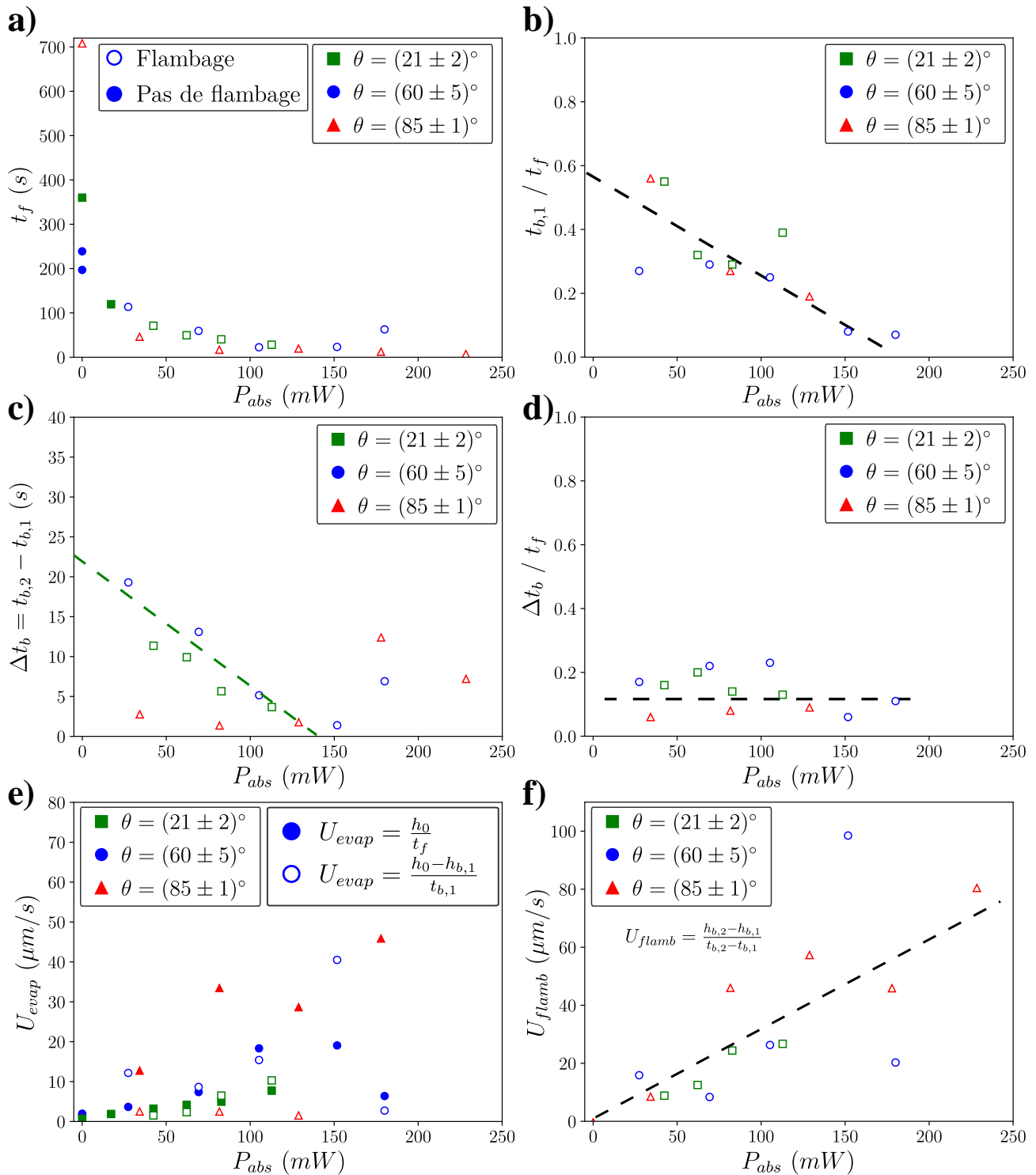
La vitesse d'évaporation est quant à elle représentée sur la figure 6.17-e sous ses deux formes ( $U_0$  et  $U_1$ ). Dans tous les cas, la vitesse ne semble pas dépendre du mode de calcul (ainsi :  $\frac{h_0}{t_f} = \frac{h_0 - h_{b,1}}{t_{b,1}}$ ) pour les faibles angles de contact (points bleus et verts). Cela n'est pas le cas pour les données à fort angle de contact (en rouge). Ainsi, à fort angle de contact, la vitesse d'évaporation globale de la goutte n'est pas la même qu'à l'instant initial. Cela indique que dans ce cas là, le flambage influe sur l'évaporation et semble très clairement la ralentir (les triangles rouges creux sont bien en dessous que les triangles rouges pleins). Cela s'explique par le fait que la croûte de particules agit comme un milieu poreux face à l'eau qui s'évapore, suggérant alors que l'épaisseur de la croûte est bien plus grande à fort angle de contact. Ce point reste une hypothèse à vérifier.

Enfin et malgré une dispersion des données, la vitesse de flambage semble garder sa relation linéaire avec la puissance absorbée quel que soit l'angle de contact initial comme le montre la figure 6.17-f.

**Conclusion partielle :** L'angle de contact initial influence l'existence de l'instabilité de flambage. Malgré des valeurs différentes des angles de contact, la dynamique du flambage semble suivre les mêmes tendances face à la puissance absorbée du laser et ce quel que soit l'angle de contact. Malheureusement, les résultats à fort angle de contact présentent une grande dispersion et des expériences complémentaires mériteraient d'être effectuées.

#### 4. Influence de la concentration initiale

Nous avons aussi vu que la fraction initiale en particules avait une influence sur l'existence du flambage. En effet, il est plus difficile d'accumuler suffisamment de particules en surface afin d'induire un flambage lorsque la fraction initiale est faible. L'influence de la concentra-



**Figure 6.17** – Influence de l'angle de contact initial sur la dynamique du flambage pour les conditions expérimentales  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $C = 40 \text{ \%wt}$ . Étude en fonction de la puissance absorbée de **a)** le temps d'évaporation, **b)** le temps renormalisé où le flambage apparaît, **c)** le temps sur lequel le flambage s'effectue, **d)** le temps de flambage renormalisé, **e)** la vitesse d'évaporation globale comparée à la vitesse d'évaporation initiale (avant flambage), et **f)** la vitesse de flambage. Toutes les courbes en pointillés sont des guides pour le lecteur. Elles décrivent soit une tendance générale lorsqu'elles sont noires, soit une série de données particulière lorsqu'elles portent une couleur particulière.



tion initiale est présentée sur la figure 6.18 pour des gouttes ayant un angle de contact moyen  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$ . Les graphiques équivalents pour les expériences avec des angles de contact  $\theta = (22 \pm 5)^\circ$  et  $\theta = (85 \pm 5)^\circ$  sont proposés en annexe.

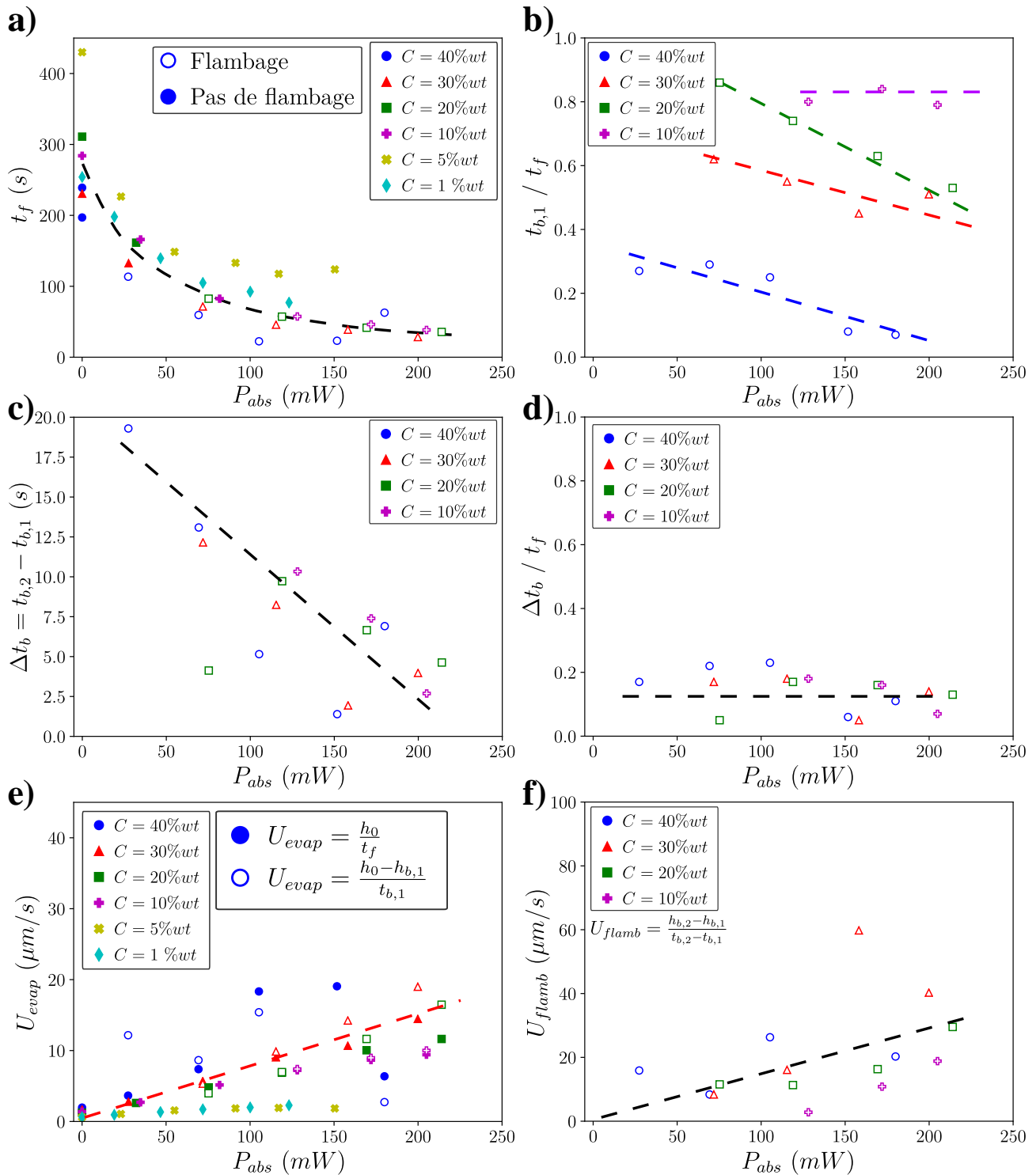
De manière intéressante, le temps d'évaporation ne semble pas dépendre de manière significative de la concentration initiale en particules comme le suggère la figure 6.18-a. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à forte fraction initiale en particules, la masse d'eau à évaporer est plus faible ; alors qu'en même temps, une croûte de particules se forme, comme une sorte de milieu poreux [334], à la surface de la goutte au cours de l'évaporation limitant le flux d'eau à l'interface lorsque la concentration en particules augmente. Ces deux effets antagonistes semblent se compenser dans les cas étudiés.

Le temps pour lequel apparaît le flambage est présenté sur la figure 6.18-b pour quatre fractions initiales en Ludox TM-50. Malgré l'influence de la puissance laser, il faudra toujours plus de temps à une solution diluée pour flamber qu'à une solution concentrée puisqu'il faut suffisamment accumuler de particules à un endroit donné. Ce point est relativement intéressant dans le fait qu'il montre que le flambage sera possible si  $t_{b,1} < t_f$ .

En revanche le temps de flambage suit la même loi empirique linéaire quelle que soit la concentration en particules comme le montre la figure 6.18-c. En effet, une fois qu'il y a assez de particules pour former une croûte qui flambe, l'instabilité se déclenche et ne devrait dépendre que des mécanismes moteurs (évaporation et écoulements) indépendamment des propriétés de la phase encore liquide. Le temps de flambage renormalisé reste quant à lui indépendant de la puissance absorbée comme l'indique la figure 6.18-d.

La vitesse d'évaporation reste indépendante de sa méthode de calcul comme l'indiquent les pointillés rouges associant les triangles rouges creux aux triangles rouges pleins. Cependant la vitesse d'évaporation dépend clairement de la fraction initiale en Ludox TM-50. En effet, la relation linéaire avec la puissance absorbée est vérifiée quelle que soit la concentration mais sa pente diminue avec la fraction initiale comme le montre la figure 6.18-e. Cela provient du fait que le volume d'eau à évaporer est plus grand à faible concentration initiale. Cette observation se retrouve aussi dans la vitesse de flambage présentée sur la figure 6.18-f.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu qu'il existe une relation linéaire entre le temps d'apparition du flambage renormalisé et la puissance absorbée du laser. Il en est de même pour le temps de flambage, la vitesse d'évaporation et la vitesse de flambage. Ces paramètres semblent indépendants de l'angle de contact. Le temps de flambage diminue avec le waist laser, contrairement aux vitesses d'évaporation et de flambage qui augmentent. Le flambage met plus de temps à démarrer lorsque la quantité de particules initiale est petite, mais le temps de flambage en est indépendant. En revanche, les vitesses de flambage et d'évaporation diminuent avec la fraction initiale en particules suggérant que les épaisseurs atteintes par le flambage sont bien plus petites lorsqu'une faible quantité de particules est présente.



**Figure 6.18** – Influence de la concentration initiale en Ludox sur la dynamique de flambage dans les conditions  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$ . Étude en fonction de la puissance absorbée **a)** du temps d'évaporation, **b)** du temps renormalisé où le flambage apparaît, **c)** du temps sur lequel le flambage s'effectue, **d)** du temps de flambage renormalisé, **e)** de la vitesse d'évaporation globale comparée à la vitesse d'évaporation initiale (avant flambage) et **f)** de la vitesse de flambage. Toutes les courbes en pointillés sont des guides pour le lecteur. Elles décrivent soit une tendance générale lorsqu'elles sont noires, soit une série de données particulière lorsqu'elles portent une couleur particulière.

## C. Le dépôt final

Nous avons vu que la dynamique du flambage est influencée par les paramètres du laser. Nous nous attendons donc à ce que la forme finale du flambage dépende aussi des paramètres du laser. La caractérisation de cette forme est notamment importante pour pouvoir, dans de futures applications, exploiter ce flambage pour en faire des coques ou des dépôts 3D. L'étude de la taille de la base du film de particules est présentée sur les figures 6.19-a-c-e (à gauche), tandis que les figures 6.19 b-d-f (à droite) présentent la hauteur maximale du flambage.

### 1. Base du flambage

Nous avons vu qu'un waist plus petit permet d'obtenir des flambages plus rapides, au même titre qu'une puissance absorbée plus grande. L'influence du taux d'humidité et du waist laser sur le diamètre de la base du flambage est présenté sur la figure 6.19-a. De manière contre-intuitive, la base du flambage ne semble pas dépendre de manière significative ni de la puissance laser, ni du waist, ni du taux d'humidité. En effet, nous avons vu que ces trois paramètres avaient une influence sur la taille du dépôts de particules lors des études présentées dans le chapitre 5 (notamment un waist plus petit qui donne des dépôts plus concentrés). Ce n'est pas le cas ici puisque le flambage résulte, en plus de l'accumulation de particules favorisée par le laser, d'un phénomène mécanique associé à la croûte une fois formée.

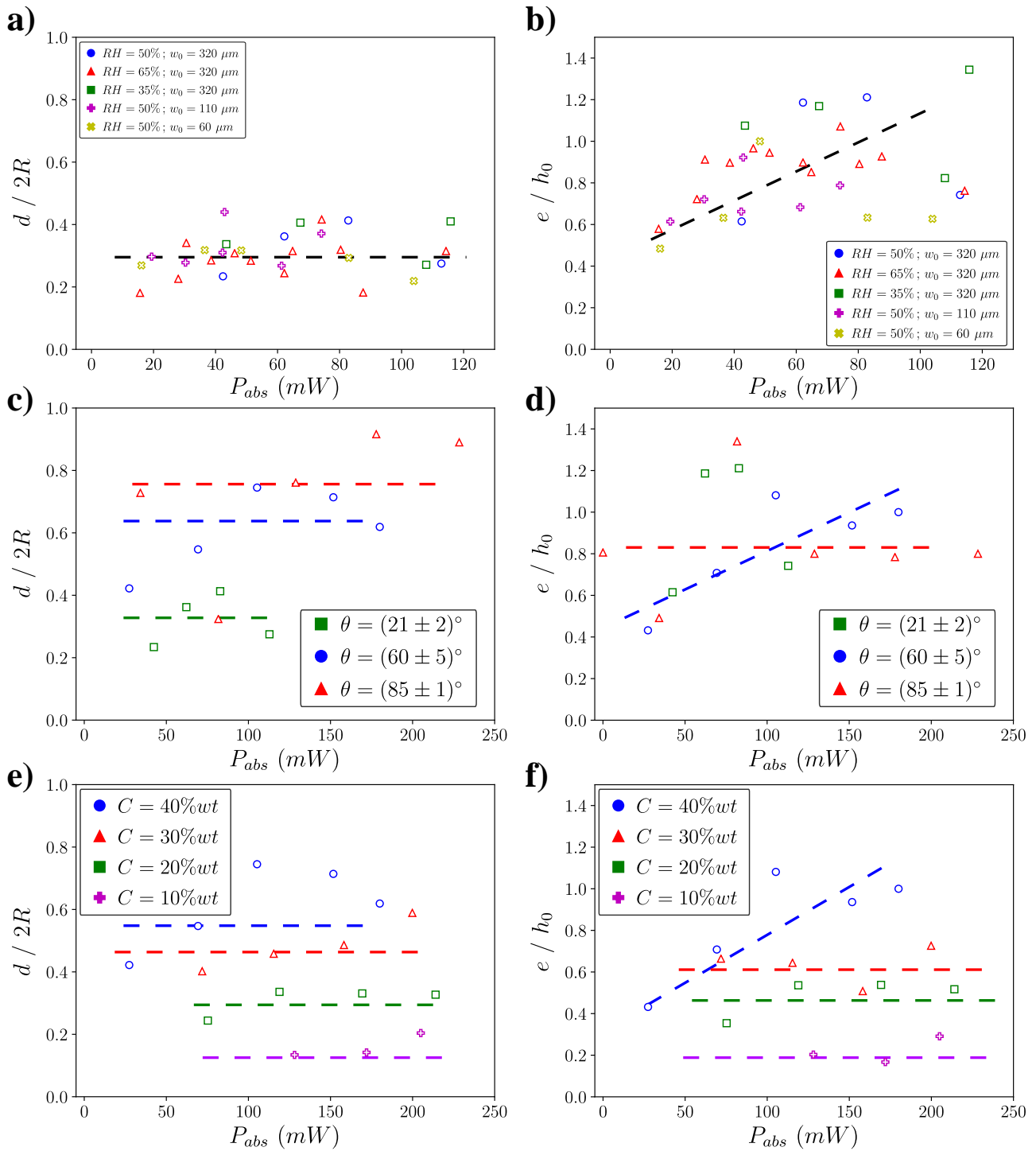
De la même manière, le flambage est bien plus facile à déclencher à fort angle de contact. Les données expérimentales, comparant les trois angles de contact exploités, sont présentées sur la figure 6.19-c<sup>7</sup>. Notons qu'il semblerait qu'il y ait une légère augmentation du diamètre de la base avec la puissance absorbée, mais la dispersion des données ne permet pas de conclure sur ce point correctement. Leur forme renormalisée par le rayon de la goutte indique que le flambage prend une plus grosse proportion de la taille initiale de la goutte lorsqu'il s'opère à fort angle de contact. Cela traduit le fait qu'une plus grande quantité de particules risque d'être accumulée à fort angle de contact (soit moins de particules perdues par effet tâche de café).

De la même manière que la dynamique de flambage, la base finale du flambage dépend fortement de la concentration initiale en particules comme le montre la figure 6.19-e. Il est clair qu'une plus grande fraction initiale permet d'obtenir un flambage final avec des bases plus grandes, remplies et solides

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que pour des excitations lasers différentes et des taux d'humidité différents, la base du flambage reste quasi-identique. Toutefois, une légère augmentation avec la puissance absorbée est notable. L'angle de contact semble avoir aussi une importance quant à l'accumulation de particules et à la formation de la base du flambage. Le paramètre qui reste néanmoins le plus important est la fraction initiale en particules.

---

7. Les données brutes (non normalisées) semblent rester proche d'une valeur moyenne aux alentours de  $800 \mu m$ .



**Figure 6.19** – Étude des dimensions renormalisées du flambage pour **a)-c)-e)** la base du flambage et **b)-d)-f)** la hauteur du flambage. **a)** et **b)** représentent la comparaison de plusieurs taux d'humidité et waists laser pour les conditions  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$  et  $C = 40 \text{ \%wt}$ . **c)** et **d)** représentent la comparaison de plusieurs angles de contact initiaux pour  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ ,  $RH = (50 \pm 5)\%$  et  $C = 40 \text{ \%wt}$ . **e)** et **f)** représentent la comparaison de plusieurs fractions initiales pour les conditions  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$ ,  $RH = (50 \pm 5)\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . Toutes les courbes en pointillés sont des guides pour le lecteur. Elles décrivent soit une tendance générale lorsqu'elles sont noires, soit une série de données particulière lorsqu'elles portent une couleur particulière.

## 2. Hauteur finale du flambage

Nous avons vu que la base du flambage est un paramètre peu modifiable avec le laser. Cela veut probablement dire que si le laser aide à accumuler les particules au niveau de la croûte, par conservation la hauteur (ou au moins l'épaisseur) du flambage devrait augmenter. En effet, la hauteur finale du flambage augmente légèrement avec la puissance absorbée comme l'indique la figure 6.19-b. De manière générale, le taux d'humidité ne semble pas modifier significativement la hauteur maximale du flambage. En revanche, la hauteur finale diminue avec le waist laser. Cela vient du fait que les écoulements sont plus restreints et accumulent, de ce point de vue là, moins de particules au total même s'ils sont plus intenses (flambage plus rapide).

En raisonnant de la même façon, nous pourrions nous attendre à avoir des épaisseurs bien plus hautes à fort angle de contact. De la même manière que le diamètre du flambage, les données concernant la hauteur de flambage comparant les différents angles de contact sont très dispersées et les tendances ne permettent pas de conclure<sup>8</sup> sur quel est le meilleur rapport d'aspect que l'on peut obtenir (voir figure 6.19-d).

La hauteur du flambage, tout comme son diamètre, diminue lorsque la fraction initiale en particules diminue comme le montre la figure 6.19-f pour un angle de contact  $\theta = (50 \pm 5)^\circ$ . Des données complémentaires avec d'autres angles de contact sont proposées en annexe.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que, de manière générale, les dimensions finales de la croûte de particules augmentent avec la puissance absorbée, l'angle de contact initial, et la fraction initiale en particules. Un taux d'humidité faible permet d'avoir des flambages plus importants, tandis qu'un waist faible conduit à un flambage plus restreint. Tous ces paramètres peuvent alors être choisis de manière indépendante pour pouvoir créer une coque de particules protectrices de taille voulue. L'ensemble de ces résultats restent des résultats préliminaires et ont besoin d'être étudiés avec un contrôle plus fin (pour l'humidité par exemple) et de manière statistique (sur plusieurs tests).

## III. Sur les pas d'un modèle en présence de chauffage laser

Dans cette partie, nous allons présenter une extension du modèle proposé par Pauchard et Allain [328] sur les gouttes sans laser afin de commencer à comprendre le rôle du chauffage laser dans l'instabilité de flambage étudiée dans ce chapitre.

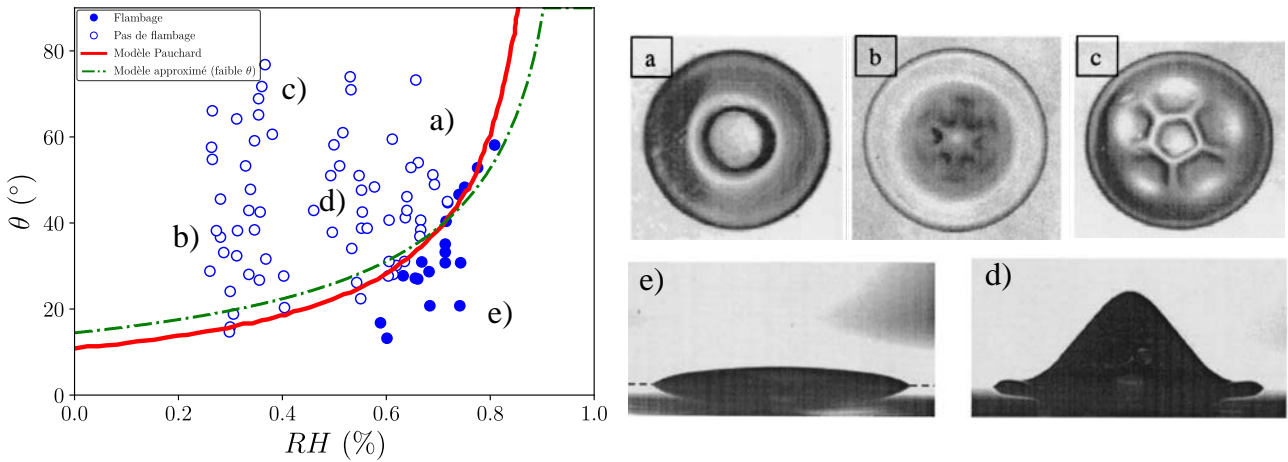
### A. Le modèle sans laser de la littérature

L'idée du modèle présenté dans la littérature est de prédire l'existence d'une instabilité de flambage, quelle que soit sa forme, en fonction de plusieurs paramètres. Pauchard et Allain ont proposé un modèle concernant l'instabilité de flambage engendrée pendant le séchage d'une

---

8. Notons tout de même qu'en moyenne, les hauteurs non renormalisées restent plus grandes à fort angle de contact.

goutte contenant un polymère en forte concentration : le Dextran. Un rappel des résultats proposés dans [328] est montré sur la figure 6.20 où nous avons repris leurs résultats expérimentaux.



**Figure 6.20** – Rappel des résultats proposés dans la littérature concernant l’existence ou non d’une instabilité de flambage pour des gouttes de Dextran en forte concentration sans chauffage extérieur. Cette figure est une fusion des figures 1 et 3 de la référence [328]. Les données ont été récupérées et retracées.

Le modèle proposé en rouge sur la figure 6.20 permet de délimiter deux zones d’existence et d’absence de flambage dans un diagramme  $(\theta, RH)$ . Ces deux paramètres correspondent aux seuls paramètres contrôlables en l’absence de laser. Plusieurs formes de flambages peuvent être détectées selon la position dans le diagramme  $(\theta, RH)$ . Dans notre cas, nous n’avons observé que des flambages ayant la forme de la figure 6.20-d.

L’équation représentant la courbe présentée sur la figure 6.20 provient d’un modèle associé à la diffusion des particules (du polymère dans ce cas) et en l’absence d’écoulements. L’idée principale est d’estimer le temps d’évaporation  $t_f$  de la goutte ainsi que le temps au bout duquel le flambage  $t_b$  serait susceptible d’apparaître. Ce temps  $t_b$  correspond au temps de formation, à partir d’une fraction volumique  $\phi_0$  initiale, d’une croûte sèche de particules ayant pour fraction finale  $\phi_g$  la "random close packing fraction". Le flambage apparaît réellement au cours de l’évaporation à la condition où  $t_b < t_f$ . Le temps d’évaporation s’estime avec :

$$t_f \approx \frac{V_0}{J_0 S_0} \quad (6.3)$$

où à faible angle de contact :  $V_0/S_0 \approx h_0 \approx R \tan \theta/2$ , et  $J_0 = \frac{Dc_{sat}(T_a)}{\rho R} (1 - RH)f(\theta)$ . Ainsi, à faible angle de contact nous obtenons une approximation des résultats<sup>9</sup> du chapitre 4 :

$$t_f \approx \left( \frac{\rho R^2}{(1 - RH)Dc_{sat}(T_a)} \right) \frac{\tan\left(\frac{\theta}{2}\right)}{(0.27\theta^2 + 1.3) \left(0.638 - 0.2239\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right)^2\right)} \quad (6.4)$$

9. On rappelle que  $RH$  correspond au taux d’humidité,  $\rho$  à la masse volumique du liquide,  $R$  le rayon de la goutte,  $D$  le coefficient de diffusion du solvant qui s’évapore dans l’air et  $c_{sat}(T_a)$  sa concentration en vapeur saturant à la température ambiante.

Pour le temps de flambage, celui-ci peut s'estimer en évaluant le courant de particules créant la croûte. Celui-ci s'estime à partir de la loi de Fick :

$$j_L \sim D_L \nabla \phi \quad (6.5)$$

avec  $D_L$  le coefficient de diffusion des particules dans le fluide, et  $\phi$  leur fraction volumique. Il est possible d'évaluer le gradient  $\nabla \phi$  par :  $\nabla \phi \approx (\phi - \phi_0)/L$ , avec  $\phi_0$  la concentration initiale en particules et  $L$  une longueur caractéristique. Naturellement, comme les particules s'accumulent par diffusion, nous identifions  $L = \sqrt{D_L t}$ . À l'instant  $t = t_b$ , les particules atteignent une fraction volumique égale à celle d'un cristal compact de particules ( $\phi = \phi_g = 64\%$  la "random close packing") et le courant de particules est donné par le taux d'évaporation qui enlève le fluide du solide. Ainsi :

$$t_b = \frac{D_L (\phi_g - \phi_0)^2}{J_0^2} \quad (6.6)$$

Ainsi, le rapport  $t_b/t_f$  donne une fonction de l'angle de contact initial  $\theta$  et du taux d'humidité  $RH$ . La condition d'existence de l'instabilité impose  $t_b/t_f = 1$  et nécessite de résoudre numériquement l'équation :

$$F(\theta) = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) (0.27\theta^2 + 1.3) \left(0.638 - 0.2239 \left(\theta - \frac{\pi}{4}\right)^2\right) = \left(\frac{D_L (\phi_g - \phi_0)^2 \rho}{D_{c_{sat}}(T_a)}\right) \frac{1}{1 - RH} \quad (6.7)$$

La solution de cette équation approchée aux faibles angles de contact est tracée en vert sur la figure 6.20-a pour du Dextran<sup>10</sup> à  $C = 40 \text{ } \%wt \equiv \phi_0 = 27.5 \text{ } \%wt$ . Cette courbe approximée pour les petits angles est donc très proche du modèle de Pauchard et Allain

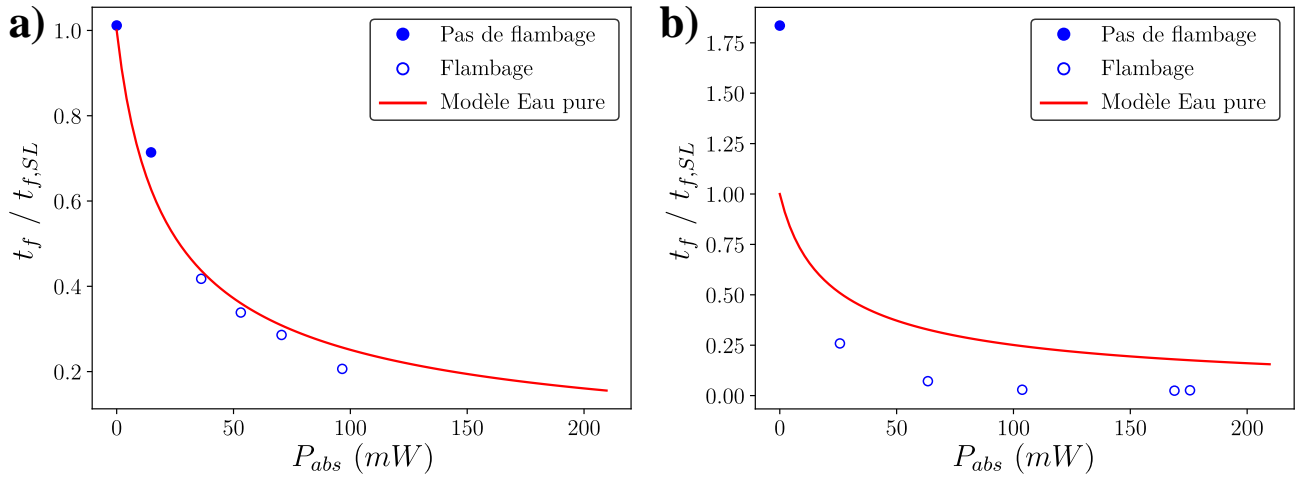
## B. Une première ré-adaptation du modèle avec laser et comparaison avec les données expérimentales

Il est possible d'étendre le modèle précédent au cas des gouttes chauffées. Une première vérification à faire est de comparer si le modèle présenté dans le chapitre 4 permet de décrire correctement le cas de l'évaporation des gouttes concentrées. La figure 6.21 compare alors les données expérimentales au modèle. La courbe en rouge représente l'équation (4.19) corrigée d'un facteur  $(1 - \phi)$  (où  $\phi$  est la fraction volumique en particules à l'instant initial) pour tenir compte du volume effectif du solvant. Pour les faibles angles de contact (figure 6.21-a), le modèle corrigé décrit très bien les points expérimentaux, ce qui n'est pas le cas pour les forts angles de contact (figure 6.21-b). Ceci peut provenir du fait qu'à fort angle de contact, la dynamique d'évaporation est différente. Cette dynamique n'a pas été étudiée dans cette thèse. Ainsi, la version proposée dans cette partie restera adaptée aux faibles angles de contact.

Une première ré-adaptation de l'équation (6.7) est d'intégrer le chauffage laser dans la concentration en vapeur saturante. Le premier modèle présenté dans le chapitre 4 permet d'en

---

10. Avec  $D_L \approx 4.23 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  le coefficient de diffusion du Dextran dans l'eau à température ambiante.



**Figure 6.21** – Comparaison du modèle du temps d'évaporation proposé dans le chapitre 4 aux données d'évaporation de gouttes contenant du Ludox TM-50 en fraction initiale  $C = 40$  %wt pour **a)** un angle de contact initial  $\theta = (22 \pm 5)^\circ$  et **b)** un angle de contact initial  $\theta = (85 \pm 5)^\circ$ .

tenir compte facilement ajoutant le facteur  $g(< \Delta T >)$  devant  $RH$  dans le terme de droite :

$$g(< \Delta T >) = e^{-\frac{ML_{vap}}{R_g T_a^2} < \Delta T >} \quad (6.8)$$

avec  $\frac{ML_{vap}}{R_g T_a^2}$  correspondant au facteur  $C = 0.061 K^{-1}$  de l'équation (4.19). Ce facteur provient de la loi de Rankine prenant en compte la température dans la variation de la concentration en vapeur saturante. La température  $< \Delta T >$  représente la température moyennée spatialement dans la goutte et estimée à partir de l'équation (4.4). Au final, nous avons à résoudre numériquement :

$$F(\theta) = \left( \frac{D_L(\phi_g - \phi_0)^2 \rho}{D C_{sat}(T_a)} \right) \frac{1}{e^{\frac{ML_{vap}}{R_g T_a^2} < \Delta T >} - RH} \quad (6.9)$$

qui sera une solution approchée du problème. La fraction critique induisant un flambage pour un angle donné en fonction de la puissance du laser<sup>11</sup> s'écrit :

$$\phi_c = \phi_g - \sqrt{\frac{F(\theta) D C_{sat}(T_a)}{D_L \rho} \left( e^{\frac{ML_{vap}}{R_g T_a^2} a \beta h_0 P_{in}} - RH \right)} \quad (6.10)$$

Remarque : Nous n'avons pas trouvé de coefficient de diffusion  $D_L$  pour le Ludox TM-50 dans la littérature<sup>12</sup>. Pour ajuster le modèle aux données expérimentales sans laser présentées sur la figure 6.11-a, nous avons choisi :  $D_L \approx 2 \cdot 10^{-9} m^2/s$ .

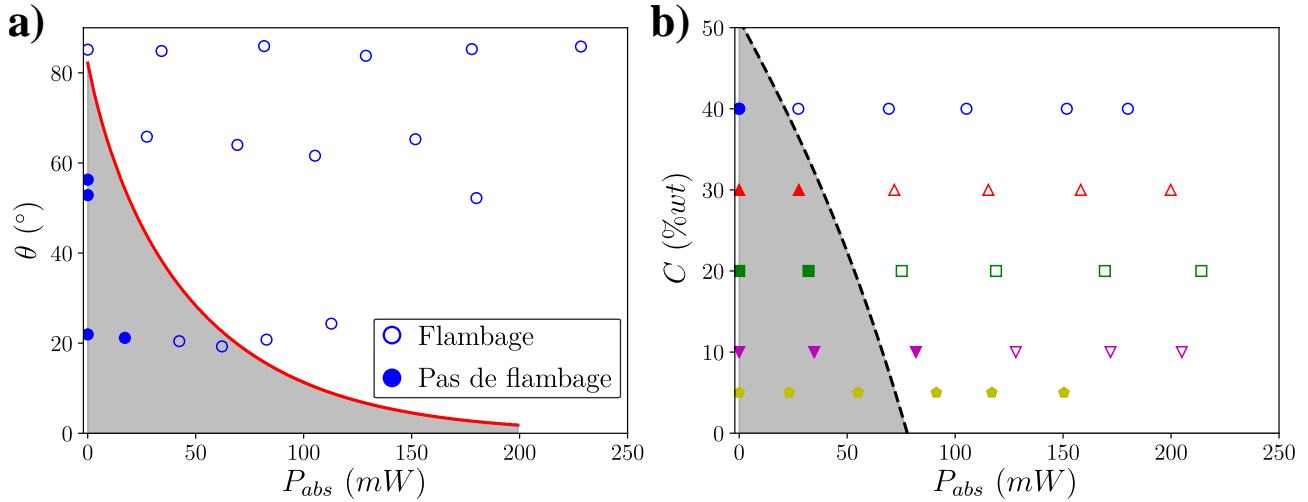
Une comparaison du modèle (équation (6.9)) aux données expérimentales est proposée sur la figure 6.22. Nous présentons les données expérimentales pour une forte concentration initiale en Ludox TM-50 sur la figure 6.22-a. Le modèle, bien qu'il soit approximé, permet de décrire correctement les points expérimentaux à partir du moment où nous avons choisi une valeur de  $D_L$  qui se raccorde aux données en l'absence de laser. Le modèle semble quand même sous-

11. On rappelle que  $< \Delta T > \approx a \beta h_0 P_{in}$  selon le chapitre 4.

12. On aurait pu utiliser la formule de Stokes-Einstein :  $D_L = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R}$ . Cependant, celle-ci ne permet pas de rendre compte des résultats puisqu'elle décrit le cas des solutions diluées, non exploité ici.



estimer l'apparition du flambage qui, pour un faible angle de contact, apparaît alors que le modèle prédirait l'inverse.



**Figure 6.22** – **a)** Comparaison du modèle aux données données expérimentales  $C = 40$  %wt,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  fixés. **b)** Comparaison des données expérimentales au modèle pour  $\theta \approx (55 \pm 5)^\circ$ ,  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  fixés. Les zones grisées correspondent aux zones où le flambage est prédit comme inexistant.

L'influence de la concentration initiale à un angle de contact moyen est présenté sur la figure 6.22-b. Le modèle décrit les points expérimentaux à forte fraction initiale mais est incompatible avec les données expérimentales à faible fraction initiale.

Une amélioration possible de ce modèle serait de prendre en compte les écoulements dans le processus d'accumulation de particules. Nous n'avons pas pris le temps d'explorer ce problème compte tenu de l'impossibilité de caractériser les écoulements expérimentalement. Néanmoins, une première piste serait de reprendre un des arguments proposés dans [307]. Dans cet article, Okuzono *et.al.* montrent que l'apparition d'une croûte est conditionnée par le nombre de Péclet. En effet, une croûte se forme et l'instabilité de flambage est susceptible de se produire si le nombre de Péclet évalué à partir du taux d'évaporation satisfait :

$$Pe = \frac{J_0(T)h_0}{D_L} > \frac{\phi_g - \phi_0}{\phi_0(1 - \phi_0)} \quad (6.11)$$

L'utilisation de cette équation est présentée sur la figure 6.23 pour les données de la figure 6.22. Ici, le coefficient  $D_L = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  est choisi de manière arbitraire comme précédemment. Cette valeur est d'ailleurs plus proche de celle donnée par la formule de Stokes-Einstein, montrant que se modèle est, pour ces solutions de Ludox TM-50, plus adapté.

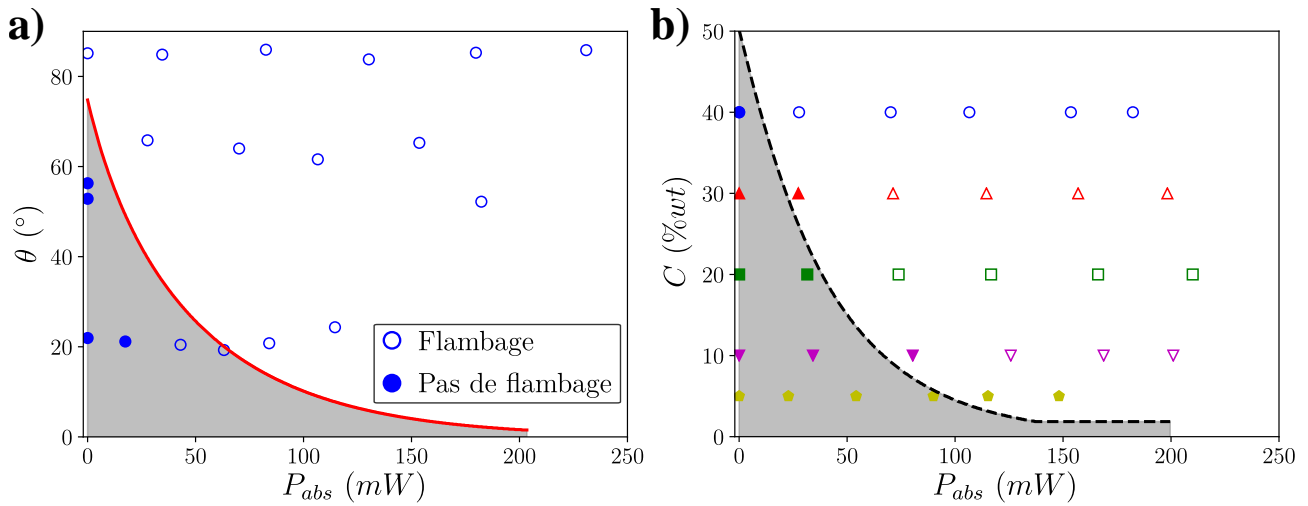


Figure 6.23 – Mêmes graphiques que la figure 6.22 mais en utilisant l'équation (6.11).

## Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre que l'évaporation de gouttes initialement très concentrées en particules permet d'observer des phénomènes intéressants liés à la formation de croûtes de particules. Le premier phénomène remarquable est l'apparition de craquelures. Nous avons vu que le laser influençait la longueur d'onde des craquelures en la diminuant. Le second effet est l'apparition d'un flambage de cette croûte. Nous avons vu en géométrie confinée, *i.e* en 2D, que le flambage (aussi appelé dans ce cas "invagination") semblait "fuir" les écoulements imposés par le laser. Nous avons donc cherché à établir, dans une géométrie de goutte non confinée, quels sont les paramètres pertinents quant à l'apparition du flambage, sa dynamique et son état final. Nous avons vu que la puissance laser permet d'engendrer un flambage dans des conditions où, sans chauffage, le flambage n'aurait pas été observé. Nous avons vu qu'en moyenne, le flambage voit sa dynamique s'accélérer avec la puissance laser, tout comme la base et la hauteur du flambage augmentent. Nous avons tenté une première modélisation "assez grossière" de l'existence du flambage. Nous avons vu que la simple accélération de l'évaporation par le chauffage laser permet de comprendre son action de manière qualitative. Néanmoins, la modélisation de ce flambage mérite d'intégrer les écoulements engendrés par le laser afin de mieux prédire les résultats expérimentaux. Une future modélisation serait de caractériser précisément la forme de la dynamique de flambage en s'inspirant des modèles proposés par l'élastohydrodynamique [335, 336].

# Chapitre 7

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de recherche a été consacré à l'étude expérimentale et la compréhension théorique des écoulements induits par chauffage laser dans des gouttes qui s'évaporent. L'intérêt de cette étude est notamment de proposer une nouvelle méthode simple pour déposer des particules sur un substrat et de pouvoir contrôler la forme de ces dépôts grâce à la versatilité des lasers. Un schéma résumant les différents champs étudiés et couplés est présenté sur la figure 7.1 ci-dessous.

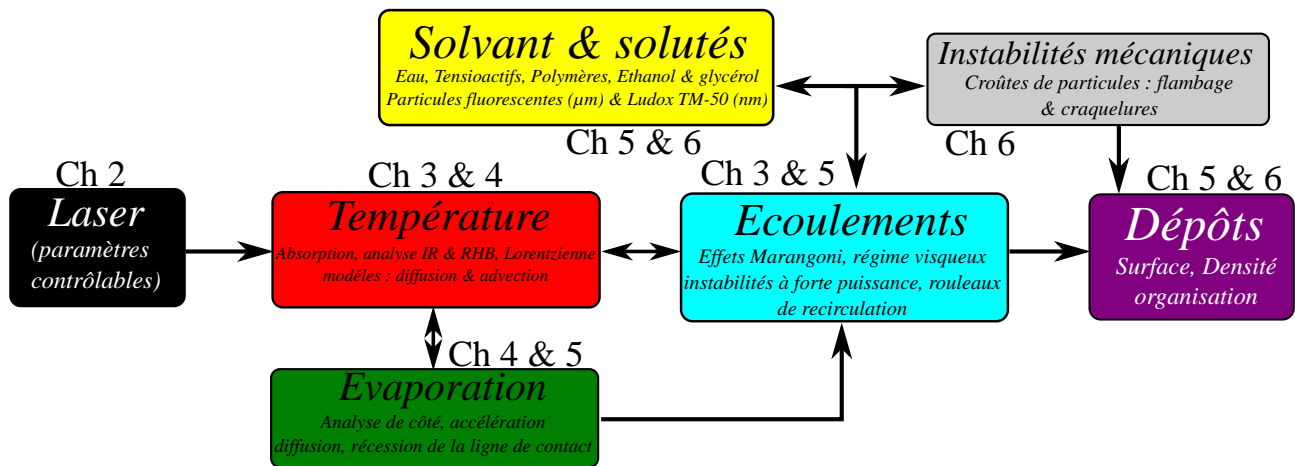
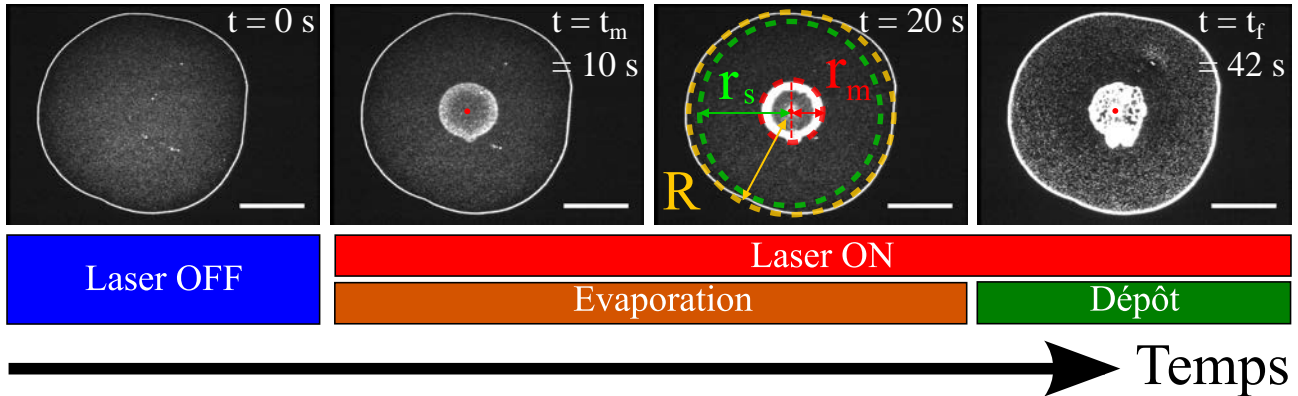


Figure 7.1 – Schéma de principe des couplages étudiés dans cette thèse.

## I. Bilan des résultats

Lors de ce travail de thèse, nous avons majoritairement axé nos expériences sur l'évaporation de gouttes d'eau contenant des particules fluorescentes micrométriques en faible fraction ( $C_\phi = 0.1 \text{ \%wt}$ ,  $D = 1 \mu\text{m}$ ). Nous avons vu que la focalisation d'un laser infrarouge, de longueur d'onde  $\lambda_0 = 1470 \text{ nm}$ , au centre d'une goutte engendre par absorption un gradient de température. Ce gradient de température induit par la même occasion des écoulements Marangoni thermique (thermocapillaire) d'une taille caractéristique  $r_m$  liée aux paramètres contrôlables

du laser (puissance  $P_{in}$  et rayon  $w_0$ ) et couplée à l'évaporation du solvant. Ces écoulements Marangoni concentrent les particules dans la zone de chauffage laser (voir figure 7.2).



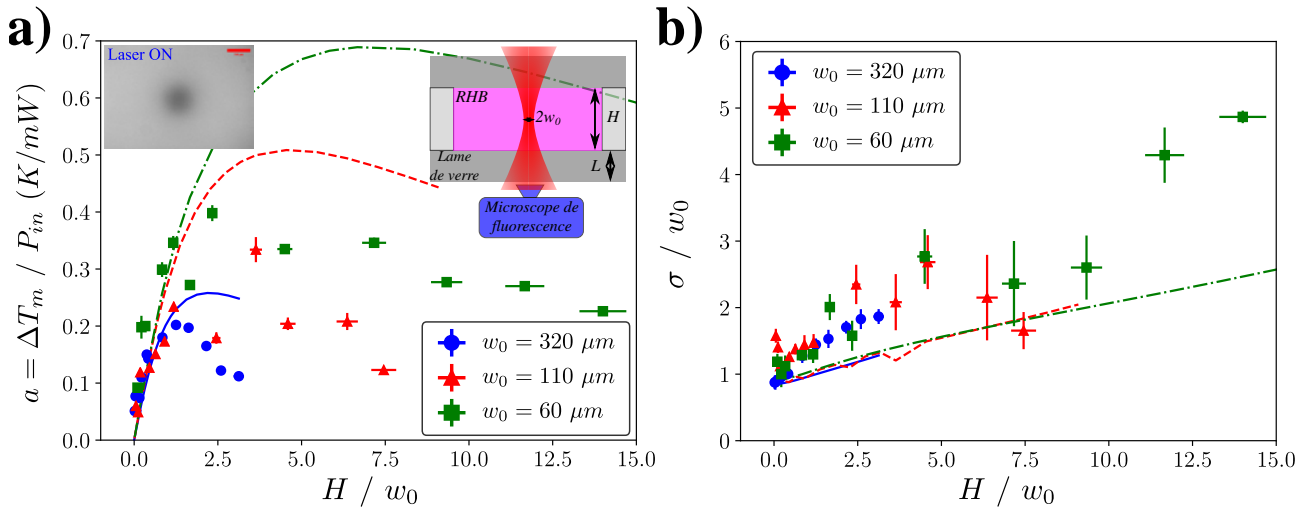
**Figure 7.2** – Séquence d’images illustrant l’apparition des écoulements Marangoni induits par chauffage laser au centre d’une goutte qui s’évapore : un dépôt de particules est réalisé au niveau du point de chauffage. Barres d’échelles :  $500 \mu\text{m}$ .

## A. Le champ de température induit par un chauffage laser gaussien

Pour comprendre la forme des écoulements, nous avons caractérisé dans le chapitre 4 le champ de température induit par chauffage laser gaussien dans une couche confinée entre deux lames de verre (voir figure 7.3-a). Nous avons utilisé une méthode de thermométrie par fluorescence pour obtenir un profil radial du champ de température moyenné sur l’épaisseur du système. Nous avons vu que le champ de température mesuré peut s’ajuster correctement par une lorentzienne d’amplitude  $\Delta T_m$  et de largeur  $\sigma$ . Ces deux paramètres dépendent des paramètres du laser (puissance  $P_{in}$  et taille  $w_0$ ) et des dimensions de l’échantillon (épaisseur  $H$ ).

Nous avons vu qu’à faible puissance, l’amplitude de température augmente linéairement avec la puissance injectée pour ensuite saturer à forte puissance. Nous avons d’ailleurs vu que cette pente  $a = \Delta T_m / P_{in}$  augmente avec le rapport d’aspect  $H / w_0$  tant que  $H < w_0$ , tandis qu’elle diminue à partir du moment où  $H > w_0$  mettant ainsi en évidence deux régimes d’épaisseur. La largeur du champ de température s’apparente au waist laser  $w_0$  à très faible puissance, puis augmente linéairement avec la puissance injectée. Cette augmentation est indépendante de l’épaisseur tant que  $H < w_0$  et augmente avec l’épaisseur de l’échantillon quand  $H > w_0$ . Pour décrire ces comportements, nous avons modélisé le champ de température à partir de l’équation de diffusion.

La modélisation proposée dans le chapitre 4 décrit très bien le paramètre  $a$  tant que  $H < w_0$  et le surestime au-delà (voir figure 7.3-a). En parallèle, le modèle décrit l’augmentation linéaire du rapport  $\sigma / w_0$  avec  $H / w_0$  à faible puissance mais sous-estime sa valeur (voir figure 7.3-b) quand  $H > w_0$ . Les écarts au modèle et à la linéarité des phénomènes nous ont amené à reconsidérer la présence de l’advection ( $Pe > 1$ ) dans le transport de chaleur. Nous avons donc proposé un premier modèle perturbatif (annexe C), encore au stade préliminaire, prenant en compte l’advection à partir des écoulements thermogravitaires [148]. La simulation numérique



**Figure 7.3** – Résumé des résultats obtenus dans le chapitre 4 sur la modélisation du champ de température dans une couche plane confinée entre deux lames de verre (section II) : comparaison expériences - modèles pour **a)** Pente de l’amplitude de température par rapport à la puissance injectée et **b)** Largeur du champ de température renormalisée par le waist laser en fonction du rapport entre l’épaisseur de l’échantillon et la largeur du faisceau laser.

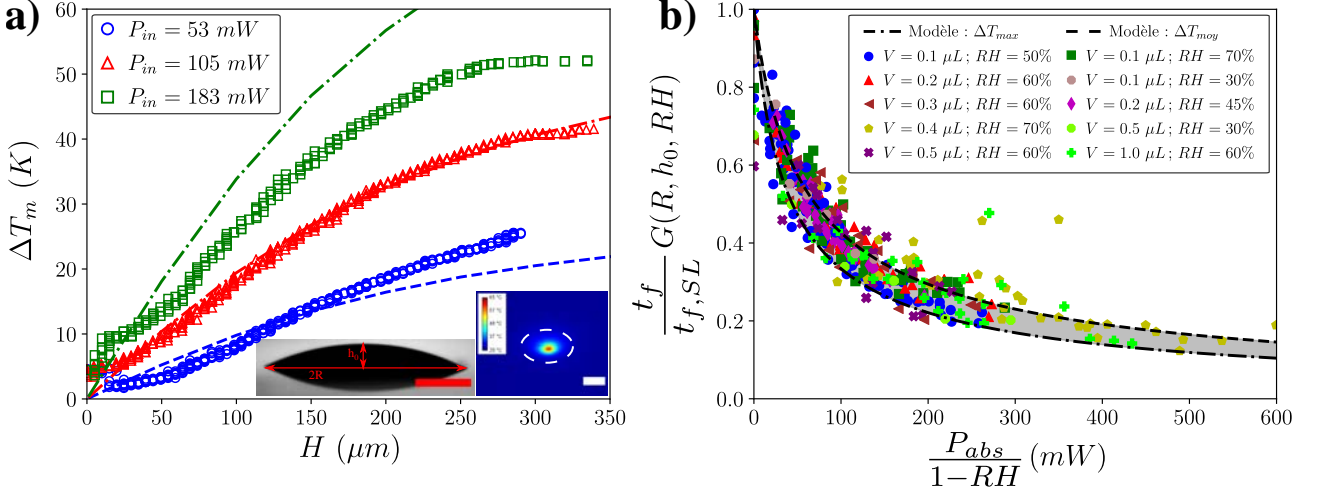
de ce phénomène d’advection mériterait d’être réalisée afin de mieux caractériser le transport thermique.

Enfin, nous avons tenté de reprendre le modèle purement diffusif et de l’appliquer au cas de films liquides qui s’évaporent afin de nous rapprocher du cas des gouttes et de pouvoir mieux décrire leur évolution temporelle. De premières analyses quantitatives ont été réalisées et nous avons observé un bon accord entre simulation et expériences en ordre de grandeur. Néanmoins, les expériences ont montré que les conditions aux bords des gouttes (chauffage indirect du substrat par exemple) avaient encore besoin d’être mieux caractérisées pour obtenir une description plus précise.

## B. L’évaporation accélérée par chauffage laser

En parallèle des études thermiques du chapitre 4, nous avons caractérisé l’évaporation des gouttes en les observant de côté. Nous avons été capable de montrer que, pour des gouttes sessiles avec une ligne de contact accrochée, l’épaisseur de la goutte ne diminue plus linéairement au cours du temps en présence de chauffage. Nous avons vu que cela provient de la diminution quasi-linéaire de l’amplitude du champ de température en fonction de l’épaisseur au cours du temps à cause de l’évaporation (voir figures 7.4-a).

Cet écart à la linéarité nous a amené à introduire de manière empirique la température dans le taux d’évaporation. Compte tenu du fait que l’évaporation d’une goutte est un phénomène global (donc intégré sur toute sa surface) et que le temps d’évaporation d’une goutte chauffée par absorption laser est indépendant du waist laser (pour une même puissance), nous avons choisi de prendre en compte une température moyennée sur toute la goutte. Une loi linéaire de la forme  $\Delta T_{moy} \sim k P_{in} h_0$  a permis de décrire correctement les résultats expérimentaux à



**Figure 7.4** – Résumé des résultats obtenus dans le chapitre 4 section I : modélisation de l'évaporation de gouttes chauffées par absorption laser. **a)** Amplitude de température mesurée en fonction de l'apex de la goutte (au cours du temps et images en insert) et comparaison avec le modèle pour plusieurs puissances lasers. **b)** Prédiction du temps d'évaporation renormalisé en fonction de la puissance absorbée : comparaison modèle et expériences sur une courbe maîtresse.

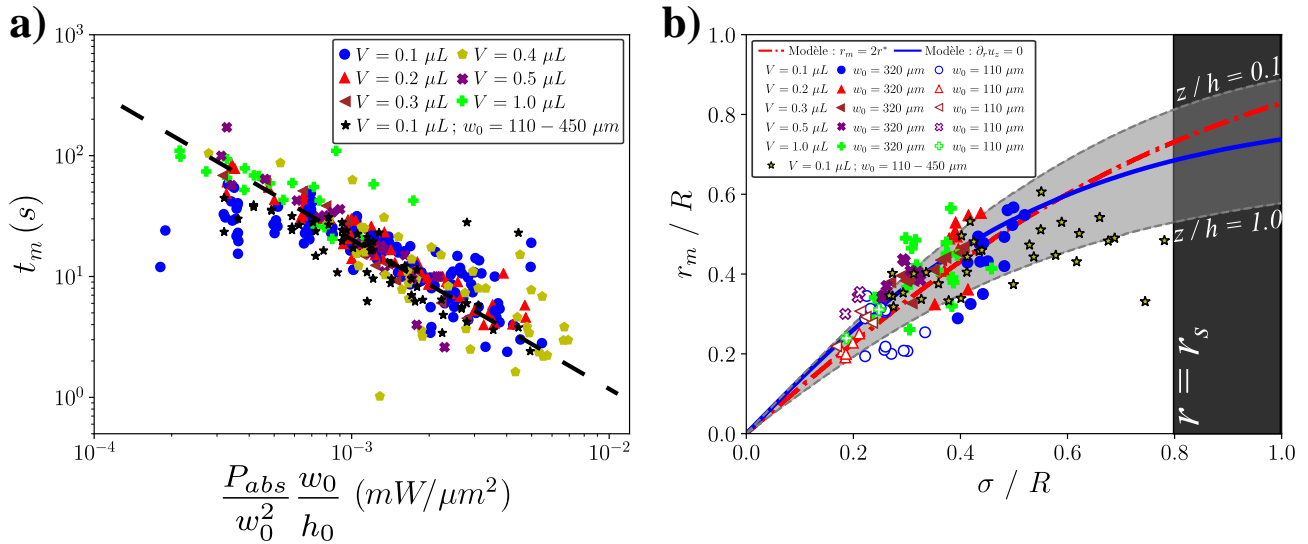
faible puissance. Ainsi, une proposition d'évolution temporelle de l'épaisseur  $h$  de la goutte a pu émerger et a pu s'ajuster aux profils d'évaporation obtenus [337] (voir figure 7.4-a). De ces évolutions, nous en avons déduit une relation reliant le temps d'évaporation global  $t_f$  des gouttes aux paramètres de l'expérience : le volume  $V$ , le taux d'humidité  $RH$ , la puissance laser  $P_{in}$ . Le modèle présenté, moyennant une remise à l'échelle du volume (renormalisation du rayon  $R$  par une valeur de référence), a permis de bien décrire les résultats expérimentaux (voir figures 7.4-b). Cette analyse a permis de comprendre l'effet du laser sur l'évaporation et d'estimer un temps caractéristique du processus en vue de futures applications.

### C. Les écoulements thermocapillaires induits par chauffage laser

Le phénomène d'évaporation permet d'engendrer des écoulements dans la goutte et de déposer des particules sur un substrat au niveau de la ligne de contact. L'ajout du laser induit des écoulements thermocapillaires (aux échelles étudiées :  $h < 500$   $\mu\text{m}$ ) dans la goutte qui s'évapore et permet de piéger les particules dans une zone de taille caractéristique  $r_m$  après un temps  $t_m$  d'établissement des écoulements (voir figure 7.2).

Nous avons étudié, dans le chapitre 3, la dynamique de ces écoulements et nous avons vu que leur forme ne dépend pas de la puissance laser. Nous avons montré empiriquement que le temps caractéristique d'établissement  $t_m$  des écoulements dans une goutte d'épaisseur initiale  $h_0$  suit une loi proportionnelle à  $w_0 h_0 / P_{abs}$ , prenant en compte à la fois le volume de la goutte et l'intensité de la source (voir figure 7.5-a).

Nous avons montré expérimentalement que la taille des écoulements est régie par le waist laser à forte puissance (les écoulements étant très lents à faible puissance), tandis que l'amplitude des écoulements dépend à la fois du waist laser et de la puissance laser. En parallèle de ces résultats, une étude thermique a montré que l'amplitude du champ de température et sa largeur



**Figure 7.5** – Résumé des résultats obtenus dans le chapitre 3 : étude expérimentale et modélisation des écoulements thermocapillaires engendrés par absorption laser au sein d'une goutte qui s'évapore. **a)** Temps d'établissement des écoulements évalué en loi d'échelle. **b)** Comparaison expérience et modélisations du lien entre la largeur du champ de température et la taille des écoulements.

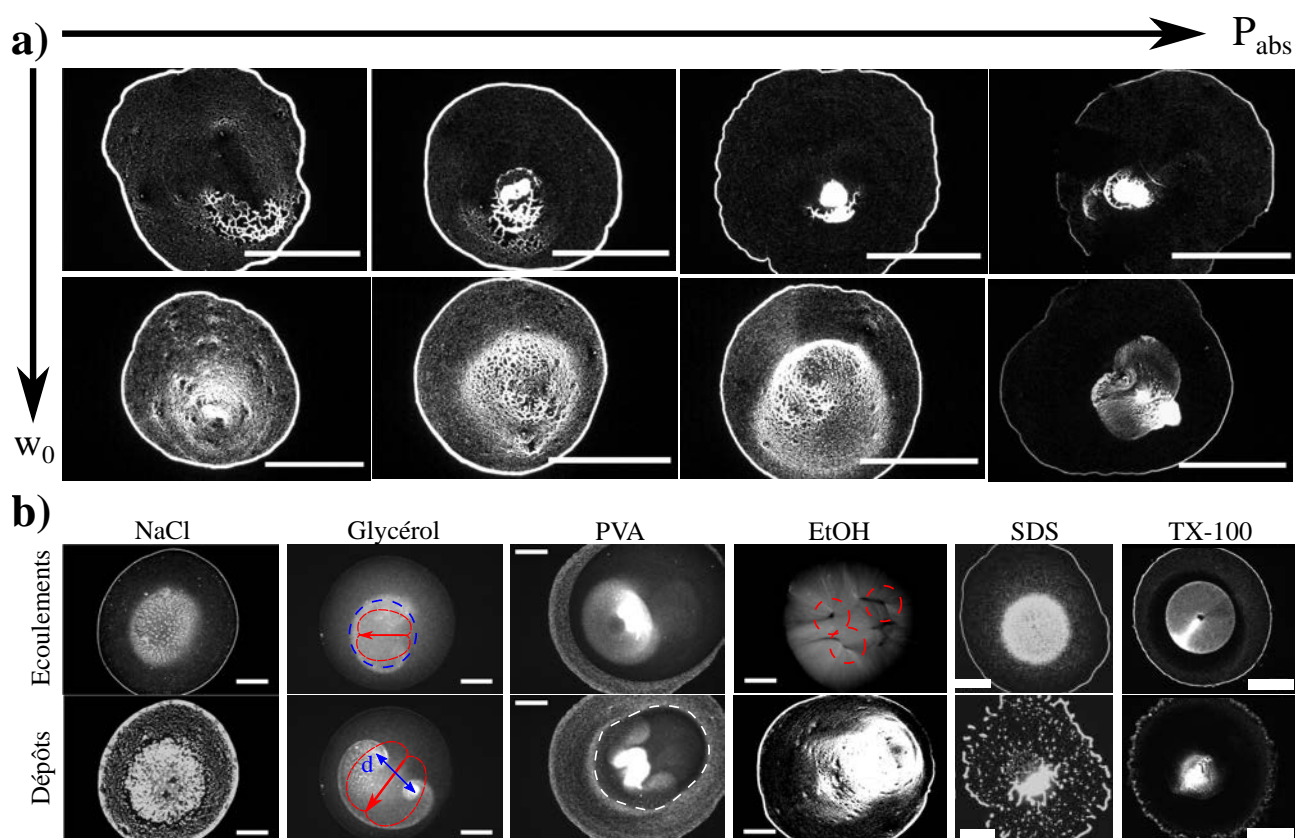
suivent les mêmes comportements que l'amplitude et la taille des écoulements respectivement.

Nous avons évalué théoriquement la compétition entre les différents effets thermiques. Nous avons montré que le gradient de température n'influence pratiquement pas les écoulements évaporatifs dans notre cas à faible angle de contact (typiquement  $\theta \sim 20^\circ$ ). Nous avons aussi montré que l'effet thermocapillaire est l'effet dominant dans la zone d'action du laser. Nous avons donc cherché à décrire, à partir du champ de température empirique, le lien entre la taille des rouleaux de recirculation et la taille caractéristique du champ de température. Nous avons donc proposé deux méthodes différentes qui permettent de déterminer un intervalle de valeurs de la taille des écoulements  $r_m$  pour une largeur de champ de température donnée. Ce modèle a permis de décrire correctement les points expérimentaux (voir figure 7.5-b) malgré la dispersion des données. Ainsi, nous avons été capable de comprendre l'origine du phénomène et de prédire la forme des écoulements engendrés par chauffage laser dans des gouttes qui s'évaporent.

## D. Les écoulements solutocapillaires et amélioration du dépôt

Suite à ces études sur le champ de température, l'évaporation et les écoulements, nous avons essayé de comprendre l'influence des paramètres (tels que le taux d'humidité, la puissance et la taille du laser) sur la forme (surface  $S_d$ ) et la qualité (densité  $D_d$ ) du dépôt. Nous avons vu que ces deux derniers paramètres sont optimisés à forte intensité laser (voir figure 7.6-a). Néanmoins, une forte dispersion des données a été observée.

Pour compenser ce problème de dispersion lors du dépôt, nous avons cherché à modifier, dans le chapitre 5, les propriétés de la suspension colloïdale en y ajoutant un soluté. Un premier essai a consisté à ajouter du sel (NaCl) pour modifier les interactions entre particules. Le



**Figure 7.6** – Résumé des résultats obtenus dans le chapitre 5 : des dépôts et modifications de phénomènes d'interaction entre particules, viscosité, solutocapillaires par addition d'un autre soluté. **a)** Exemples de dépôts obtenus en fonction des paramètres du laser. **b)** Exemples de modification des écoulements et des dépôts grâce à l'ajout d'un soluté. Les solutés utilisés modifient (de gauche à droite) soit l'interaction entre particules, soit la viscosité, soit localement la tension de surface. Barres d'échelles : 500  $\mu\text{m}$ .

résultat n'a pas donné des dépôts plus satisfaisants (voir figure 7.6-b).

Nous avons identifié un des problèmes concernant la dispersion des dépôts : la récession de la ligne de contact qui a tendance à tirer les particules vers les bords de la goutte même si elles sont rassemblées au centre par chauffage laser. Une solution a été d'augmenter la viscosité en rajoutant soit du glycérol, soit un polymère (PVA). Le glycérol, restant liquide et ne s'évaporant pas, n'a pas pu donner de dépôts mais a permis d'étudier les effets de viscosité. En revanche, la présence de PVA a permis de piéger les particules dans une matrice solide et d'obtenir des dépôts très denses avec une zone "quasi-morte" sans particules autour (voir figure 7.6-b).

En parallèle de la modification de la viscosité pour ralentir la récession de la ligne de contact en fin d'évaporation, il est possible de modifier la tension de surface du liquide. L'intérêt de modifier la tension de surface par ajout d'un soluté est que nous pouvons exploiter un effet Marangoni solutal supplémentaire. Une tentative a été de rajouter de l'éthanol qui a pour avantage de s'évaporer au cours du processus (et donc de ne pas polluer). L'utilisation de l'éthanol a permis de générer des tourbillons de convection très rapides, mais a donné des dépôts toujours très dispersés. Une méthode plus simple et contrôlable a été de rajouter des tensioactifs. Nous avons choisi deux tensioactifs : un à tête ionique (SDS) et un neutre (Triton X-100) afin de

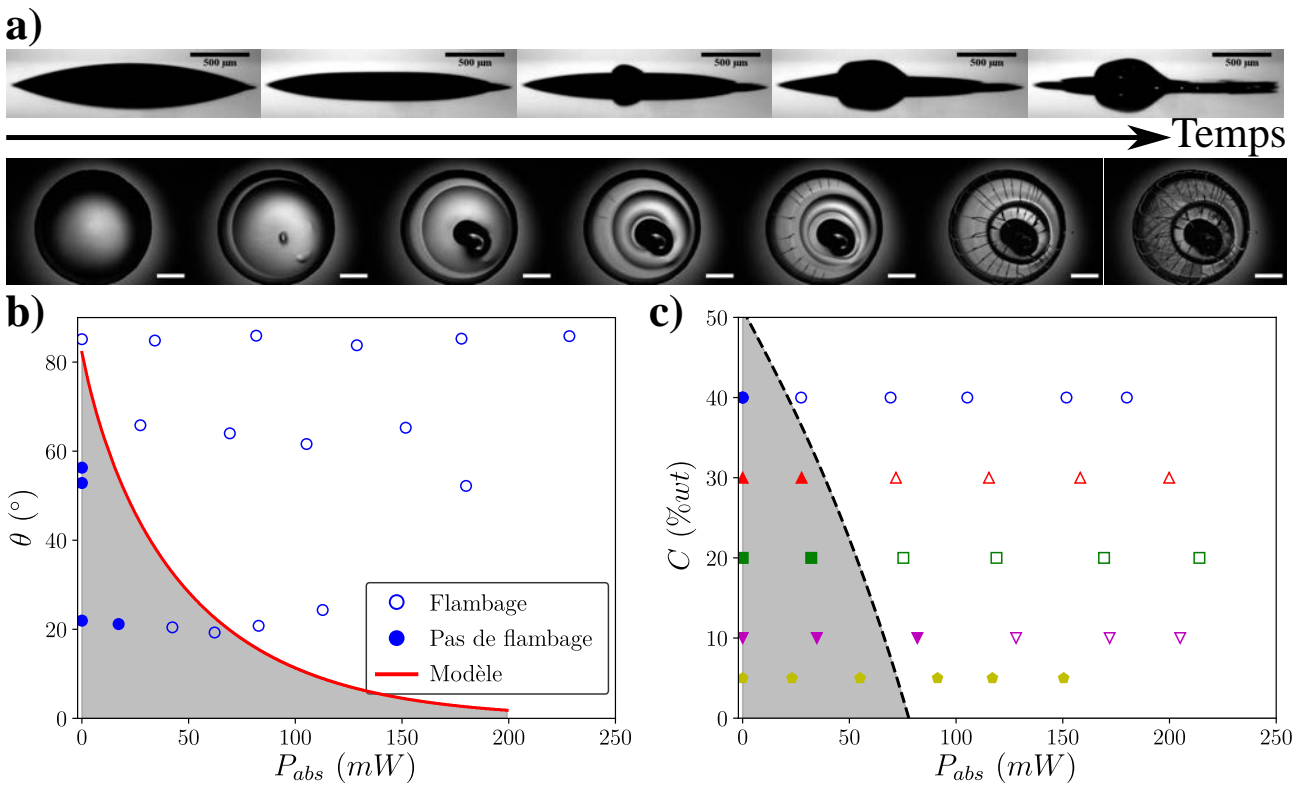


comparer les effets de charge (donc de solubilité) entre eux [338, 339]. Il est apparu que l'utilisation du Triton X-100 (neutre) donne des dépôts très localisés et denses (voir figure 7.6-b). Une grande particularité du Triton X-100 est qu'il modifie les écoulements Marangoni de sorte à ce qu'ils partent des bords de la goutte pour se rétrécir et compacter les particules.

Ainsi, l'utilisation de tensioactifs a permis d'améliorer le dépôt contrôlé par chauffage laser.

## E. Formation de croûtes de particules en 3D grâce au chauffage laser

Dans les chapitre 3 à 5 nous nous sommes consacrés aux solutions très diluées en particules. Des phénomènes mécaniques apparaissent lors de l'évaporation de gouttes de solutions très concentrées initialement. En effet, nous avons vu que lorsque la concentration en particules est assez importante, un phénomène d'accumulation de particules, formant une croûte peut apparaître (voir figure 7.7-a). Aux bords de la goutte, des craquelures peuvent être engendrées sur la peau de particules qui se forme ; tandis qu'au centre (par chauffage laser) une instabilité de flambage est susceptible de se déclencher.



**Figure 7.7** – Résumé des résultats obtenus dans le chapitre 6 : étude de solutions très concentrées et présentation d'instabilités mécaniques. **a)** Exemple de dynamique de phénomènes de flambage (étude principale) et de craquelures (étude secondaire). Propositions (comparaison expérience - modèle) de diagramme d'existence du flambage de la croûte de particules pour **b)** une fraction  $C = 40$  %wt en Ludox TM-50 et **c)** pour un angle de contact initial  $\theta = (55 \pm 5)^\circ$ . Les deux graphiques correspondent à des données où  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ .

Nous avons vu que le chauffage laser a une influence sur les deux événements. D'un côté, les craquelures apparaissent qu'elles que soient les conditions de chauffage laser. L'influence

du chauffage n'est alors que de diminuer la quantité de particules perdues dans l'effet tâche de café et donc de modifier localement l'épaisseur de la croûte formée. D'un autre côté, nous avons vu que le flambage d'une croûte de particules par évaporation est favorable à fort angle de contact et qu'il n'est pas possible d'obtenir cet effet à faible angle de contact. L'utilisation du chauffage laser a permis d'induire un flambage même dans des conditions inattendues où le flambage n'est pas censé se manifester (voir figure 7.7-a).

Nous avons donc cherché à étudier l'influence du chauffage laser, qui modifie les écoulements et l'évaporation, sur la dynamique du flambage afin, dans une étude future, de comparer ces données expérimentales à un modèle complet décrivant cette instabilité. Nous avons tout de même proposé un premier diagramme expérimental d'existence de l'instabilité de flambage prenant en compte l'effet du laser. Nous avons proposé une extension d'un modèle déjà existant dans la littérature permettant d'ajouter l'effet du laser sur le taux d'évaporation. Le modèle, bien que donnant les bonnes tendances (voir figures 7.7-b-c) n'a pas permis, pour l'instant, de décrire correctement l'ensemble des données expérimentales. Une nouvelle version du modèle prenant en compte l'impact des écoulements sur l'accumulation de particules est nécessaire pour mieux décrire ces phénomènes.

## II. Perspectives : Vers les dépôts structurés de manière dynamique

L'objectif de cette thèse était de comprendre expérimentalement et théoriquement l'ensemble des mécanismes permettant de contrôler le dépôt de particules sur substrat après évaporation d'une solution.

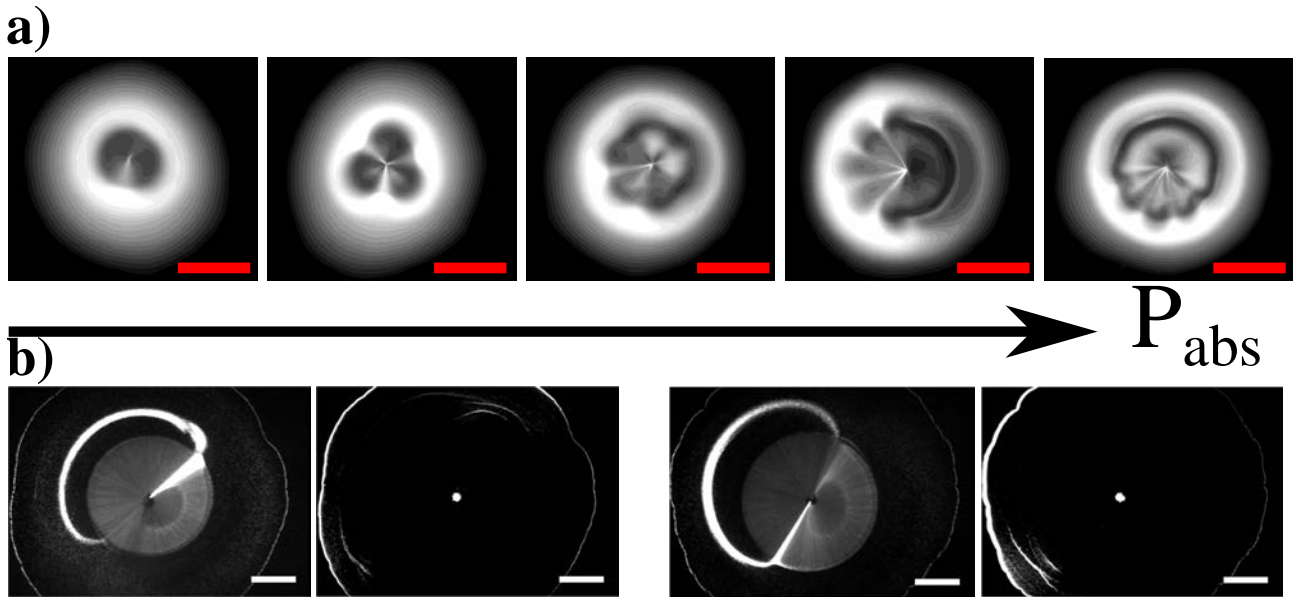
### A. Quelques questions

Quelques questions fondamentales se posent encore. Leur résolution permettrait de comprendre plus profondément les mécanismes mis en jeu dans le processus exploité.

#### Les différentes modélisations

A l'heure actuelle, nous avons réussi à modéliser l'influence de la taille du champ de température sur la taille des écoulements, ainsi que l'évaporation et l'élévation de température en régime diffusif.

Nous avons vu qu'à forte puissance laser, des phénomènes non linéaires peuvent apparaître. Nous avons pu noter que les écoulements adoptent une forme dipolaire à très forte puissance. Lorsque la puissance augmente davantage, les écoulements prennent la forme de trèfles à plusieurs lobes (voir figure 7.8-a). Une compréhension plus fine, dans notre expérience, des conditions d'apparition de ces "trèfles" serait intéressante sachant que, contre toute attente, ce sont dans des conditions où ces trèfles apparaissent que les dépôts semblent être les plus "propres" et centrés comme le montre la figure 7.8-b.



**Figure 7.8 – a)** Séquence d'images montrant l'évolution de la forme des "trèfles" obtenus avec la puissance absorbée pour des gouttes de Rhodamine 101. **b)** Exemples d'écoulements et dépôts obtenus lorsque des écoulements instables et très rapides ( $P_{abs} > 150 \text{ mW}$ ) apparaissent. Toutes les barres d'échelles valent  $500 \mu\text{m}$ .

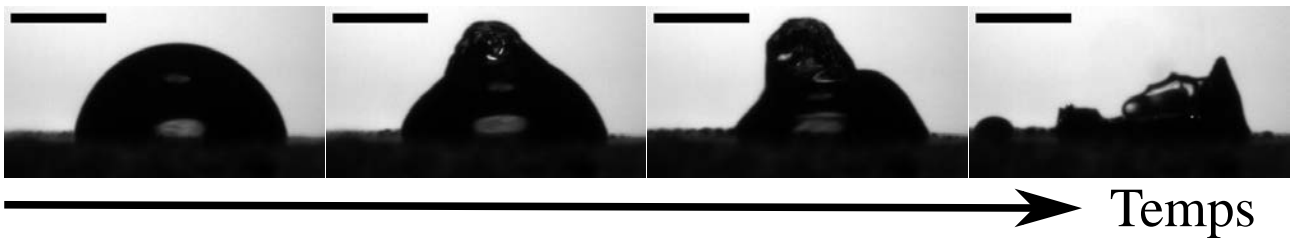
De la même manière, des effets advectifs apparaissent à forte puissance, que ça soit dans l'évaporation, l'élévation de température ou dans le couplage entre ces deux grandeurs. En effet, nous avons montré que l'advection, qui apparaît plus facilement en régime de forte épaisseur, a tendance à saturer l'amplitude de distribution de température et à l'élargir. Nous avons proposé un modèle permettant de rajouter l'effet de l'advection en tant que perturbation dans l'équation de la chaleur. Une étude numérique mériterait d'être réalisée. De plus, une étude portant sur l'advection de particules dans la formation d'une croûte permettrait de corriger le modèle décrivant l'apparition de l'instabilité de flambage dans le cas de solutions très concentrées.

Enfin, nous avons résumé quelques équations clés permettant de modéliser la diffusion et l'advection de la pollution (ou tensioactifs) en surface d'une goutte. La résolution numérique de ces équations permettrait de quantifier clairement le rôle des tensioactifs dans les écoulements et les dépôts.

### La question de l'épaisseur du flambage

Un point intéressant qui n'as pas été explicité dans le chapitre 6 concerne une limitation de l'utilisation du laser pour induire un flambage. En effet, à trop forte intensité laser (puissance et focalisation réunies), la croûte de particules peut subir des contraintes tellement intenses qu'elles peuvent entraîner la brisure de la croûte comme l'indique la figure 7.9. Au moment de la brisure du film, une légère détonation peut même être entendue<sup>1</sup>. La l'analyse du spectre de cette détonation nous permettrait de déterminer indirectement le volume de la cavité. Malheureusement, cette étude n'a pas été réalisée faute de temps.

1. un très léger "tic"



**Figure 7.9** – Séquence d’images montrant un flambage tellement intense que le film se brise. Le délai entre deux images est de 0.4 s. Toutes les barres d’échelles : 500  $\mu\text{m}$ . La goutte est étudiée dans les conditions :  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 40\%$ ,  $P_{in} = 356 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 110 \mu\text{m}$  et contenant une fraction  $C = 40 \text{ \%wt}$  en Ludox TM-50.

### La question de la rhéologie et de la déformation d’interface

Un phénomène supplémentaire a été observé lors de cette thèse mais non exploité est l’effet de déformation d’interfaces [340]. Un exemple est présenté sur la figure 7.10 pour des gouttes de mélange binaire Eau-Ethanol. En effet, la présence du chauffage laser permet d’engendrer des écoulements et donc des contraintes hydrodynamiques sur l’interface de la goutte et peut déformer de manière impressionnante des interfaces lorsque ces contraintes sont combinées avec la pression de radiation [239, 240, 341–343]. L’amplitude de cette déformation dépend fortement de celle des écoulements. La détection et la caractérisation de cette déformation (forme et dynamique), par méthode interférométrique par exemple [241] permettrait de mesurer la tension de surface et la viscosité du système. Une caractérisation temporelle permettrait de comprendre l’évolution des propriétés rhéologiques de la suspension du début de l’évaporation jusqu’au dépôt final. Cette caractérisation sera essentielle pour affiner les futurs modèles théoriques.



**Figure 7.10** – Séquence d’images (barres d’échelle : 500  $\mu\text{m}$ ) d’évaporation des gouttes binaires Eau-Ethanol de la figure 5.22 mais observées de côté.

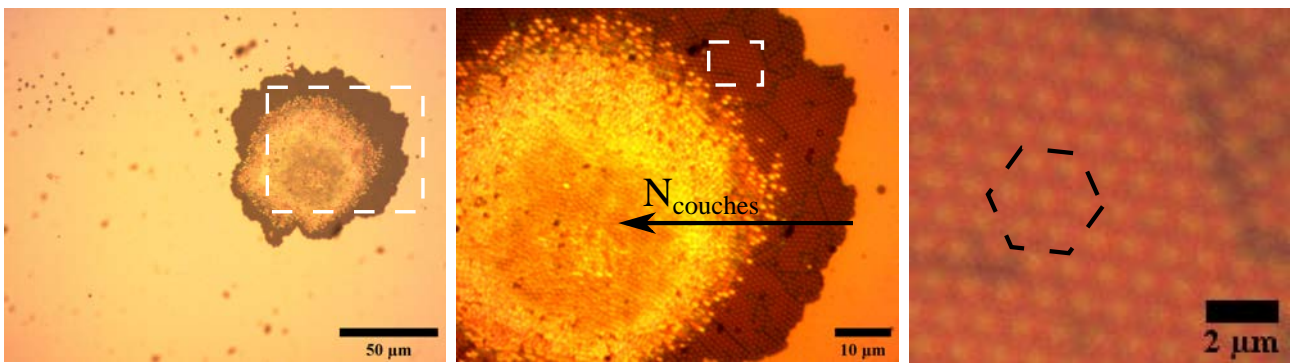
### La question du contrôle de l’humidité et de la puissance laser

Nous avons suggéré dans le chapitre 5 qu’une des raisons qui fait que le dépôt de particules soit dispersé provient du fait que l’évaporation éclate la distribution de particules aux derniers instants par effet tâche de café et récession de la ligne de contact. Un contrôle dynamique de l’humidité en l’augmentant progressivement au cours du temps permettrait de ralentir l’évaporation finale et de réduire l’effet sus-mentionné. Un dispositif proposé par F. Boulogne [344] et développé lors d’un projet de stage [345] au cours de cette thèse, permettant le contrôle de l’humidité dans un environnement fermé a été construit en ce sens mais encore non exploité dans cette thèse. Dans la même optique, un contrôle dynamique de la puissance laser permettrait d’aider le précédent dispositif à pallier le problème de la dispersion des dépôts. En effet, l’aug-

mentation de la puissance laser permettrait d'augmenter l'intensité des écoulements Marangoni qui diminue au cours du temps.

### La structure microscopique des dépôts

Un problème qui n'a pas été étudié dans cette thèse est l'agencement microscopique des particules. Cet aspect est très important pour pouvoir revêtir des surfaces avec des propriétés voulues. Un exemple d'échantillon observé sur un microscope à réflexion est proposé sur la figure 7.11 et obtenu dans le cadre d'un stage [346]. Nous voyons qu'un dépôt en forme de "montagne" est obtenu, où le nombre de couches augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre. Il semblerait que la maille d'une couche soit hexagonale assez régulièrement. Une caractérisation plus fine de l'épaisseur du dépôt mériterait d'être effectuée.



**Figure 7.11** – Séquence d'images montrant un zoom (rectangles en pointillés blancs) sur le dépôt de particules dans des conditions :  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 52\%$ ,  $P_{in} = 80 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 60 \mu\text{m}$  et contenant des billes fluorescentes de taille  $D = 1 \mu\text{m}$  et en fraction initiale  $C_\phi = 0.016 \text{ \%wt}$ .

### Et les films ?

Toutes ces idées d'améliorations nous amèneraient vers le dépôt de particules réalisé avec des films qui s'évaporent. Une écriture dynamique avec un laser et une fine couche d'épaisseur contrôlée permettrait d'obtenir des dépôts de formes choisies comme ce qu'il se fait par impression (*c.f.* chapitre 1). Un dispositif de "raclette" présenté dans [347, 348] permettrait ainsi de réaliser ce film de manière dynamique.

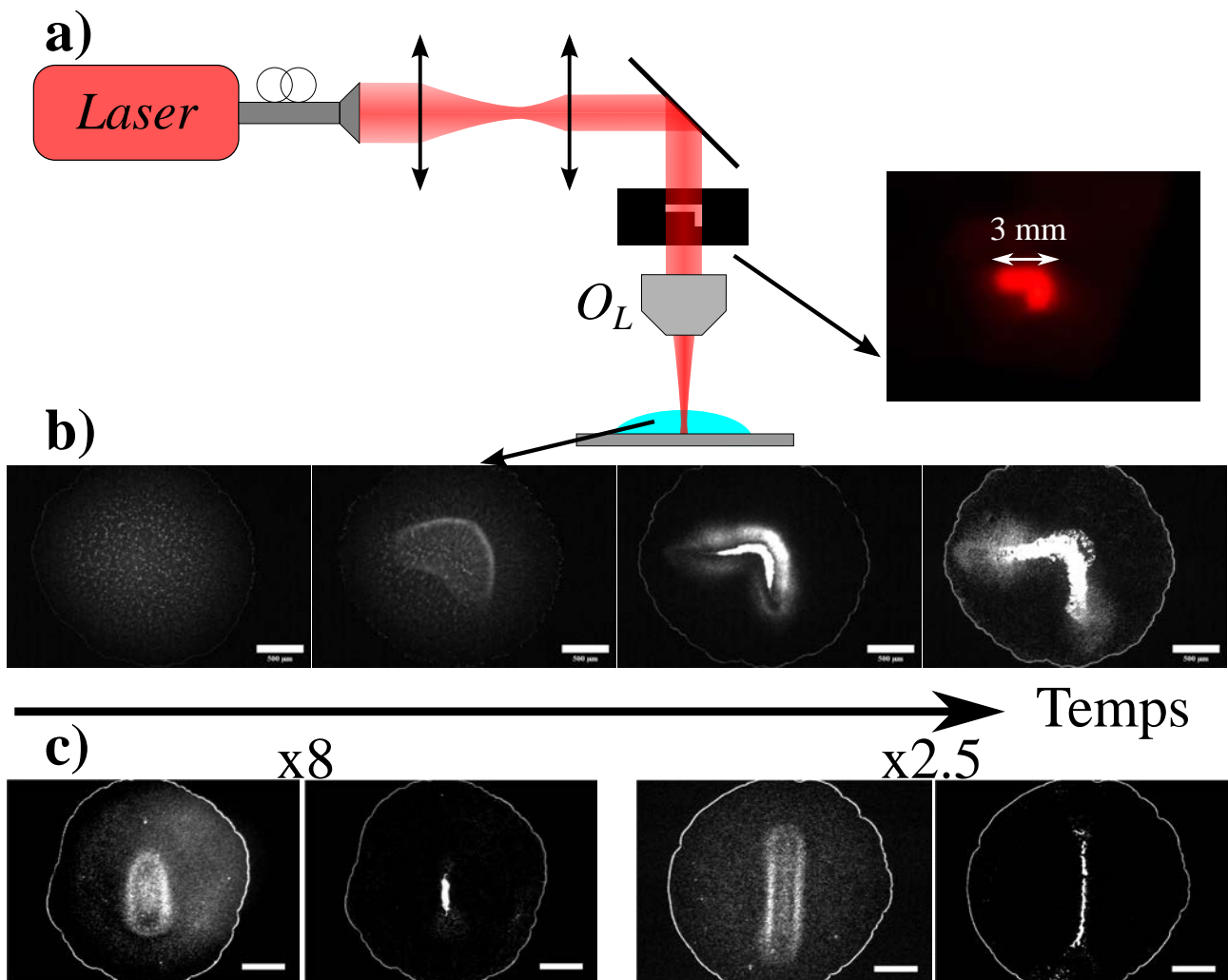
### Contrôle du substrat

A l'heure actuelle, nous n'avons pas étudié l'effet du substrat (notamment de sa structure) sur les dépôts de particules [236, 348]. Un projet de collaboration avec l'institut Pprime (Poitiers) a été commencé afin d'étudier l'effet de nanoparticules d'alumine organisées en lignes sur la mouillabilité de nos gouttes et les dépôts correspondants. Une problématique intéressante et actuelle concerne l'arrangement et la réalisation de surface virucides<sup>2</sup>) au coronavirus [349].

2. Une allocation a d'ailleurs été attribuée pour comprendre le transport du virus au travers des gouttes de fluides respiratoires. ANR Eva-Covid : Evaporation of virus-loaded respiratory fluid droplets : Impact of their environment, generation and composition. Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, Département Génie des Interfaces et Milieux Divisés. Projet porté par K.Roger.

## B. Vers l'utilisation de masques pour structurer l'illumination

Enfin et pour commencer à appréhender la structuration dynamique du dépôt, nous avons débuté le projet d'utiliser des masques pour structurer le faisceau laser. Un schéma simplifié du montage est illustré sur la figure 7.12-a. Une plaque métallique percée (taille typique de l'ordre de 3 mm) est placée sur le chemin du faisceau collimaté. Le trou (ou la lettre) devient alors un objet qui est imagé dans la goutte grâce à l'objectif  $O_L$  de focalisation du laser. Un exemple de résultat obtenu est présenté sur la figure 7.12-b. Ici, un "L" est imagé dans la goutte et des écoulements prenant la même forme du "L" apparaissent. A la fin, un dépôt en forme de "L" est obtenu. Ce résultat ouvre alors la possibilité d'obtenir des dépôts de formes voulues. La forme est modulable avec le masque, tandis que la taille du dépôt est modulable avec l'objectif de focalisation comme le montre la figure 7.12-c.

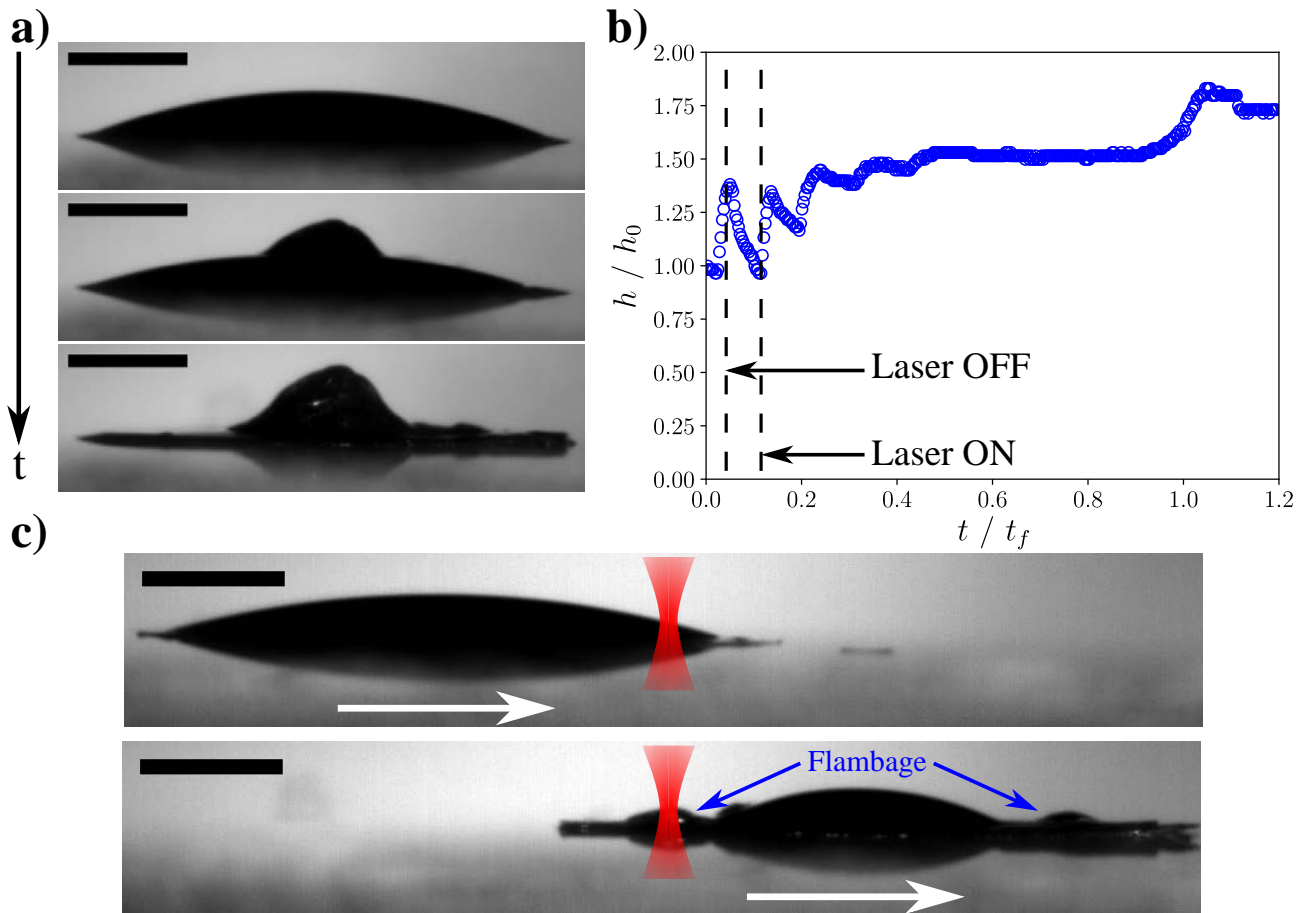


**Figure 7.12** – **a)** Schéma du principe des masques : une plaque percée (taille typique :  $\sim 3$  mm) est éclairée et forme un objet qui est imagé dans la goutte. **b)** Séquence d'images montrant l'évolution de la forme des écoulements en "L" au cours de l'évaporation. Les conditions initiales sont :  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ,  $C = 0.5$  CMC en Triton X-100 et  $RH \approx 85\%$ . **c)** Deux exemples obtenus avec un masque en forme de fente : comparaison entre deux objectifs de focalisation. Toutes les barres d'échelles valent  $500 \mu\text{m}$ .

A l'avenir, un dispositif de Modulateur Spatial de Lumière pourra être utilisé pour modifier

la forme du faisceau de manière dynamique [350–362].

Un équivalent de masque a été testé pour obtenir des dépôts 3D avec des solutions concentrées. Le principe consiste à allumer et éteindre le laser de manière répétitive puis de déplacer le substrat par rapport au laser. Le choix du temps d'activation du laser est compliqué à définir puisque nous avons vu que les écoulements permettent de modifier l'instabilité de flambage. Un exemple d'une dynamique obtenue, sans déplacement du substrat, est présenté sur les figures 7.13-a-b. Le flambage apparaît avec l'allumage du laser puis rétrécit après l'arrêt du laser. Une répétition du processus permet de le faire grossir.



**Figure 7.13** – *a) et b) Étude de l'influence d'un chauffage discontinu sur une goutte dans les conditions :  $V = 0.5 \mu\text{L}$ ,  $RH = 47\%$ ,  $P_{in} = 241 \text{ mW}$ ,  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et contenant du Ludox TM-50 en fraction  $C = 40 \text{ \%wt}$ . c) Influence du déplacement du substrat par rapport au laser au cours de l'évaporation.*

Le même principe a été testé lorsque le substrat se déplace et en allumant le laser uniquement sur deux positions aux bords des gouttes. Le résultat est présenté sur la figure 7.13-c. Nous avons alors réussi à générer deux flambages donnant deux dômes assez petits aux bords de la goutte.

Ainsi, nous avons montré des premiers résultats sur la structuration de dépôts contrôlé de particules. Le contrôle précis des écoulements induits par le chauffage laser reste à étudier et une question fondamentale qui apparaît concerne la distance minimale que nous pouvons

mettre entre deux points chauffants sans que les dépôts (ou les instabilités de flambage) ne se chevauchent. Cela constituerait une analogie au critère de Rayleigh en optique ondulatoire.

Malgré le travail fourni lors de ce projet de recherche, il reste de nombreux développements théoriques et expérimentaux à réaliser, autant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, compte tenu de la richesse des phénomènes impliqués. J'espère donc que cette thèse aura permis de mieux comprendre la physique de ces systèmes.



# Bibliographie

- [1] R Vuilleumier, V Ego, L Neltner, and AM Cazabat. Tears of wine : the stationary state. *Langmuir*, 11(10) :4117–4121, 1995.
- [2] JB Fournier and AM Cazabat. Tears of wine. *EPL (Europhysics Letters)*, 20(6) :517, 1992.
- [3] Raphael Saiseau. *Thermo-Hydrodynamique dans les systèmes critiques : instabilités, relaxation et évaporation*. PhD thesis, Bordeaux, 2020.
- [4] Pierre-Gilles De Gennes and Françoise Brochard-Wyart. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2015.
- [5] Etienne Guyon, Jean-Pierre Hulin, Luc Petit, and Pierre Gilles de Gennes. *Hydrodynamique physique*. EDP sciences Les Ulis, 2001.
- [6] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greb Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, 1997.
- [7] Robert D Deegan. Pattern formation in drying drops. *Physical review E*, 61(1) :475, 2000.
- [8] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, Todd F Dupont, Greg Huber, Sidney R Nagel, and Thomas A Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical review E*, 62(1) :756, 2000.
- [9] Hua Hu and Ronald G Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6) :1334–1344, 2002.
- [10] Hua Hu and Ronald G Larson. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21(9) :3963–3971, 2005.
- [11] Alexandros Askounis, Daniel Orejon, Vasileios Koutsos, Khellil Sefiane, and Martin ER Shanahan. Nanoparticle deposits near the contact line of pinned volatile droplets : size and shape revealed by atomic force microscopy. *Soft Matter*, 7(9) :4152–4155, 2011.
- [12] Guillaume Berteloot, C-T Pham, A Daerr, François Lequeux, and Laurent Limat. Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(1) :14003, 2008.
- [13] Mengmeng Wu, Xingkun Man, and Masao Doi. Multi-ring deposition pattern of drying droplets. *Langmuir*, 34(32) :9572–9578, 2018.
- [14] Patrice Bacchin, David Brutin, Anne Davaille, Erika Di Giuseppe, Xiao Dong Chen, Ioannis Gergianakis, Frédérique Giorgiutti-Dauphiné, Lucas Goehring, Yannick Hallez, Rodolphe Heyd, et al. Drying colloidal systems : Laboratory models for a wide range of applications. *The European Physical Journal E*, 41(8) :94, 2018.

- 
- [15] HB Eral, JM Oh, et al. Contact angle hysteresis : a review of fundamentals and applications. *Colloid and polymer science*, 291(2) :247–260, 2013.
- [16] D Brutin and V Starov. Recent advances in droplet wetting and evaporation. *Chemical Society Reviews*, 47(2) :558–585, 2018.
- [17] F Giorgiutti-Dauphiné and L Pauchard. Drying drops. *The European Physical Journal E*, 41(3) :32, 2018.
- [18] Dileep Mampallil and Huseyin Burak Eral. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in colloid and interface science*, 252 :38–54, 2018.
- [19] Wei Han and Zhiqun Lin. Learning from “coffee rings” : Ordered structures enabled by controlled evaporative self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(7) :1534–1546, 2012.
- [20] Minxuan Kuang, Libin Wang, and Yanlin Song. Controllable printing droplets for high-resolution patterns. *Advanced materials*, 26(40) :6950–6958, 2014.
- [21] Valeria Lotito and Tomaso Zambelli. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers : A guide for nanotechnologists. *Advances in colloid and interface science*, 246 :217–274, 2017.
- [22] Ronald G Larson. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE Journal*, 60(5) :1538–1571, 2014.
- [23] Y Masuda, T Koumura, T Okawa, and K Koumoto. Micropatterning of ni particles on a batio3 green sheet using a self-assembled monolayer. *Journal of colloid and interface science*, 263(1) :190–195, 2003.
- [24] KS Park, JT Son, HT Chung, SJ Kim, CH Lee, KT Kang, and Ho Gi Kim. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of lifepo4. *Solid State Communications*, 129(5) :311–314, 2004.
- [25] Álvaro G Marín, Hanneke Gelderblom, Detlef Lohse, and Jacco H Snoeijer. Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. *Physical review letters*, 107(8) :085502, 2011.
- [26] Tanyakorn Muangnapoh, Alexander L Weldon, and James F Gilchrist. Enhanced colloidal monolayer assembly via vibration-assisted convective deposition. *Applied Physics Letters*, 103(18) :181603, 2013.
- [27] Lucas Goehring, William J Clegg, and Alexander F Routh. Solidification and ordering during directional drying of a colloidal dispersion. *Langmuir*, 26(12) :9269–9275, 2010.
- [28] David J Norris, Erin G Arlinghaus, Linli Meng, Ruth Heiny, and LE Scriven. Opaline photonic crystals : how does self-assembly work? *Advanced Materials*, 16(16) :1393–1399, 2004.
- [29] Hwapyeong Jeong, Joël van Tiem, Yogesh B Gianchandani, and Jaesung Park. Nanoparticle separation using marangoni flow in evaporating droplets. In *Solid-state sensors, actuators and microsystems workshop Hilton Head Island, South Carolina*, 2014.
- [30] Tak-Sing Wong, Ting-Hsuan Chen, Xiaoying Shen, and Chih-Ming Ho. Nanochromatography driven by the coffee ring effect. *Analytical chemistry*, 83(6) :1871–1873, 2011.
-

- [31] Ivan U Vakarelski, Derek YC Chan, Takashi Nonoguchi, Hiroyuki Shinto, and Ko Higashitani. Assembly of gold nanoparticles into microwire networks induced by drying liquid bridges. *Physical review letters*, 102(5) :058303, 2009.
- [32] Verónica Salgueiriño-Maceira, Frank Caruso, and Luis M Liz-Marzán. Coated colloids with tailored optical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(40) :10990–10994, 2003.
- [33] Janne-Mieke Meijer, Fabian Hagemans, Laura Rossi, Dmytro V Byelov, Sonja IR Castillo, Anatoly Snigirev, Irina Snigireva, Albert P Philipse, and Andrei V Petukhov. Self-assembly of colloidal cubes via vertical deposition. *Langmuir*, 28(20) :7631–7638, 2012.
- [34] Yurii A Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C Sturm, and David J Norris. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414(6861) :289–293, 2001.
- [35] B Fleury, G Dantelle, S Darbe, JP Boilot, and T Gacoin. Transparent coatings made from spray deposited colloidal suspensions. *Langmuir*, 28(20) :7639–7645, 2012.
- [36] Michael Layani, Michael Gruchko, Oded Milo, Isaac Balberg, Doron Azulay, and Shlomo Magdassi. Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature. *ACS nano*, 3(11) :3537–3542, 2009.
- [37] Claudia N Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A Choulis, and Christoph J Brabec. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano letters*, 8(9) :2806–2813, 2008.
- [38] Guang Chu and Eyal Zussman. From chaos to order : evaporative assembly and collective behavior in drying liquid crystal droplets. *The journal of physical chemistry letters*, 9(16) :4795–4801, 2018.
- [39] Junhu Zhang, Zhiqiang Sun, and Bai Yang. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(2) :103–114, 2009.
- [40] Jiazhen Sun, Bin Bao, Min He, Haihua Zhou, and Yanlin Song. Recent advances in controlling the depositing morphologies of inkjet droplets. *ACS applied materials & interfaces*, 7(51) :28086–28099, 2015.
- [41] Siyuan Ma, Liang Liu, Vadim Bromberg, and Timothy J Singler. Fabrication of highly electrically conducting fine patterns via substrate-independent inkjet printing of mussel-inspired organic nano-material. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(20) :3885–3889, 2014.
- [42] Jungho Park, Jooho Moon, Hyunjung Shin, Dake Wang, and Minseo Park. Direct-write fabrication of colloidal photonic crystal microarrays by ink-jet printing. *Journal of colloid and interface science*, 298(2) :713–719, 2006.
- [43] Jungho Park and Jooho Moon. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22(8) :3506–3513, 2006.
- [44] Vadim Bromberg, Siyuan Ma, and Timothy J Singler. High-resolution inkjet printing of electrically conducting lines of silver nanoparticles by edge-enhanced twin-line deposition. *Applied Physics Letters*, 102(21) :214101, 2013.
- [45] Zhiliang Zhang, Xingye Zhang, Zhiqing Xin, Mengmeng Deng, Yongqiang Wen, and Yanlin Song. Controlled inkjetting of a conductive pattern of silver nanoparticles based on the coffee-ring effect. *Advanced Materials*, 25(46) :6714–6718, 2013.

- 
- [46] Zhiliang Zhang and Weiyue Zhu. Controllable fabrication of a flexible transparent metallic grid conductor based on the coffee ring effect. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(45) :9587–9591, 2014.
- [47] Nghia Trong Dinh, Enrico Sowade, Thomas Blaudeck, Sascha Hermann, Raul D Rodriguez, Dietrich RT Zahn, Stefan E Schulz, Reinhard R Baumann, and Olfa Kanoun. High-resolution inkjet printing of conductive carbon nanotube twin lines utilizing evaporation-driven self-assembly. *Carbon*, 96 :382–393, 2016.
- [48] Seungjun Chung, Muhammed Ahsan Ul Karim, Matthew Spencer, Hyuk-Jun Kwon, Costas P Grigoropoulos, Elad Alon, and Vivek Subramanian. Exploitation of the coffee-ring effect to realize mechanically enhanced inkjet-printed microelectromechanical relays with u-bar-shaped cantilevers. *Applied Physics Letters*, 105(26) :261901, 2014.
- [49] Penghui Li, Yong Li, Zhang-Kai Zhou, Siying Tang, Xue-Feng Yu, Shu Xiao, Zhongzhen Wu, Quanlan Xiao, Yuetao Zhao, Huaiyu Wang, et al. Evaporative self-assembly of gold nanorods into macroscopic 3d plasmonic superlattice arrays. *Advanced Materials*, 28(13) :2511–2517, 2016.
- [50] Takeo Kawase, Henning Sirringhaus, Richard H Friend, and Tatsuya Shimoda. Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits. *Advanced Materials*, 13(21) :1601–1605, 2001.
- [51] Yuzhi Li, Linfeng Lan, Peng Xiao, Sheng Sun, Zhenguo Lin, Wei Song, Erlong Song, Peixiong Gao, Weijing Wu, and Junbiao Peng. Coffee-ring defined short channels for inkjet-printed metal oxide thin-film transistors. *ACS applied materials & interfaces*, 8(30) :19643–19648, 2016.
- [52] Sachin Khapli, Ina Rianasari, Thomas Blanton, James Weston, Rachael Gilardetti, Rodrigo Neiva, Nick Tovar, Paulo G Coelho, and Ramesh Jagannathan. Fabrication of hierarchically porous materials and nanowires through coffee ring effect. *ACS applied materials & interfaces*, 6(23) :20643–20653, 2014.
- [53] Dan Soltman and Vivek Subramanian. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, 24(5) :2224–2231, 2008.
- [54] Wouter Sempels, Raf De Dier, Hideaki Mizuno, Johan Hofkens, and Jan Vermant. Auto-production of biosurfactants reverses the coffee ring effect in a bacterial system. *Nature communications*, 4(1) :1–8, 2013.
- [55] Ruth Hernandez-Perez, Z Hugh Fan, and Jose L Garcia-Cordero. Evaporation-driven bioassays in suspended droplets. *Analytical chemistry*, 88(14) :7312–7317, 2016.
- [56] Stephanie Devineau, Manos Anyfantakis, Laurent Marichal, Laurent Kiger, Mathieu Morel, Sergii Rudiuk, and Damien Baigl. Protein adsorption and reorganization on nanoparticles probed by the coffee-ring effect : application to single point mutation detection. *Journal of the American Chemical Society*, 138(36) :11623–11632, 2016.
- [57] David Brutin, Benjamin Sobac, Boris Loquet, and José Sampol. Pattern formation in drying drops of blood. *Journal of fluid mechanics*, 667 :85–95, 2011.
- [58] Dongmao Zhang, Yong Xie, Melissa F Mrozek, Corasi Ortiz, V Jo Davisson, and Dor Ben-Amotz. Raman detection of proteomic analytes. *Analytical chemistry*, 75(21) :5703–5709, 2003.
-

- [59] Ying Liu, Cheng Zhi Huang, and Yuan Fang Li. Fluorescence assay based on preconcentration by a self-ordered ring using berberine as a model analyte. *Analytical chemistry*, 74(21) :5564–5568, 2002.
- [60] Ying Liu, YF Li, and CZ Huang. Fluorimetric determination of fluorescein at the femtomole level with a self-ordered ring of a sessile droplet on glass slide support. *Journal of Analytical Chemistry*, 61(7) :647–653, 2006.
- [61] Corasi Ortiz, Dongmao Zhang, Yong Xie, Alexander E Ribbe, and Dor Ben-Amotz. Validation of the drop coating deposition raman method for protein analysis. *Analytical biochemistry*, 353(2) :157–166, 2006.
- [62] Weiping Zhou, Anming Hu, Shi Bai, Ying Ma, and Quanshuang Su. Surface-enhanced raman spectra of medicines with large-scale self-assembled silver nanoparticle films based on the modified coffee ring effect. *Nanoscale research letters*, 9(1) :87, 2014.
- [63] H Leonard Bolen. The blood pattern as a clue to the diagnosis of malignant disease. *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 27(12) :1522–1536, 1942.
- [64] Christopher P Gulka, Joshua D Swartz, Joshua R Trantum, Keersten M Davis, Corey M Peak, Alexander J Denton, Frederick R Haselton, and David W Wright. Coffee rings as low-resource diagnostics : detection of the malaria biomarker plasmodium falciparum histidine-rich protein-ii using a surface-coupled ring of ni (ii) nta gold-plated polystyrene particles. *ACS applied materials & interfaces*, 6(9) :6257–6263, 2014.
- [65] Joshua R Trantum, David W Wright, and Frederick R Haselton. Biomarker-mediated disruption of coffee-ring formation as a low resource diagnostic indicator. *Langmuir*, 28(4) :2187–2193, 2012.
- [66] Jessica T Wen, Chih-Ming Ho, and Peter B Lillehoj. Coffee ring aptasensor for rapid protein detection. *Langmuir*, 29(26) :8440–8446, 2013.
- [67] Khellil Sefiane. On the formation of regular patterns from drying droplets and their potential use for bio-medical applications. *Journal of Bionic Engineering*, 7(4) :S82–S93, 2010.
- [68] Joshua R Trantum, Mark L Baglia, Zachary E Eagleton, Raymond L Mernaugh, and Frederick R Haselton. Biosensor design based on marangoni flow in an evaporating drop. *Lab on a Chip*, 14(2) :315–324, 2014.
- [69] Junping Jing, Jason Reed, John Huang, Xinghua Hu, Virginia Clarke, Joanne Edington, Dan Housman, Thomas S Anantharaman, Edward J Huff, Bud Mishra, et al. Automated high resolution optical mapping using arrayed, fluid-fixed dna molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(14) :8046–8051, 1998.
- [70] Vincent Dugas, Jérôme Broutin, and Eliane Souteyrand. Droplet evaporation study applied to dna chip manufacturing. *Langmuir*, 21(20) :9130–9136, 2005.
- [71] Jung Ah Lim, Wi Hyoung Lee, Hwa Sung Lee, Ji Hwang Lee, Yeong Don Park, and Kilwon Cho. Self-organization of ink-jet-printed triisopropylsilylethynyl pentacene via evaporation-induced flows in a drying droplet. *Advanced functional materials*, 18(2) :229–234, 2008.
- [72] Dongjo Kim, Sunho Jeong, Bong Kyun Park, and Jooho Moon. Direct writing of silver conductive patterns : Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions. *Applied physics letters*, 89(26) :264101, 2006.

- 
- [73] Andrew Dunn, Thomas J Wasley, Ji Li, Robert W Kay, Jonathan Stringer, Patrick J Smith, Emre Esenturk, Colm Connaughton, Jonathan D Shephard, et al. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Applied Surface Science*, 365 :153–159, 2016.
- [74] Alvaro G Marin, Arturo Susarrey-Arce, Hanneke Gelderblom, Arie van Houselt, Leon Lefferts, Han Gardeniers, Detlef Lohse, and Jacco Snoeijer. Building micro-soccer-balls with evaporating colloidal fakir drops. *arXiv preprint arXiv :1203.4361*, 2012.
- [75] Hwa-Young Ko, Jungho Park, Hyunjung Shin, and Jooho Moon. Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet. *Chemistry of materials*, 16(22) :4212–4215, 2004.
- [76] Adam D Eales and Alexander F Routh. Elimination of coffee-ring formation by humidity cycling : a numerical study. *Langmuir*, 32(2) :505–511, 2016.
- [77] Fengqiu Fan and Kathleen J Stebe. Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity. *Langmuir*, 20(8) :3062–3067, 2004.
- [78] Peter J Yunker, Tim Still, Matthew A Lohr, and AG Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, 476(7360) :308, 2011.
- [79] Chan Hee Chon, Sokwon Paik, Joseph B Tipton, and Kenneth D Kihm. Effect of nanoparticle sizes and number densities on the evaporation and dryout characteristics for strongly pinned nanofluid droplets. *Langmuir*, 23(6) :2953–2960, 2007.
- [80] Yao Tang, Wei He, Shouxu Wang, Zihua Tao, and Lijuan Cheng. The superiority of silver nanoellipsoids synthesized via a new approach in suppressing the coffee-ring effect during drying and film formation processes. *Nanotechnology*, 25(12) :125602, 2014.
- [81] Venkateshwar Rao Dugyala and Madivala G Basavaraj. Evaporation of sessile drops containing colloidal rods : coffee-ring and order–disorder transition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(9) :3860–3867, 2015.
- [82] Venkateshwar Rao Dugyala and Madivala G Basavaraj. Control over coffee-ring formation in evaporating liquid drops containing ellipsoids. *Langmuir*, 30(29) :8680–8686, 2014.
- [83] Rajneesh Bhardwaj, Xiaohua Fang, Ponisseril Somasundaran, and Daniel Attinger. Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets : role of dlvo interactions and proposition of a phase diagram. *Langmuir*, 26(11) :7833–7842, 2010.
- [84] Manos Anyfantakis, Zheng Geng, Mathieu Morel, Sergii Rudiuk, and Damien Baigl. Modulation of the coffee-ring effect in particle/surfactant mixtures : the importance of particle–interface interactions. *Langmuir*, 31(14) :4113–4120, 2015.
- [85] Terry P Bigioni, Xiao-Min Lin, Toan T Nguyen, Eric I Corwin, Thomas A Witten, and Heinrich M Jaeger. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nature materials*, 5(4) :265, 2006.
- [86] Manos Anyfantakis and Damien Baigl. Manipulating the coffee-ring effect : interactions at work. *ChemPhysChem*, 16(13) :2726–2734, 2015.
- [87] A Crivoi and Fei Duan. Elimination of the coffee-ring effect by promoting particle adsorption and long-range interaction. *Langmuir*, 29(39) :12067–12074, 2013.
- [88] Manos Anyfantakis and Damien Baigl. Dynamic photocontrol of the coffee-ring effect with optically tunable particle stickiness. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(51) :14077–14081, 2014.
-

- [89] H Burak Eral, D Mampallil Augustine, Michael HG Duits, and Frieder Mugele. Suppressing the coffee stain effect : how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting. *Soft Matter*, 7(10) :4954–4958, 2011.
- [90] Dileep Mampallil, Julien Reboud, Rab Wilson, Douglas Wylie, David R Klug, and Jonathan M Cooper. Acoustic suppression of the coffee-ring effect. *Soft matter*, 11(36) :7207–7213, 2015.
- [91] Liying Cui, Junhu Zhang, Xuemin Zhang, Long Huang, Zhanhua Wang, Yunfeng Li, Hainan Gao, Shoujun Zhu, Tieqiang Wang, and Bai Yang. Suppression of the coffee ring effect by hydrosoluble polymer additives. *ACS applied materials & interfaces*, 4(5) :2775–2780, 2012.
- [92] Emma L Talbot, Lisong Yang, Arganthea Berson, and Colin D Bain. Control of the particle distribution in inkjet printing through an evaporation-driven sol–gel transition. *ACS applied materials & interfaces*, 6(12) :9572–9583, 2014.
- [93] Emma L Talbot, Huai N Yow, Lisong Yang, Arganthea Berson, Simon R Biggs, and Colin D Bain. Printing small dots from large drops. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(6) :3782–3790, 2015.
- [94] Andreas Friederich, Joachim R Binder, and W Bauer. Rheological control of the coffee stain effect for inkjet printing of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(7) :2093–2099, 2013.
- [95] Berend-Jan de Gans and Ulrich S Schubert. Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir*, 20(18) :7789–7793, 2004.
- [96] Antje MJ Van den Berg, Antonius WM de Laat, Patrick J Smith, Jolke Perelaer, and Ulrich S Schubert. Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer. *Journal of Materials Chemistry*, 17(7) :677–683, 2007.
- [97] Changdeok Seo, Daeho Jang, Jongjin Chae, and Sehyun Shin. Altering the coffee-ring effect by adding a surfactant-like viscous polymer solution. *Scientific reports*, 7(1) :500, 2017.
- [98] C Poulard and P Damman. Control of spreading and drying of a polymer solution from marangoni flows. *EPL (Europhysics Letters)*, 80(6) :64001, 2007.
- [99] Cécile Monteux, Y Elmaalem, Tetsuharu Narita, and François Lequeux. Advancing-drying droplets of polymer solutions : Local increase of the viscosity at the contact line. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(3) :34005, 2008.
- [100] N Bassou and Yahya Rharbi. Role of benard- marangoni instabilities during solvent evaporation in polymer surface corrugations. *Langmuir*, 25(1) :624–632, 2008.
- [101] D Mampallil, HB Eral, D Van Den Ende, and F Mugele. Control of evaporating complex fluids through electrowetting. *Soft Matter*, 8(41) :10614–10617, 2012.
- [102] Jun Zhang, Matthew K Borg, Konstantinos Ritos, and Jason M Reese. Electrowetting controls the deposit patterns of evaporated salt water nanodroplets. *Langmuir*, 32(6) :1542–1549, 2016.
- [103] F Li and F Mugele. How to make sticky surfaces slippery : Contact angle hysteresis in electrowetting with alternating voltage. *Applied Physics Letters*, 92(24) :244108, 2008.

- 
- [104] Sung Jae Kim, Kwan Hyoung Kang, Jeong-Gun Lee, In Seok Kang, and Byung Jun Yoon. Control of particle-deposition pattern in a sessile droplet by using radial electroosmotic flow. *Analytical chemistry*, 78(14) :5192–5197, 2006.
- [105] Jinhua Mu, Peng Lin, and Qiangfei Xia. Concentric rings of polystyrene and titanium dioxide nanoparticles patterned by alternating current signal guided coffee ring effect. *Applied Physics Letters*, 104(26) :261601, 2014.
- [106] Sameer Mhatre, Anna Zigelman, Ludmila Abezgauz, and Ofer Manor. Influence of a propagating megahertz surface acoustic wave on the pattern deposition of solute mass off an evaporating solution. *Langmuir*, 32(37) :9611–9618, 2016.
- [107] Van Nguyen Truskett and Kathleen J Stebe. Influence of surfactants on an evaporating drop : fluorescence images and particle deposition patterns. *Langmuir*, 19(20) :8271–8279, 2003.
- [108] H Yildirim Erbil. Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions. *Advances in colloid and interface science*, 222 :275–290, 2015.
- [109] Van X Nguyen and Kathleen J Stebe. Patterning of small particles by a surfactant-enhanced marangoni-bénard instability. *Physical Review Letters*, 88(16) :164501, 2002.
- [110] Tim Still, Peter J Yunker, and Arjun G Yodh. Surfactant-induced marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops. *Langmuir*, 28(11) :4984–4988, 2012.
- [111] Hyoungsoo Kim, François Boulogne, Eujin Um, Ian Jacobi, Ernie Button, and Howard A Stone. Controlled uniform coating from the interplay of marangoni flows and surface-adsorbed macromolecules. *Physical review letters*, 116(12) :124501, 2016.
- [112] Yangjun Cai and Bi-min Zhang Newby. Marangoni flow-induced self-assembly of hexagonal and stripelike nanoparticle patterns. *Journal of the American Chemical Society*, 130(19) :6076–6077, 2008.
- [113] Robert Malinowski, Giovanni Volpe, Ivan P Parkin, and Giorgio Volpe. Dynamic control of particle deposition in evaporating droplets by an external point source of vapor. *The journal of physical chemistry letters*, 9(3) :659–664, 2018.
- [114] Mainak Majumder, Clint S Rendall, J Alexander Eukel, James YL Wang, Natnael Behabtu, Cary L Pint, Tzu-Yu Liu, Alvin W Orbaek, Francesca Mirri, Jaewook Nam, et al. Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional marangoni-flow-assisted drop-drying. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(22) :6536–6542, 2012.
- [115] M Arangalage, X Li, F Lequeux, and L Talini. Dual marangoni effects and detection of traces of surfactants. *Soft matter*, 14(17) :3378–3386, 2018.
- [116] Subramanyan Namboodiri Varanakkottu, Manos Anyfantakis, Mathieu Morel, Sergii Rudiuk, and Damien Baigl. Light-directed particle patterning by evaporative optical marangoni assembly. *Nano letters*, 16(1) :644–650, 2015.
- [117] E Chevallier, A Mamane, Howard A Stone, C Tribet, F Lequeux, and C Monteux. Pumping-out photo-surfactants from an air–water interface using light. *Soft Matter*, 7(17) :7866–7874, 2011.
- [118] Nikita Kavokine, Manos Anyfantakis, Mathieu Morel, Sergii Rudiuk, Thomas Bickel, and Damien Baigl. Light-driven transport of a liquid marble with and against surface flows. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(37) :11183–11187, 2016.
-



- [119] Subramanyan Namboodiri Varanakkottu, Sajan Daniel George, Tobias Baier, Steffen Hardt, Martina Ewald, and Markus Biesalski. Particle manipulation based on optically controlled free surface hydrodynamics. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(28) :7291–7295, 2013.
- [120] Yutaku Kita, Alexandros Askounis, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Jungho Kim, and Khellil Sefiane. Induction of marangoni convection in pure water drops. *Applied Physics Letters*, 109(17) :171602, 2016.
- [121] Gui Lu, Yuan-Yuan Duan, Xiao-Dong Wang, and Duu-Jong Lee. Internal flow in evaporating droplet on heated solid surface. *International journal of heat and mass transfer*, 54(19-20) :4437–4447, 2011.
- [122] Yanshen Li, Cunjing Lv, Zhaohan Li, David Quéré, and Quanshui Zheng. From coffee rings to coffee eyes. *Soft matter*, 11(23) :4669–4673, 2015.
- [123] R Mollaret, K Sefiane, JRE Christy, and D Veyret. Experimental and numerical investigation of the evaporation into air of a drop on a heated surface. *Chemical Engineering Research and Design*, 82(4) :471–480, 2004.
- [124] VD Ta, RM Carter, E Esenturk, C Connaughton, TJ Wasley, J Li, RW Kay, Jonathan Stringer, PJ Smith, and JD Shephard. Dynamically controlled deposition of colloidal nanoparticle suspension in evaporating drops using laser radiation. *Soft matter*, 12(20) :4530–4536, 2016.
- [125] Jorge A Vieyra Salas, Jørgen M van der Veen, Jasper J Michels, and Anton A Darhuber. Active control of evaporative solution deposition by modulated infrared illumination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(22) :12038–12047, 2012.
- [126] Tony M Yen, Xin Fu, Tao Wei, Roshan U Nayak, Yuesong Shi, and Yu-Hwa Lo. Reversing coffee-ring effect by laser-induced differential evaporation. *Scientific reports*, 8(1) :3157, 2018.
- [127] Alope Kumar, Han-Sheng Chuang, and Steven T Wereley. Dynamic manipulation by light and electric fields : Micrometer particles to microliter droplets. *Langmuir*, 26(11) :7656–7660, 2010.
- [128] Stefan Duhr and Dieter Braun. Optothermal molecule trapping by opposing fluid flow with thermophoretic drift. *Physical review letters*, 97(3) :038103, 2006.
- [129] Nicolas Garnier, Roman O Grigoriev, and Michael F Schatz. Optical manipulation of microscale fluid flow. *Physical review letters*, 91(5) :054501, 2003.
- [130] Felix Winterer, Christoph M Maier, Carla Pernpeintner, and Theobald Lohmüller. Optofluidic transport and manipulation of plasmonic nanoparticles by thermocapillary convection. *Soft matter*, 14(4) :628–634, 2018.
- [131] Emir Vela, Moustapha Hafez, and Stéphane Régnier. Laser-induced thermocapillary convection for mesoscale manipulation. *International Journal of Optomechatronics*, 3(4) :289–302, 2009.
- [132] Matthieu Robert de Saint Vincent and Jean-Pierre Delville. Thermocapillary migration in small-scale temperature gradients : Application to optofluidic drop dispensing. *Physical Review E*, 85(2) :026310, 2012.

- 
- [133] Matthieu Robert de Saint Vincent and Jean-Pierre Delville. Microfluidic transport driven by opto-thermal effects, 2012.
- [134] Germán Da Costa, Juan Enrique Parra, and Felix Mosqueda. Laser-induced migration of oil particles suspended in a water matrix. *Applied optics*, 41(30) :6420–6430, 2002.
- [135] Sun Choi, Stefano Stassi, Albert P Pisano, and Tarek I Zohdi. Coffee-ring effect-based three dimensional patterning of micro/nanoparticle assembly with a single droplet. *Langmuir*, 26(14) :11690–11698, 2010.
- [136] Daniel J Harris, Hua Hu, Jacinta C Conrad, and Jennifer A Lewis. Patterning colloidal films via evaporative lithography. *Physical review letters*, 98(14) :148301, 2007.
- [137] Daniel J Harris and Jennifer A Lewis. Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films. *Langmuir*, 24(8) :3681–3685, 2008.
- [138] HMJM Wedershoven, KRM Deuss, C Fantin, JCH Zeegers, and AA Darhuber. Active control of evaporative solution deposition by means of modulated gas phase convection. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 117 :303–312, 2018.
- [139] Argyrios Georgiadis, Alexander F Routh, Martin W Murray, and Joseph L Keddie. Bespoke periodic topography in hard polymer films by infrared radiation-assisted evaporative lithography. *Soft Matter*, 7(23) :11098–11102, 2011.
- [140] Basudev Roy, Manish Arya, Preethi Thomas, Julius Konstantin Jürgschat, K Venkata Rao, Ayan Banerjee, Chilla Malla Reddy, and Soumyajit Roy. Self-assembly of mesoscopic materials to form controlled and continuous patterns by thermo-optically manipulated laser induced microbubbles. *Langmuir*, 29(47) :14733–14742, 2013.
- [141] Linhan Lin, Xiaolei Peng, Zhangming Mao, Wei Li, Maruthi N Yogeesh, Bharath Bangalore Rajeeva, Evan P Perillo, Andrew K Dunn, Deji Akinwande, and Yuebing Zheng. Bubble-pen lithography. *Nano letters*, 16(1) :701–708, 2015.
- [142] Manos Anyfantakis, Subramanyan Namboodiri Varanakkottu, Sergii Rudiuk, Mathieu Morel, and Damien Baigl. Evaporative optical marangoni assembly : tailoring the three-dimensional morphology of individual deposits of nanoparticles from sessile drops. *ACS applied materials & interfaces*, 9(42) :37435–37445, 2017.
- [143] T Karstens and KJ Kobs. Rhodamine b and rhodamine 101 as reference substances for fluorescence quantum yield measurements. *The journal of physical chemistry*, 84(14) :1871–1872, 1980.
- [144] David Ross, Michael Gaitan, and Laurie E Locascio. Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye. *Analytical chemistry*, 73(17) :4117–4123, 2001.
- [145] David Moreau, Claire Lefort, Ryan Burke, Philippe Leveque, and Rodney P O’Connor. Rhodamine b as an optical thermometer in cells focally exposed to infrared laser light or nanosecond pulsed electric fields. *Biomedical optics express*, 6(10) :4105–4117, 2015.
- [146] Kotaro Oyama, Mizuho Gotoh, Yuji Hosaka, Tomoko G Oyama, Aya Kubonoya, Yuma Suzuki, Tomomi Arai, Seiichi Tsukamoto, Yuki Kawamura, Hideki Itoh, et al. Single-cell temperature mapping with fluorescent thermometer nanosheets. *Journal of General Physiology*, 152(8), 2020.
-

- [147] I Urdaneta et al. Fluorescence quantum yield of rhodamine 101 in the presence of absorption saturation. *Applied Physics B*, 72(2) :207–213, 2001.
- [148] David Riviere. *Ecoulements thermogravitaires et thermocapillaires induits par chauffage laser dans des couches liquides*. PhD thesis, Bordeaux, 2016.
- [149] David Rivière, Bertrand Selva, Hamza Chraïbi, Ulysse Delabre, and Jean-Pierre Delville. Convection flows driven by laser heating of a liquid layer. *Physical Review E*, 93(2) :023112, 2016.
- [150] María Luisa Cordero, Emilie Verneuil, François Gallaire, and Charles N Baroud. Time-resolved temperature rise in a thin liquid film due to laser absorption. *Physical Review E*, 79(1) :011201, 2009.
- [151] Roberto Rusconi, Lucio Isa, and Roberto Piazza. Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions. *JOSA B*, 21(3) :605–616, 2004.
- [152] Dieter Braun and Albert Libchaber. Trapping of dna by thermophoretic depletion and convection. *Physical review letters*, 89(18) :188103, 2002.
- [153] Stefan Duhr and Dieter Braun. Thermophoretic depletion follows boltzmann distribution. *Physical review letters*, 96(16) :168301, 2006.
- [154] Christof B Mast and Dieter Braun. Thermal trap for dna replication. *Physical review letters*, 104(18) :188102, 2010.
- [155] Hong-Ren Jiang, Hirofumi Wada, Natsuhiko Yoshinaga, and Masaki Sano. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient. *Physical review letters*, 102(20) :208301, 2009.
- [156] Hong-Ren Jiang, Natsuhiko Yoshinaga, and Masaki Sano. Active motion of a janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam. *Physical review letters*, 105(26) :268302, 2010.
- [157] David Brutin, Benjamin Sobac, Fabrice Rigollet, and Christophe Le Niliot. Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface. *Experimental thermal and fluid science*, 35(3) :521–530, 2011.
- [158] Aditya Chandramohan, Justin A Weibel, and Suresh V Garimella. Spatiotemporal infrared measurement of interface temperatures during water droplet evaporation on a nonwetting substrate. *Applied Physics Letters*, 110(4) :041605, 2017.
- [159] Fabien Girard, Mickaël Antoni, and Khellil Sefiane. Infrared thermography investigation of an evaporating sessile water droplet on heated substrates. *Langmuir*, 26(7) :4576–4580, 2010.
- [160] Tae Hoon Kim, Eric Kommer, Serguei Dessiatoun, and Jungho Kim. Measurement of two-phase flow and heat transfer parameters using infrared thermometry. *International Journal of Multiphase Flow*, 40 :56–67, 2012.
- [161] Abhishek Saha, Saptarshi Basu, and Ranganathan Kumar. Particle image velocimetry and infrared thermography in a levitated droplet with nanosilica suspensions. *Experiments in fluids*, 52(3) :795–807, 2012.
- [162] G Derkachov, D Jakubczyk, M Wozniak, J Archer, and M Kolwas. High-precision temperature determination of evaporating light-absorbing and non-light-absorbing droplets. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(43) :12566–12574, 2014.

- 
- [163] Sam Dehaeck, Alexey Rednikov, and Pierre Colinet. Vapor-based interferometric measurement of local evaporation rate and interfacial temperature of evaporating droplets. *Langmuir*, 30(8) :2002–2008, 2014.
- [164] N Garnier and A Chiffaudel. Two dimensional hydrothermal waves in an extended cylindrical vessel. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 19(1) :87–95, 2001.
- [165] Florian Carle. *Flow motion in sessile droplets : evaporation and nanoparticles assembly*. PhD thesis, Aix-Marseille, 2014.
- [166] Florian Carle, Benjamin Sobac, and David Brutin. Hydrothermal waves on ethanol droplets evaporating under terrestrial and reduced gravity levels. *Journal of fluid mechanics*, 712 :614–623, 2012.
- [167] Yuki Fukatani, Daniel Orejon, Yutaku Kita, Yasuyuki Takata, Jungho Kim, and Khellil Sefiane. Effect of ambient temperature and relative humidity on interfacial temperature during early stages of drop evaporation. *Physical Review E*, 93(4) :043103, 2016.
- [168] Khellil Sefiane, Yuki Fukatani, Yasuyuki Takata, and Jungho Kim. Thermal patterns and hydrothermal waves (htws) in volatile drops. *Langmuir*, 29(31) :9750–9760, 2013.
- [169] K Sefiane, A Steinchen, and R Moffat. On hydrothermal waves observed during evaporation of sessile droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 365(1-3) :95–108, 2010.
- [170] Plinio Innocenzi, Luca Malfatti, Stefano Costacurta, Tongjit Kidchob, Massimo Piccinini, and Augusto Marcelli. Evaporation of ethanol and ethanol- water mixtures studied by time-resolved infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(29) :6512–6516, 2008.
- [171] Tejaswi Josyula, Zhenying Wang, Alexandros Askounis, Daniel Orejon, Sivasankaran Harish, Yasuyuki Takata, Pallab Sinha Mahapatra, and Arvind Pattamatta. Evaporation kinetics of pure water drops : Thermal patterns, marangoni flow, and interfacial temperature difference. *Physical Review E*, 98(5) :052804, 2018.
- [172] Eva Wulsten and Geoffrey Lee. Surface temperature of acoustically levitated water microdroplets measured using infra-red thermography. *Chemical Engineering Science*, 63(22) :5420–5424, 2008.
- [173] Hua Hu and Ronald G Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14) :7090–7094, 2006.
- [174] Hua Hu and Ronald G Larson. Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21(9) :3972–3980, 2005.
- [175] Kevin Gleason, Harish Voota, and Shawn A Putnam. Steady-state droplet evaporation : Contact angle influence on the evaporation efficiency. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 101 :418–426, 2016.
- [176] Mathias Dietzel and Dimos Poulikakos. Laser-induced motion in nanoparticle suspension droplets on a surface. *Physics of Fluids*, 17(10) :102106, 2005.
- [177] Ronald G Larson. Re-shaping the coffee ring. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(11) :2546–2548, 2012.
-

- [178] Fabien Girard and Mickaël Antoni. Influence of substrate heating on the evaporation dynamics of pinned water droplets. *Langmuir*, 24(20) :11342–11345, 2008.
- [179] Fabien Girard, Mickaël Antoni, Sylvain Faure, and Annie Steinchen. Evaporation and marangoni driven convection in small heated water droplets. *Langmuir*, 22(26) :11085–11091, 2006.
- [180] Orlando E Ruiz and William Z Black. Evaporation of water droplets placed on a heated horizontal surface. *J. Heat Transfer*, 124(5) :854–863, 2002.
- [181] Henri Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide.-méthodes optiques d’observation et d’enregistrement. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 10(1) :254–266, 1901.
- [182] Myron J Block. Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation in a liquid film. *Nature*, 178(4534) :650–651, 1956.
- [183] WD Ristenpart, PG Kim, C Domingues, J Wan, and HA Stone. Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops. *Physical Review Letters*, 99(23) :234502, 2007.
- [184] AMJ Edwards, PS Atkinson, CS Cheung, H Liang, DJ Fairhurst, and FF Ouali. Density-driven flows in evaporating binary liquid droplets. *Physical review letters*, 121(18) :184501, 2018.
- [185] R Savino and S Fico. Transient marangoni convection in hanging evaporating drops. *Physics of Fluids*, 16(10) :3738–3754, 2004.
- [186] R Savino and R Monti. Buoyancy and surface-tension-driven convection in hanging-drop protein crystallizer. *Journal of crystal growth*, 165(3) :308–318, 1996.
- [187] F Doumenc, T Boeck, B Guerrier, and M Rossi. Transient rayleigh–Bénard–marangoni convection due to evaporation : a linear non-normal stability analysis. *Journal of Fluid Mechanics*, 648 :521–539, 2010.
- [188] Frederic Català, Ferran Marsà, Mario Montes-Usategui, Arnau Farré, and Estela Martín-Badosa. Influence of experimental parameters on the laser heating of an optical trap. *Scientific reports*, 7(1) :16052, 2017.
- [189] Erwin JG Peterman, Frederick Gittes, and Christoph F Schmidt. Laser-induced heating in optical traps. *Biophysical journal*, 84(2) :1308–1316, 2003.
- [190] Marcus C Lopes, Elmar Bonaccorso, Tatiana Gambaryan-Roisman, and Peter Stephan. Influence of the substrate thermal properties on sessile droplet evaporation : Effect of transient heat transport. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 432 :64–70, 2013.
- [191] Kwan Hyoung Kang, Sang Joon Lee, Choung Mook Lee, and In Seok Kang. Quantitative visualization of flow inside an evaporating droplet using the ray tracing method. *Measurement Science and Technology*, 15(6) :1104, 2004.
- [192] Yueh-Feng Li, Yu-Jane Sheng, and Heng-Kwong Tsao. Evaporation stains : suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis. *Langmuir*, 29(25) :7802–7811, 2013.
- [193] Doudou Huang, Liran Ma, and Xuefeng Xu. The capillary outward flow inside pinned drying droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 83 :307–310, 2015.

- 
- [194] Xingkun Man and Masao Doi. Ring to mountain transition in deposition pattern of drying droplets. *Physical review letters*, 116(6) :066101, 2016.
- [195] Florian Carle, Benjamin Sobac, and David Brutin. Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation. *Applied Physics Letters*, 102(6) :061603, 2013.
- [196] Xuefeng Xu, Jianbin Luo, and Dan Guo. Criterion for reversal of thermal marangoni flow in drying drops. *Langmuir*, 26(3) :1918–1922, 2009.
- [197] Xuefeng Xu, Jianbin Luo, and Dan Guo. Radial-velocity profile along the surface of evaporating liquid droplets. *Soft Matter*, 8(21) :5797–5803, 2012.
- [198] Franz M Weinert and Dieter Braun. Optically driven fluid flow along arbitrary microscale patterns using thermoviscous expansion. *Journal of applied physics*, 104(10) :104701, 2008.
- [199] Franz M Weinert, Jonas A Kraus, Thomas Franosch, and Dieter Braun. Microscale fluid flow induced by thermoviscous expansion along a traveling wave. *Physical review letters*, 100(16) :164501, 2008.
- [200] Lord Rayleigh. On the stability, or instability, of certain fluid motions. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 1(1) :57–72, 1879.
- [201] Renaud Deguen and Philippe Cardin. Thermochemical convection in earths inner core. *Geophysical Journal International*, 187(3) :1101–1118, 2011.
- [202] Eric Favre. *Convection thermocapillaire et thermogravitaire dans un fluide chauffé localement sur sa surface libre*. PhD thesis, INP GRENOBLE, 1997.
- [203] R Savino, D Paterna, and N Favaloro. Buoyancy and marangoni effects in an evaporating drop. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 16(4) :562–574, 2002.
- [204] IW Roxburgh. Convection and stellar structure. *Astronomy and Astrophysics*, 65 :281–285, 1978.
- [205] Tapan Kumar Pradhan and Pradipta Kumar Panigrahi. Convection inside condensing and evaporating droplets of aqueous solution. *Soft matter*, 14(21) :4335–4343, 2018.
- [206] Kwan Hyoung Kang, Hee Chang Lim, Hee Woong Lee, and Sang Joon Lee. Evaporation-induced saline rayleigh convection inside a colloidal droplet. *Physics of Fluids*, 25(4) :042001, 2013.
- [207] B Selva, L Daubersies, and J-B Salmon. Solutal convection in confined geometries : Enhancement of colloidal transport. *Physical Review Letters*, 108(19) :198303, 2012.
- [208] FB Hicks and Carl Franck. Low-power laser driving of a binary liquid. *Physical Review E*, 58(4) :4582, 1998.
- [209] RV Birikh. Thermocapillary convection in a horizontal layer of liquid. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 7(3) :43–44, 1966.
- [210] JRA Pearson. On convection cells induced by surface tension. *Journal of fluid mechanics*, 4(5) :489–500, 1958.
- [211] Eric Sultan, Arezki Boudaoud, and Martine Ben Amar. Evaporation of a thin film : diffusion of the vapour and marangoni instabilities. *Journal of Fluid Mechanics*, 543 :183–202, 2005.
-

- [212] Xuefeng Xu and Jianbin Luo. Marangoni flow in an evaporating water droplet. *Applied Physics Letters*, 91(12) :124102, 2007.
- [213] Yannis Tsoumpas, Sam Dehaeck, Alexey Rednikov, and Pierre Colinet. Effect of marangoni flows on the shape of thin sessile droplets evaporating into air. *Langmuir*, 31(49) :13334–13340, 2015.
- [214] Aditya Chandramohan, Susmita Dash, Justin A Weibel, Xuemei Chen, and Suresh V Garimella. Marangoni convection in evaporating organic liquid droplets on a nonwetting substrate. *Langmuir*, 32(19) :4729–4735, 2016.
- [215] K Sefiane, L Tadriss, and M Douglas. Experimental study of evaporating water–ethanol mixture sessile drop : influence of concentration. *International journal of heat and mass transfer*, 46(23) :4527–4534, 2003.
- [216] George Karapetsas, Kirti Chandra Sahu, and Omar K Matar. Evaporation of sessile droplets laden with particles and insoluble surfactants. *Langmuir*, 32(27) :6871–6881, 2016.
- [217] Goce Koleski. *Flower-like azimuthal instability of a divergent flow at the water/air interface*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2019.
- [218] Antoine Faugaret, Yohann Duguet, Yann Fraigneau, and Laurent Martin Witkowski. Influence of interface pollution on the linear stability of a rotating flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 900 :A42–1, 2020.
- [219] Hiroyuki Kitahata and Natsuhiko Yoshinaga. Effective diffusion coefficient including the marangoni effect. *The Journal of chemical physics*, 148(13) :134906, 2018.
- [220] MM Bandi, VS Akella, DK Singh, RS Singh, and S Mandre. Hydrodynamic signatures of stationary marangoni-driven surfactant transport. *Physical Review Letters*, 119(26) :264501, 2017.
- [221] Alvaro Marin, Robert Liepelt, Massimiliano Rossi, and Christian J Kähler. Surfactant-driven flow transitions in evaporating droplets. *Soft Matter*, 12(5) :1593–1600, 2016.
- [222] Jun Xu, Jianfeng Xia, Suck Won Hong, Zhiqun Lin, Feng Qiu, and Yuliang Yang. Self-assembly of gradient concentric rings via solvent evaporation from a capillary bridge. *Physical review letters*, 96(6) :066104, 2006.
- [223] Viral H Chhasatia, Abhijit S Joshi, and Ying Sun. Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop. *Applied Physics Letters*, 97(23) :231909, 2010.
- [224] Dimitrios Mamalis, Vasileios Koutsos, and Khellil Sefiane. Nonisothermal spreading dynamics of self-wetting droplets. *Langmuir*, 34(5) :1916–1931, 2018.
- [225] MA Van den Tempel, HMJM Wedershoven, JCH Zeegers, M Riepen, and AA Darhuber. Enhancement of contact line mobility by means of infrared laser illumination. i. experiments. *Journal of Applied Physics*, 119(8) :084904, 2016.
- [226] Guenter Ahlers, Siegfried Grossmann, and Detlef Lohse. Heat transfer and large scale dynamics in turbulent rayleigh-bénard convection. *Reviews of modern physics*, 81(2) :503, 2009.
- [227] Marc K Smith and Stephen H Davis. Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers. part 1. convective instabilities. *Journal of Fluid Mechanics*, 132 :119–144, 1983.

- 
- [228] Chao Sun, Ke-Qing Xia, and Penger Tong. Three-dimensional flow structures and dynamics of turbulent thermal convection in a cylindrical cell. *Physical Review E*, 72(2) :026302, 2005.
- [229] Thomas Bickel. Effect of surface-active contaminants on radial thermocapillary flows. *The European Physical Journal E*, 42(10) :1–9, 2019.
- [230] T Bickel, J-C Loudet, G Koleski, and B Pouligny. Hydrodynamic response of a surfactant-laden interface to a radial flow. *Physical Review Fluids*, 4(12) :124002, 2019.
- [231] G Koleski, A Vilquin, J-C Loudet, Thomas Bickel, and B Pouligny. Azimuthal instability of the radial thermocapillary flow around a hot bead trapped at the water–air interface. *Physics of Fluids*, 32(9) :092108, 2020.
- [232] Benjamin Sobac and David Brutin. Thermocapillary instabilities in an evaporating drop deposited onto a heated substrate. *Physics of fluids*, 24(3) :032103, 2012.
- [233] Geoffroy Guéna. *Discussions sur l'évaporation d'une gouttelette mouillante*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [234] Elyssa F Crafton and WZ Black. Heat transfer and evaporation rates of small liquid droplets on heated horizontal surfaces. *International journal of heat and mass transfer*, 47(6-7) :1187–1200, 2004.
- [235] Benjamin Sobac and David Brutin. Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation. *Physical Review E*, 86(2) :021602, 2012.
- [236] Benjamin Sobac and David Brutin. Triple-line behavior and wettability controlled by nanocoated substrates : influence on sessile drop evaporation. *Langmuir*, 27(24) :14999–15007, 2011.
- [237] A Alperen et al. Steady method for the analysis of evaporation dynamics. *Langmuir*, 2017.
- [238] Hamza Chraïbi and Jean-Pierre Delville. Thermocapillary flows and interface deformations produced by localized laser heating in confined environment. *Physics of Fluids*, 24(3) :032102, 2012.
- [239] A Giroto, J Petit, R Saiseau, T Guérin, H Chraïbi, Ulysse Delabre, and Jean-Pierre Delville. Conical interfaces between two immiscible fluids induced by an optical laser beam. *Physical review letters*, 122(17) :174501, 2019.
- [240] Hugo Chesneau, Julien Petit, Hamza Chraïbi, and Jean-Pierre Delville. Dynamics and flow characterization of liquid fountains produced by light scattering. *Physical Review Fluids*, 5(2) :024002, 2020.
- [241] Gopal Verma, Hugo Chesneau, Hamza Chraïbi, Ulysse Delabre, Régis Wunenburger, and Jean-Pierre Delville. Contactless thin-film rheology unveiled by laser-induced nanoscale interface dynamics. *Soft Matter*, 16(34) :7904–7915, 2020.
- [242] Benjamin Sobac. *Evaporation de gouttes sessiles : des fluides purs aux fluides complexes*. PhD thesis, Aix-Marseille, 2012.
- [243] Christophe Poulard. *Dynamiques de gouttelettes mouillantes*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.
-



- [244] Xiaohua Fang, Bingquan Li, Eric Petersen, Yuan Ji, Jonathan C Sokolov, and Miriam H Rafailovich. Factors controlling the drop evaporation constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43) :20554–20557, 2005.
- [245] Fabien Girard, Mickaël Antoni, Sylvain Faure, and Annie Steinchen. Influence of heating temperature and relative humidity in the evaporation of pinned droplets. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1-3) :36–49, 2008.
- [246] Liu Bin, Rachid Bennacer, Khellil Sefiane, and Annie Steinchen. Transient effects in evaporating sessile drops : With and without heating. *Journal of Heat Transfer*, 138(9), 2016.
- [247] K Sefiane, SK Wilson, S David, GJ Dunn, and BR Duffy. On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water. *Physics of fluids*, 21(6) :062101, 2009.
- [248] David Brutin. Influence of relative humidity and nano-particle concentration on pattern formation and evaporation rate of pinned drying drops of nanofluids. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 429 :112–120, 2013.
- [249] K Sefiane and R Bennacer. An expression for droplet evaporation incorporating thermal effects. *Journal of Fluid Mechanics*, 667 :260–271, 2011.
- [250] Theodore L Bergman, Frank P Incropera, David P DeWitt, and Adrienne S Lavine. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [251] Van P Carey. *Liquid-vapor phase-change phenomena : an introduction to the thermophysics of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment*. CRC Press, 2020.
- [252] Tuan AH Nguyen, Simon R Biggs, and Anh V Nguyen. Analytical model for diffusive evaporation of sessile droplets coupled with interfacial cooling effect. *Langmuir*, 34(23) :6955–6962, 2018.
- [253] Yilin Wang, Liran Ma, Xuefeng Xu, and Jianbin Luo. Combined effects of underlying substrate and evaporative cooling on the evaporation of sessile liquid droplets. *Soft matter*, 11(28) :5632–5640, 2015.
- [254] Ning Hsing Chen and DF Othmer. New generalized equation for gas diffusion coefficient. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7(1) :37–41, 1962.
- [255] F Girard, M Antoni, and K Sefiane. On the effect of marangoni flow on evaporation rates of heated water drops. *Langmuir*, 24(17) :9207–9210, 2008.
- [256] Ying-Song Yu, Ziqian Wang, and Ya-Pu Zhao. Experimental and theoretical investigations of evaporation of sessile water droplet on hydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 365(1) :254–259, 2012.
- [257] D Jakubczyk, M Zientara, K Kolwas, and M Kolwas. Temperature dependence of evaporation coefficient for water measured in droplets in nitrogen under atmospheric pressure. *Journal of the atmospheric sciences*, 64(3) :996–1004, 2007.
- [258] M Zientara, D Jakubczyk, K Kolwas, and M Kolwas. Temperature dependence of the evaporation coefficient of water in air and nitrogen under atmospheric pressure : Study in water droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(23) :5152–5158, 2008.
- [259] AH Persad and CA Ward. Statistical rate theory examination of ethanol evaporation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(18) :6107–6116, 2010.

- 
- [260] Noushine Shahidzadeh-Bonn, Salima Rafai, Aza Azouni, and Daniel Bonn. Evaporating droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 549 :307–313, 2006.
- [261] Florian Carle and David Brutin. Development of an empirical model for convective evaporation of sessile droplets of volatile fluids. In *International Heat Transfer Conference Digital Library*. Begel House Inc., 2014.
- [262] Peter L Kelly-Zion, Christopher J Pursell, Ryan S Booth, and Alec N VanTilburg. Evaporation rates of pure hydrocarbon liquids under the influences of natural convection and diffusion. *International journal of heat and mass transfer*, 52(13-14) :3305–3313, 2009.
- [263] PL Kelly-Zion, CJ Pursell, Sawan Vaidya, and Jaskirat Batra. Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 381(1-3) :31–36, 2011.
- [264] PL Kelly-Zion, Christopher J Pursell, N Hasbamrer, B Cardozo, K Gaughan, and Kevin Nickels. Vapor distribution above an evaporating sessile drop. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65 :165–172, 2013.
- [265] S Somasundaram, TNC Anand, and Shamit Bakshi. Evaporation-induced flow around a pendant droplet and its influence on evaporation. *Physics of Fluids*, 27(11) :112105, 2015.
- [266] Dudley Brian Spalding. Combustion of liquid fuels. *Nature*, 165(4187) :160–160, 1950.
- [267] C Bertoli and M Na Migliaccio. A finite conductivity model for diesel spray evaporation computations. *International Journal of heat and fluid flow*, 20(5) :552–561, 1999.
- [268] Mebrouk Ait Saada, Salah Chikh, and Lounes Tadrist. Numerical investigation of heat and mass transfer of an evaporating sessile drop on a horizontal surface. *Physics of fluids*, 22(11) :112115, 2010.
- [269] Shiyuan Hu, Yuhan Wang, Xingkun Man, and Masao Doi. Deposition patterns of two neighboring droplets : Onsager variational principle studies. *Langmuir*, 33(23) :5965–5972, 2017.
- [270] PA Strizhak, RS Volkov, SY Misyura, SI Lezhnin, and VS Morozov. The role of convection in gas and liquid phases at droplet evaporation. *International Journal of Thermal Sciences*, 134 :421–439, 2018.
- [271] Y Liu, DK Cheng, GJ Sonek, MW Berns, CF Chapman, and BJ Tromberg. Evidence for localized cell heating induced by infrared optical tweezers. *Biophysical journal*, 68(5) :2137–2144, 1995.
- [272] Victor Starov and Khellil Sefiane. On evaporation rate and interfacial temperature of volatile sessile drops. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 333(1-3) :170–174, 2009.
- [273] Fei Duan, CA Ward, VK Badam, and F Durst. Role of molecular phonons and interfacial-temperature discontinuities in water evaporation. *Physical Review E*, 78(4) :041130, 2008.
- [274] Fei Duan and CA Ward. Surface excess properties from energy transport measurements during water evaporation. *Physical Review E*, 72(5) :056302, 2005.
- [275] Luca Tarozzi, Alberto Muscio, and Paolo Tartarini. Experimental tests of dropwise cooling on infrared-transparent media. *Experimental thermal and fluid science*, 31(8) :857–865, 2007.
-

- [276] Paolo Tartarini, Mauro Alessandro Corticelli, and L Tarozzi. Dropwise cooling : experimental tests by infrared thermography and numerical simulations. *Applied Thermal Engineering*, 29(7) :1391–1397, 2009.
- [277] Kai Zhang, Liran Ma, Xuefeng Xu, Jianbin Luo, and Dan Guo. Temperature distribution along the surface of evaporating droplets. *Physical Review E*, 89(3) :032404, 2014.
- [278] Viral H Chhasatia and Ying Sun. Interaction of bi-dispersed particles with contact line in an evaporating colloidal drop. *Soft Matter*, 7(21) :10135–10143, 2011.
- [279] Carmen L Moraila-Martinez, Miguel A Cabrerizo-Vilchez, and Miguel A Rodriguez-Valverde. Controlling the morphology of ring-like deposits by varying the pinning time of driven receding contact lines. *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*, 1(3), 2013.
- [280] Tadashi Kajiya, Wataru Kobayashi, Tohru Okuzono, and Masao Doi. Controlling profiles of polymer dots by switching between evaporation and condensation. *Langmuir*, 26(13) :10429–10432, 2010.
- [281] Alexandros Askounis, Khellil Sefiane, Vasileios Koutsos, and Martin ER Shanahan. Structural transitions in a ring stain created at the contact line of evaporating nanosuspension sessile drops. *Physical Review E*, 87(1) :012301, 2013.
- [282] Hugues Bodiguel, Frédéric Doumenc, and Béatrice Guerrier. Stick-slip patterning at low capillary numbers for an evaporating colloidal suspension. *Langmuir*, 26(13) :10758–10763, 2010.
- [283] Daniel M Kuncicky and Orlin D Velev. Surface-guided templating of particle assemblies inside drying sessile droplets. *Langmuir*, 24(4) :1371–1380, 2008.
- [284] Yuri O Popov. Evaporative deposition patterns : spatial dimensions of the deposit. *Physical Review E*, 71(3) :036313, 2005.
- [285] C Nadir Kaplan and L Mahadevan. Evaporation-driven ring and film deposition from colloidal droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 781, 2015.
- [286] Alexandru Crivoi, X Zhong, and Fei Duan. Crossover from the coffee-ring effect to the uniform deposit caused by irreversible cluster-cluster aggregation. *Physical Review E*, 92(3) :032302, 2015.
- [287] Qingfeng Yan, Li Gao, Vyom Sharma, Yet-Ming Chiang, and CC Wong. Particle and substrate charge effects on colloidal self-assembly in a sessile drop. *Langmuir*, 24(20) :11518–11522, 2008.
- [288] Kin’ya Ozawa, Eisuke Nishitani, and Masao Doi. Modeling of the drying process of liquid droplet to form thin film. *Japanese journal of applied physics*, 44(6R) :4229, 2005.
- [289] Tadashi Kajiya, Wataru Kobayashi, Tohru Okuzono, and Masao Doi. Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(47) :15460–15466, 2009.
- [290] Trung B Nguyen and Chi M Phan. Influence of hydrophilicity on the thermal-driven surfactant flow at the air/water surface. *ACS omega*, 3(8) :9060–9065, 2018.
- [291] Trung B Nguyen and Chi M Phan. Influence of temperature on the surface tension of triton surfactant solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22(2) :229–235, 2019.
- [292] Sébastien Le Roux. *Effet Marangoni aux interfaces fluides*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2015.

- 
- [293] Antoine Diguët, Reine-Marie Guillermic, Nobuyuki Magome, Arnaud Saint-Jalmes, Yong Chen, Kenichi Yoshikawa, and Damien Baigl. Photomanipulation of a droplet by the chromocapillary effect. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(49) :9281–9284, 2009.
- [294] A Mizev. Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows. *Physics of Fluids*, 17(12) :122107, 2005.
- [295] Aleksey Mizev, Andrey Shmyrov, and Anastasia Shmyrova. On the shear-driven surfactant layer instability. *arXiv preprint arXiv :2101.02485*, 2021.
- [296] Teng Dong, Weheliye Hashi Weheliye, and Panagiota Angeli. Laser induced fluorescence studies on the distribution of surfactants during drop/interface coalescence. *Physics of Fluids*, 31(1) :012106, 2019.
- [297] Chuanjun Liu, Elmar Bonaccorso, and Hans-Jürgen Butt. Evaporation of sessile water/ethanol drops in a controlled environment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(47) :7150–7157, 2008.
- [298] Christian Diddens, Huanshu Tan, Pengyu Lv, Michel Versluis, JGM Kuerten, Xuehua Zhang, and Detlef Lohse. Evaporating pure, binary and ternary droplets : thermal effects and axial symmetry breaking. *Journal of fluid mechanics*, 823 :470–497, 2017.
- [299] Geoffroy Guéna, Christophe Poulard, and Anne-Marie Cazabat. Evaporating drops of alkane mixtures. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1-2) :2–11, 2007.
- [300] Yaxing Li, Pengyu Lv, Christian Diddens, Huanshu Tan, Herman Wijshoff, Michel Versluis, and Detlef Lohse. Evaporation-triggered segregation of sessile binary droplets. *Physical review letters*, 120(22) :224501, 2018.
- [301] O Mbarki, A Hanafia, D Bouyer, C Faur, Romain Sescousse, U Delabre, C Blot, P Guenoun, A Deratani, D Quemener, et al. Greener method to prepare porous polymer membranes by combining thermally induced phase separation and crosslinking of poly (vinyl alcohol) in water. *Journal of Membrane Science*, 458 :225–235, 2014.
- [302] Adam D Eales, Alexander F Routh, Nick Dartnell, and Goddard Simon. Evaporation of pinned droplets containing polymer—an examination of the important groups controlling final shape. *AIChE Journal*, 61(5) :1759–1767, 2015.
- [303] Tadashi Kajiya, Cecile Monteux, Tetsuharu Narita, Francois Lequeux, and Masao Doi. Contact-line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets of water-poly (n, n-dimethylacrylamide)(pdma) solution. *Langmuir*, 25(12) :6934–6939, 2009.
- [304] F Doumenc and B Guerrier. Self-patterning induced by a solutal marangoni effect in a receding drying meniscus. *EPL (Europhysics Letters)*, 103(1) :14001, 2013.
- [305] HMJM Wedershoven, JCH Zeegers, and AA Darhuber. Polymer film deposition from a receding solution meniscus : The effect of laminar forced air convection. *Chemical Engineering Science*, 181 :92–100, 2018.
- [306] Tohru Okuzono, Masaru Kobayashi, and Masao Doi. Final shape of a drying thin film. *Physical Review E*, 80(2) :021603, 2009.
- [307] Tohru Okuzono, Kin’ya Ozawa, and Masao Doi. Simple model of skin formation caused by solvent evaporation in polymer solutions. *Physical review letters*, 97(13) :136103, 2006.
-

- [308] L Pauchard and C Allain. Buckling instability induced by polymer solution drying. *EPL (Europhysics Letters)*, 62(6) :897, 2003.
- [309] Philipp Cavadini, Joachim Erz, Dirk Sachsenheimer, Anne Kowalczyk, Norbert Willenbacher, Philip Scharfer, and Wilhelm Schabel. Investigation of the flow field in thin polymer films due to inhomogeneous drying. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(5) :921–926, 2015.
- [310] Daniel Attinger, Craig Moore, Adam Donaldson, Arian Jafari, and Howard A Stone. Fluid dynamics topics in bloodstain pattern analysis : Comparative review and research opportunities. *Forensic science international*, 231(1-3) :375–396, 2013.
- [311] David Brutin, Benjamin Sobac, and Céline Nicloux. Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood. *Journal of heat transfer*, 134(6), 2012.
- [312] François Boulogne, Ludovic Pauchard, Frédérique Giorgiutti-Dauphiné, Robert Botet, Ralf Schweins, Michael Sztucki, Joaquim Li, Bernard Cabane, and Lucas Goehring. Structural anisotropy of directionally dried colloids. *EPL (Europhysics Letters)*, 105(3) :38005, 2014.
- [313] Frédérique Giorgiutti-Dauphiné and Ludovic Pauchard. Craquelures et art : le temps et la matière. *Reflète de la physique*, (63) :32–37, 2019.
- [314] F Giorgiutti-Dauphiné and L Pauchard. Elapsed time for crack formation during drying. *The European Physical Journal E*, 37(5) :39, 2014.
- [315] C Allain and L Limat. Regular patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension. *Physical review letters*, 74(15) :2981, 1995.
- [316] CC Annarelli, Jean Fornazero, Jacques Bert, and Jean Colombani. Crack patterns in drying protein solution drops. *The European Physical Journal E*, 5(1) :599–603, 2001.
- [317] Lucas Goehring, Rebecca Conroy, Asad Akhter, William J Clegg, and Alexander F Routh. Evolution of mud-crack patterns during repeated drying cycles. *Soft Matter*, 6(15) :3562–3567, 2010.
- [318] V Lazarus and L Pauchard. From craquelures to spiral crack patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. *Soft Matter*, 7(6) :2552–2559, 2011.
- [319] Karnail B Singh and Mahesh S Tirumkudulu. Cracking in drying colloidal films. *Physical review letters*, 98(21) :218302, 2007.
- [320] Lucas Goehring, William J Clegg, and Alexander F Routh. Wavy cracks in drying colloidal films. *Soft Matter*, 7(18) :7984–7987, 2011.
- [321] Lucas Goehring, William J Clegg, and Alexander F Routh. Plasticity and fracture in drying colloidal films. *Physical review letters*, 110(2) :024301, 2013.
- [322] Ludovic Pauchard, Bérengère Abou, and Ken Sekimoto. Influence of mechanical properties of nanoparticles on macrocrack formation. *Langmuir*, 25(12) :6672–6677, 2009.
- [323] L Pauchard, F Parisse, and C Allain. Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation. *Physical Review E*, 59(3) :3737, 1999.
- [324] DM Holmes, F Tegeler, and WJ Clegg. Stresses and strains in colloidal films during lateral drying. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7) :1381–1387, 2008.

- 
- [325] François Boulogne, Frédérique Giorgiutti-Dauphiné, and Ludovic Pauchard. Surface patterns in drying films of silica colloidal dispersions. *Soft Matter*, 11(1) :102–108, 2015.
- [326] François Boulogne and Howard A Stone. Self-crumpling elastomers : Bending induced by the drying stimulus of a nanoparticle suspension. *EPL (Europhysics Letters)*, 108(1) :19001, 2014.
- [327] François Boulogne, Yong Lin Kong, Janine K Nunes, and Howard A Stone. Effect of the polydispersity of a colloidal drop on drying induced stress as measured by the buckling of a floating sheet. *Physical review letters*, 116(23) :238001, 2016.
- [328] L Pauchard and C Allain. Stable and unstable surface evolution during the drying of a polymer solution drop. *Physical Review E*, 68(5) :052801, 2003.
- [329] Y Gorand, L Pauchard, G Calligari, JP Hulin, and C Allain. Mechanical instability induced by the desiccation of sessile drops. *Langmuir*, 20(12) :5138–5140, 2004.
- [330] Ludovic Pauchard and Catherine Allain. Mechanical instability induced by complex liquid desiccation. *Comptes Rendus Physique*, 4(2) :231–239, 2003.
- [331] François Boulogne, Frédérique Giorgiutti-Dauphiné, and Ludovic Pauchard. The buckling and invagination process during consolidation of colloidal droplets. *Soft Matter*, 9(3) :750–757, 2013.
- [332] Zhiquan Lin and Steve Granick. Patterns formed by droplet evaporation from a restricted geometry. *Journal of the American Chemical Society*, 127(9) :2816–2817, 2005.
- [333] F Giorgiutti-Dauphiné and L Pauchard. Direct observation of concentration profiles induced by drying of a 2d colloidal dispersion drop. *Journal of colloid and interface science*, 395 :263–268, 2013.
- [334] Min Pack, Han Hu, Dong-Ook Kim, Xin Yang, and Ying Sun. Colloidal drop deposition on porous substrates : competition among particle motion, evaporation, and infiltration. *Langmuir*, 31(29) :7953–7961, 2015.
- [335] John R Lister, Gunnar G Peng, and Jerome A Neufeld. Viscous control of peeling an elastic sheet by bending and pulling. *Physical review letters*, 111(15) :154501, 2013.
- [336] Christian Pedersen, John F Niven, Thomas Salez, Kari Dalnoki-Veress, and Andreas Carlson. Asymptotic regimes in elastohydrodynamic and stochastic leveling on a viscous film. *Physical Review Fluids*, 4(12) :124003, 2019.
- [337] Camille Lempersse. Study of the evaporation of a drop under laser absorption. Master’s thesis, Université de Bordeaux, EUR Light, Stage de Master 1, 2020.
- [338] Julie Jagielka. Contrôle de la taille du dépôt de particules par chauffage laser. Master’s thesis, Université de Bordeaux, stage de Licence 3, 2019.
- [339] Thomas Mollé-Hérédia. Contrôle du dépôt de particules par texturation optique. Master’s thesis, Université de Bordeaux, stage de Licence 2, 2019.
- [340] Rodrigo Leite Pinto, Sébastien Le Roux, Isabelle Cantat, and Arnaud Saint-Jalmes. Enhanced interfacial deformation in a marangoni flow : A measure of the dynamical surface tension. *Physical Review Fluids*, 3(2) :024003, 2018.
- [341] Hugo Chesneau. *Modélisation de la déformation de systèmes diphasiques sous contraintes induites par des ondes électromagnétiques ou acoustiques ou acoustiques*. PhD thesis, Bordeaux, 2020.
-

- [342] Antoine Girot. *Manipulation et déformation optiques d'interfaces molles*. PhD thesis, Bordeaux, 2018.
- [343] HMJM Wedershoven, CWJ Berendsen, JCH Zeegers, and AA Darhuber. Infrared-laser-induced thermocapillary deformation and destabilization of thin liquid films on moving substrates. *Physical Review Applied*, 3(2) :024005, 2015.
- [344] François Boulogne. Cheap and versatile humidity regulator for environmentally controlled experiments. *The European Physical Journal E*, 42(4) :51, 2019.
- [345] Melvin Redon Bastien Bégon, Jules Canelas. Contrôle d humidité par arduino. Master's thesis, Université de Bordeaux, Projet de Licence 1, 2019.
- [346] Nicolas Bruni. Stage de master 2 (en cours). Master's thesis, Université de Bordeaux, EUR Light, 2021.
- [347] Brian G Prevo and Orlin D Velez. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro-and nanoparticle suspensions. *Langmuir*, 20(6) :2099–2107, 2004.
- [348] Valentin Flauraud, Massimo Mastrangeli, Gabriel D Bernasconi, Jeremy Butet, Duncan TL Alexander, Elmira Shahrabadi, Olivier JF Martin, and Juergen Brugger. Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles. *Nature nanotechnology*, 12(1) :73, 2017.
- [349] Muya Xiong, Haixia Su, Wenfeng Zhao, Hang Xie, Qiang Shao, and Yechun Xu. What coronavirus 3c-like protease tells us : From structure, substrate selectivity, to inhibitor design. *Medicinal Research Reviews*, 2021.
- [350] Christian Maurer, Alexander Jesacher, Stefan Bernet, and Monika Ritsch-Marte. What spatial light modulators can do for optical microscopy. *Laser & Photonics Reviews*, 5(1) :81–101, 2011.
- [351] Wolfgang Osten, Christian Kohler, and Jan Liesener. Evaluation and application of spatial light modulators for optical metrology. *Opt. Pura Apl*, 38(3) :71–81, 2005.
- [352] Gabriel C Spalding, Johannes Courtial, and Roberto Di Leonardo. *Holographic optical tweezers*. Academic Press, 2008.
- [353] Alexander Jesacher. *Applications of spatial light modulators for optical trapping and image processing*. na, 2007.
- [354] Derek Huang, Henry Timmers, Adam Roberts, Niranjana Shivaram, and Arvinder S Sandhu. A low-cost spatial light modulator for use in undergraduate and graduate optics labs. *American Journal of Physics*, 80(3) :211–215, 2012.
- [355] Andreas Hermerschmidt, Stefan Osten, Sven Krüger, and Thomas Blümel. Wave front generation using a phase-only modulating liquid-crystal-based micro-display with hdtv resolution. In *International Congress on Optics and Optoelectronics*, pages 65840E–65840E. International Society for Optics and Photonics, 2007.
- [356] BR Boruah. Dynamic manipulation of a laser beam using a liquid crystal spatial light modulator. *American Journal of Physics*, 77(4) :331–336, 2009.
- [357] Grigory Lazarev, Andreas Hermerschmidt, Sven Krüger, and Stefan Osten. Lcos spatial light modulators : trends and applications, 2012.
- [358] Zichen Zhang, Zheng You, and Daping Chu. Fundamentals of phase-only liquid crystal on silicon (lcos) devices. *Light : Science & Applications*, 3(10) :e213, 2014.

- 
- [359] Alexander Jesacher, Christian Maurer, Severin Fürhapter, Andreas Schwaighofer, Stefan Bernet, and Monika Ritsch-Marte. Optical tweezers of programmable shape with transverse scattering forces. *Optics Communications*, 281(8) :2207–2212, 2008.
- [360] Alexander Jesacher, Christian Maurer, Andreas Schwaighofer, Stefan Bernet, and Monika Ritsch-Marte. Near-perfect hologram reconstruction with a spatial light modulator. *Optics Express*, 16(4) :2597–2603, 2008.
- [361] A Jesacher, A Schwaighofer, S Fürhapter, C Maurer, S Bernet, and M Ritsch-Marte. Wavefront correction of spatial light modulators using an optical vortex image. *Optics express*, 15(9) :5801–5808, 2007.
- [362] Nicolas-Alexandre Goy. Structuration d’un faisceau laser pour contrôler le dépôt de particules. Master’s thesis, Université de Bordeaux, 2016.
- [363] William M Irvine and James B Pollack. Infrared optical properties of water and ice spheres. *Icarus*, 8(1-3) :324–360, 1968.
- [364] Jun Sakakibara, Koichi Hishida, and Masanobu Maeda. Vortex structure and heat transfer in the stagnation region of an impinging plane jet (simultaneous measurements of velocity and temperature fields by digital particle image velocimetry and laser-induced fluorescence). *International journal of heat and mass transfer*, 40(13) :3163–3176, 1997.
- [365] Kelly G Casey and Edward L Quitevis. Effect of solvent polarity on nonradiative processes in xanthene dyes : Rhodamine b in normal alcohols. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(23) :6590–6594, 1988.
- [366] Alexandros Askounis, Yutaku Kita, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Vasileios Koutsos, and Khellil Sefiane. Influence of local heating on marangoni flows and evaporation kinetics of pure water drops. *Langmuir*, 33(23) :5666–5674, 2017.
- [367] Sabyasachi Dasgupta, Marina Katava, Mohammed Faraj, Thorsten Auth, and Gerhard Gompper. Capillary assembly of microscale ellipsoidal, cuboidal, and spherical particles at interfaces. *Langmuir*, 30(40) :11873–11882, 2014.
- [368] Nikos Savva, Alexey Rednikov, and Pierre Colinet. Asymptotic analysis of the evaporation dynamics of partially wetting droplets. *Journal of fluid mechanics*, 824 :574–623, 2017.
- [369] Daniel Orejon, Khellil Sefiane, and Martin ER Shanahan. Stick–slip of evaporating droplets : substrate hydrophobicity and nanoparticle concentration. *Langmuir*, 27(21) :12834–12843, 2011.
- [370] H Yildirim Erbil, Glen McHale, and MI Newton. Drop evaporation on solid surfaces : constant contact angle mode. *Langmuir*, 18(7) :2636–2641, 2002.
- [371] Hanneke Gelderblom, Alvaro G Marin, Hrudya Nair, Arie Van Houselt, Leon Lefferts, Jacco H Snoeijer, and Detlef Lohse. How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate. *Physical Review E*, 83(2) :026306, 2011.
- [372] C Bourges-Monnier and MER Shanahan. Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir*, 11(7) :2820–2829, 1995.
- [373] Martin ER Shanahan. Condensation transport in dynamic wetting. *Langmuir*, 17(13) :3997–4002, 2001.
- [374] Martin ER Shanahan. Spreading of water : condensation effects. *Langmuir*, 17(26) :8229–8235, 2001.
-



- [375] Lubor Frastia, Andrew J Archer, and Uwe Thiele. Dynamical model for the formation of patterned deposits at receding contact lines. *Physical review letters*, 106(7) :077801, 2011.
- [376] Julian Freed-Brown. Evaporative deposition in receding drops. *Soft Matter*, 10(47) :9506–9510, 2014.
- [377] E Rio, A Daerr, François Lequeux, and Laurent Limat. Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir*, 22(7) :3186–3191, 2006.
- [378] H Ghasemi and CA Ward. Energy transport by thermocapillary convection during sessile-water-droplet evaporation. *Physical review letters*, 105(13) :136102, 2010.

# Annexe A

## Compléments du chapitre 2 : correction infrarouge thermique, Rhodamine 101 et propriétés physiques de l'eau

---

Dans cette annexe, nous apportons quelques compléments au chapitre 2 concernant les techniques expérimentales employées. Nous allons tout d'abord détailler les corrections sur le signal infrarouge mesuré pour ensuite discuter des expériences / calibrations effectuées avec la Rhodamine 101. Enfin, nous présenterons de manière très succincte la variation de certains paramètres physiques de l'eau en fonction de la température.

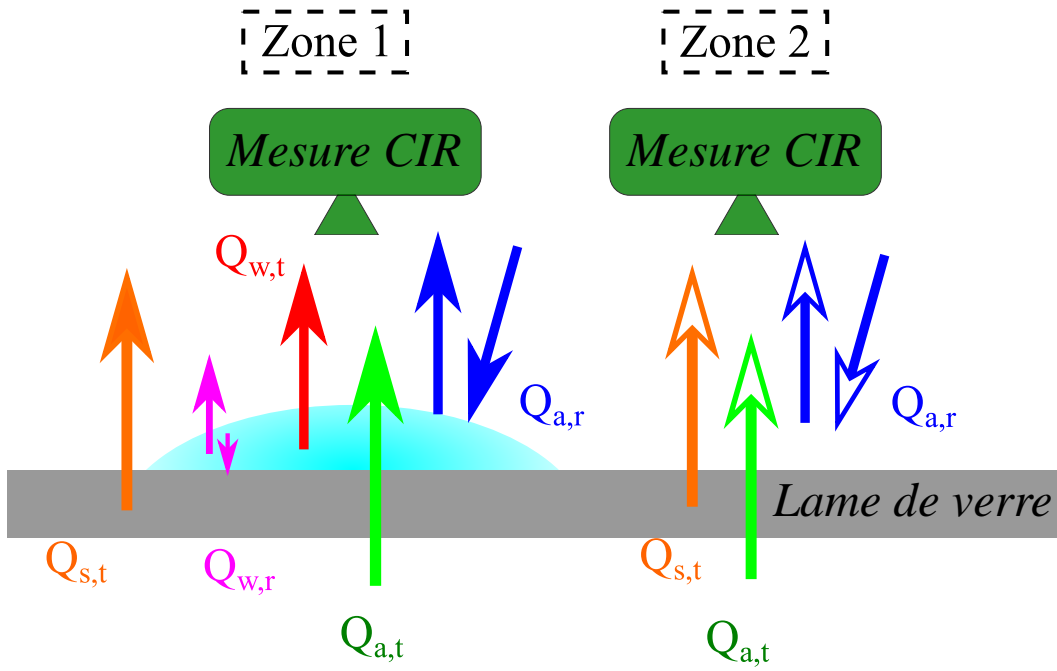
### I. Correction du signal infrarouge thermique

Dans cette partie, nous détaillons les corrections à effectuer pour exploiter correctement le signal thermique mesuré par la caméra infrarouge.

#### A. Position du problème et hypothèses

Le signal obtenu par la caméra infrarouge est en réalité un signal complexe [250]. En effet, le capteur de la caméra enregistre le rayonnement infrarouge (énergie) qu'il reçoit et qui est réparti sur sa taille grâce à un objectif de visualisation. Il reçoit donc une multitude de rayonnements différents en plus de celui provenant de l'échantillon. Parmi ceux-ci on compte le rayonnement émis par le substrat, et le rayonnement de l'environnement : l'air ambiant transmis par le substrat et la goutte, ainsi qu'une partie qui est réfléchiée par la goutte comme indiqué sur la figure A.1. Pour prendre en compte ces excès d'énergie, nous allons reprendre l'approche proposée dans les travaux de David Brutin et de ses collègues [157, 165, 242]. Cela nous permettra d'avoir une meilleure estimation de la température de la goutte.

Le rayonnement infrarouge thermique est un rayonnement émis par un corps condensé à la température  $T$ . Dans le cas idéal du "corps noir" qui absorbe et ré-émet toutes les longueurs d'ondes du spectre électromagnétique, la distribution spectrale de l'émission suit la loi



**Figure A.1** – Schéma du problème : superposition de signaux thermiques.

de Planck :

$$L_{\lambda}(T) = \frac{8\pi h_p c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{h_p c}{k_B T \lambda}} - 1} \quad (\text{A.1})$$

où  $L_{\lambda}$  est la luminance par unité de longueur d'onde  $\lambda$  de Planck,  $h_p$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide, et  $k_B$  la constante de Boltzmann. La caméra infrarouge (FLIR SC7000) ne traite que le rayonnement compris dans l'intervalle  $\Delta\lambda = 1.5 - 5.1 \mu m$ . L'intensité totale  $Q_i$  émise par un corps condensé  $i$  de température  $T_i$  dans cette gamme spectrale est donnée par la loi de Stefan modifiée :

$$Q_i = k_i F_{\Delta\lambda} \sigma_S T_i^4 \quad (\text{A.2})$$

où  $\sigma_S$  est la constante de Stefan,  $k_i$  un coefficient tenant compte de multiples réflexions avec l'environnement et du fait que le corps en question n'est pas parfaitement "noir", et enfin  $F_{\Delta\lambda}$  défini par :

$$F_{\Delta\lambda} = \frac{\int_{\Delta\lambda} L_{\lambda}(T) d\lambda}{\int L_{\lambda}(T) d\lambda} \quad (\text{A.3})$$

un facteur prenant en compte la restriction de l'intégration sur la gamme spectrale utilisée.

Dans le cas exposé sur la figure A.1, il est possible de délimiter deux zones imagées par la caméra infrarouge : une avec la goutte à analyser (zone 1 à gauche) et une autre sans la goutte (zone 2 à droite). Ici, nous considérons trois milieux différents : l'air assimilé à un corps noir de température ambiante  $T_a$ , le substrat en verre d'épaisseur  $h_s = 1 \text{ mm}$ , et l'échantillon essentiellement composé d'eau d'épaisseur  $h$ . Ces deux derniers sont considérés comme des "corps gris", c'est-à-dire qu'ils ont les mêmes propriétés que le corps noir, mais qu'ils émettent

une énergie corrigée d'un facteur  $\epsilon_i(h_i)$  compris entre 0 et 1 et dépendant de leur épaisseur. Il est alors possible de voir que dans la zone 2 (notée  $z_2$ ), la caméra reçoit l'énergie du substrat qui émet ( $Q_{s,t}$ ), avec une contribution associée à l'air qui est réfléchi par la surface supérieure du verre ( $Q_{a,r}$ ) et avec une contribution associée à l'énergie de l'air transmise par le verre ( $Q_{a,t}$ ). Cela amène alors à la définition des flux reçus dans cette zone :

$$Q_{z2} = F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_{m,z2}^4 = Q_{s,t,z2} + Q_{a,t,z2} + Q_{a,r,z2} \quad (\text{A.4})$$

donnant alors une température mesurée (en ré-injectant l'équation (A.2)) :

$$T_{m,z2}^4 = \epsilon_s(1 - \rho_{s,a})T_s^4 + \tau_s(1 - \rho_{s,a})^2 T_a^4 + \rho_{s,a}T_a^4 \quad (\text{A.5})$$

où  $\rho_{i,j}$  est le coefficient de réflexion de l'onde électromagnétique (supposé constant sur la gamme spectrale  $\Delta\lambda$ ) de l'interface entre les milieux  $i$  et  $j$ , et  $\tau_s$  la transmittance du substrat. Ainsi, la température réelle du substrat  $T_s$  se déduit de la température mesurée dans la zone 2 par :

$$T_s = \left( \frac{T_{m,z2}^4 - T_a^4(\rho_{s,a} + \tau_s(1 - \rho_{s,a})^2)}{\epsilon_s(1 - \rho_{s,a})} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{A.6})$$

Le même raisonnement s'applique pour la zone 1 (notée  $z_1$  et selon la figure A.1) :

$$Q_{z1} = F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_{m,z1}^4 = Q_{s,t,z1} + Q_{a,t,z1} + Q_{a,r,z1} + Q_{w,t,z1} + Q_{g,r,z1} \quad (\text{A.7})$$

où finalement :

$$T_{m,z1}^4 = \epsilon_s(1 - \rho_{g,s})\tau_g(h)(1 - \rho_{g,a})T_s^4 + \rho_{g,a}T_a^4 + (1 - \rho_{a,s})\tau_s(1 - \rho_{g,s})\tau_g(h)(1 - \rho_{g,a})T_a^4 + \epsilon_g(h)(1 - \rho_{g,a})T_g^4 + \epsilon_g(h)\tau_g(h)^2(1 - \rho_{g,a})T_w^4 \quad (\text{A.8})$$

et donc la véritable température de la goutte est :

$$T_g = \left( \frac{T_{m,z1}^4 - T_s^4\epsilon_s\tau_g(h)(1 - \rho_{g,s})(1 - \rho_{g,a}) - T_a^4(\rho_{g,a} + \tau_g(h)\tau_s(1 - \rho_{g,a})(1 - \rho_{g,s})(1 - \rho_{s,a}))}{\epsilon_g(h)(1 - \rho_{g,a})(1 + \rho_{g,a}\tau_g(h))} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{A.9})$$

Il faut alors maintenant caractériser les propriétés optiques des milieux : en surface par leur coefficient de réflexion  $\rho_{i,j}$  et en volume par leur émissivité  $\epsilon_i(h_i)$ .

## B. Indice et émissivité de l'eau

Les paramètres clés pour cette caractérisation sont : l'indice optique et l'émissivité de l'eau. La table d'indices optiques pour l'eau en fonction de la longueur d'onde dans l'infrarouge est donnée dans la référence [363]. L'indice global correspond à la moyenne des indices sur la plage  $\Delta\lambda$  considérée. La partie réelle de l'indice optique<sup>1</sup> pour les trois milieux dans la gamme  $\Delta\lambda$  est rappelée dans le tableau suivant :

---

1. associée à la dispersion

Re(n)	Solvant : Eau	Environnement : air	Substrat : verre
Sur $\Delta\lambda = 1.5 - 5.1\mu m$	$\approx 1.308$	1	1.42

Les coefficients de réflexion aux interfaces entre les milieux  $i$  et  $j$  sont donnés, en incidence quasi-normale, par :

$$\rho_{i,j} = \left( \frac{n_j - n_i}{n_j + n_i} \right)^2 \quad (\text{A.10})$$

où on dénote ici  $n_i$  la partie réelle de l'indice de réfraction du milieu  $i$  sur l'intervalle  $\Delta\lambda$ .

Le calcul de l'émissivité globale est plus subtile. Néanmoins il est possible de l'estimer à partir de la connaissance des indices de réfraction et en reprenant l'approche proposée dans les références [157, 242]. Pour cela, nous utilisons la loi de Kirchoff indiquant que pour un corps gris, l'émissivité  $\epsilon_\lambda(h)$  à une longueur d'onde d'un échantillon d'épaisseur  $h$  est reliée à sa transmittance  $\tau_\lambda(h)$  par la conservation de l'énergie<sup>2</sup> :

$$\epsilon_\lambda(h) + \tau_\lambda(h) = 1 \quad (\text{A.11})$$

La transmittance est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\tau_\lambda(h) = e^{-\beta_\lambda h} \quad (\text{A.12})$$

avec  $\beta_\lambda = 4\pi Im(n_\lambda)/\lambda$  le coefficient d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  s'exprimant à partir de la partie imaginaire de l'indice de réfraction. L'émissivité peut se calculer sur l'ensemble de la gamme spectrale  $\Delta\lambda$  en utilisant :

$$\epsilon_{\Delta\lambda}(h) \equiv \epsilon(h) = \frac{\int_{\Delta\lambda} \epsilon_\lambda(h) L_\lambda d\lambda}{\int_{\Delta\lambda} L_\lambda d\lambda} \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, l'émissivité sur  $\Delta\lambda$  dépend bien de l'épaisseur de l'échantillon  $h$  par le biais de la loi de Beer-Lambert. Il est possible d'en définir une forme plus généralisée avec :

$$\epsilon_{\Delta\lambda}(h) \equiv \epsilon(h) = 1 - e^{-\beta_{IR} h} \quad (\text{A.14})$$

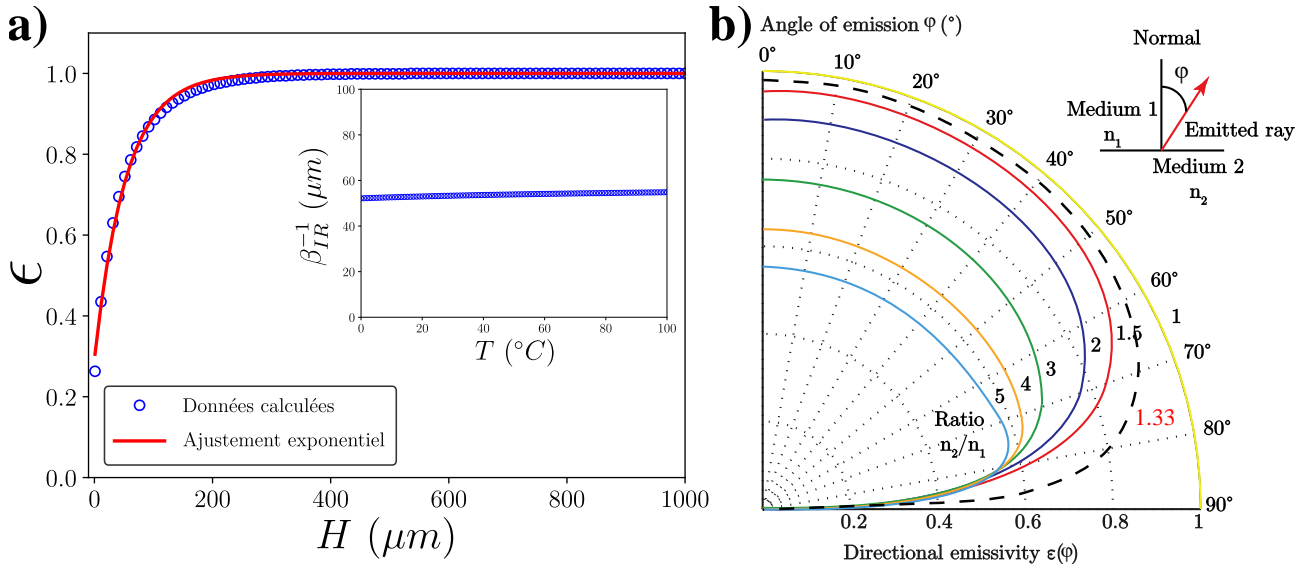
où  $\beta_{IR}$  représente le coefficient d'absorption généralisé sur la plage  $\Delta\lambda$ . La figure A.2-a propose un ajustement de l'équation  $\epsilon_{\Delta\lambda} \equiv \epsilon = f(h)$  à partir des données trouvées dans la littérature [363] et calculées suivant l'équation (A.13) pour une température  $T = 25^\circ C$ . Nous avons vérifié que les propriétés optiques d'absorption infrarouge ne dépendent pas de la température comme le suggère l'insert de la figure A.2-a.

Enfin, nous avons vérifié dans la littérature si des estimations de correction concernant la forme de l'échantillon ou l'angle d'émission avaient été faites. En ce qui concerne l'angle d'émission, une figure tirée de [165] est proposée en figure A.2-b. Celle-ci estime la correction à apporter à l'émissivité  $\epsilon$  en fonction de l'angle de visualisation<sup>3</sup> par rapport à la normale à une

---

2. En réalité, la loi de Kirchoff énonce que l'émissivité est strictement égale à l'absorptivité. L'équation mentionnée fusionne donc la loi de Kirchoff à la conservation de l'énergie.

3. ici noté  $\theta$  mais noté  $\varphi$  dans les sections précédentes.



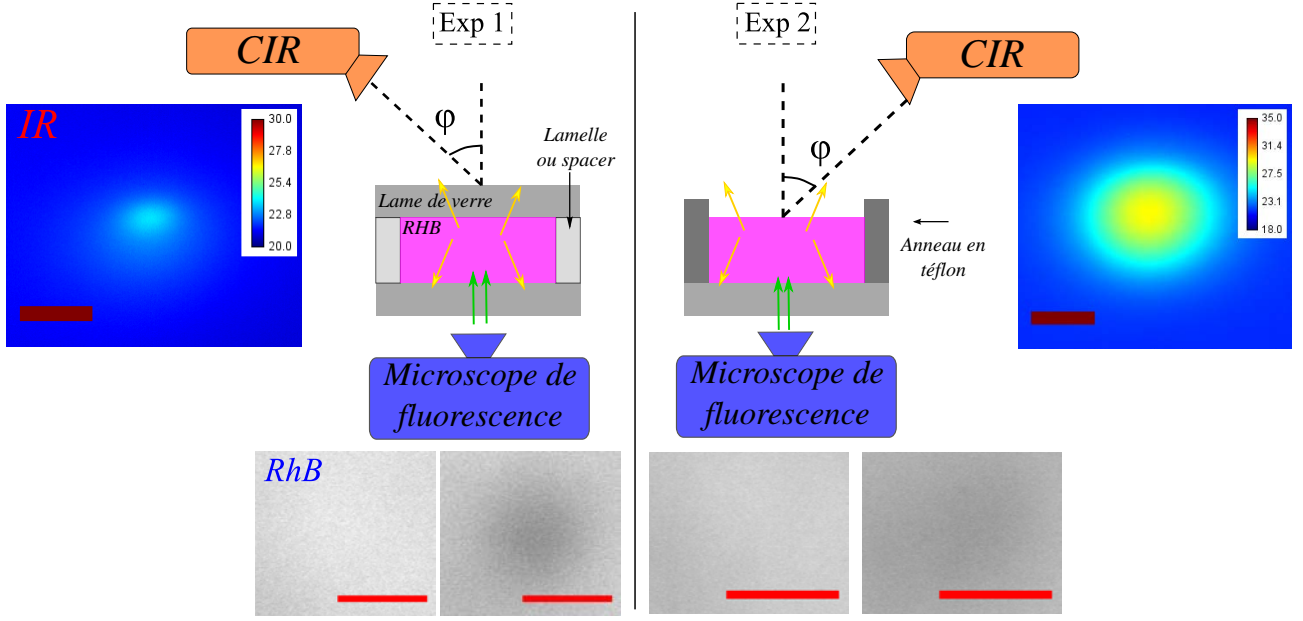
**Figure A.2** – Simulation de l'émissivité. **a)** Calcul de l'émissivité sur la plage  $\Delta\lambda = 1.5 - 5.1 \mu\text{m}$  à partir de la méthode proposée dans [157]. Un ajustement de type exponentiel permet de déterminer le coefficient d'absorption moyen de l'eau sur  $\Delta\lambda$  :  $\beta_{IR}^{-1} \approx 55 \mu\text{m}$ . En insert : évolution de  $\beta_{IR}$  en fonction de la température. **b)** Figure tirée de [165] indiquant la dépendance de l'émissivité par rapport à l'angle entre la normale à une surface et la position de vision. Ce facteur correctif dépend du rapport d'indice entre les deux milieux séparant la surface.

surface délimitant deux milieux d'indices de réfraction différents. Pour des rapports d'indices  $n_1/n_2 \approx 1.3$  correspondant à l'interface eau-air, la correction à prendre en compte est proche de 1 tant que  $\theta \equiv \varphi < 60^\circ$  ce qui est le cas dans notre expérience. Enfin, la goutte étant bombée avec un angle de contact aux alentours de  $\theta = 10 - 40^\circ$  (selon les solutions utilisées), il se peut que l'émissivité change aussi. Une fonction de l'angle de contact et de visualisation a été proposée dans [158] mais cette correction n'est essentielle que pour de forts angles de contacts, qui dans cette référence sont supérieurs à  $90^\circ$ . Ainsi, il est raisonnable, dans le cas des échantillons étudiés dans cette thèse, de négliger la dépendance en angle pour l'émissivité.

### C. Opacité d'une lame de verre : estimation

Le verre est généralement connu pour être opaque au rayonnement infrarouge. Néanmoins il y a toujours une fraction de rayonnement qui peut être émise pour un corps gris. Ici, nous proposons une méthode pour estimer la valeur de la transmittance  $\tau_s$  d'une lame de verre d'épaisseur  $h_s = 1 \text{ mm}$  sur la plage  $\Delta\lambda$ .

L'idée est de comparer la mesure que propose deux expériences quasi-identiques comme présenté sur la figure A.3. Pour un échantillon d'épaisseur  $H = 300 \mu\text{m}$  à température ambiante  $T_a = 293 \text{ K}$  irradié à une puissance  $P_{in} = 60 \text{ mW}$  sur  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ , une première expérience (exp 1) consiste à récupérer une image du champ de température avec la caméra IR lorsque l'échantillon est recouvert d'une lame de verre. Une seconde expérience (exp 2) est réalisée en retirant la lame de verre du dessus. Les deux expériences sont réalisées avec une solution de Rhodamine B pour obtenir le vrai champ de température d'une autre manière.



**Figure A.3** – Estimation de l'opacité d'une lame de verre. Deux expériences sont comparées : le chauffage, par un laser de puissance  $P_{in} = 60 \text{ mW}$ , d'une couche de rhodamine B confinée (à gauche, d'épaisseur  $H = 300 \mu\text{m}$ ), et le chauffage de la même couche à l'air libre (à droite). La température est déterminée par la caméra infrarouge et par fluorescence avec la Rhodamine B.

En reprenant le raisonnement menant aux équations (A.6) et (A.9), il est possible de montrer que la température donnée par la caméra dans l'expérience 1 vaut (en négligeant l'air sous l'échantillon) :

$$T_{m,e1}^4 \approx \rho_{s,a} T_a^4 + \epsilon_g \tau_v (1 - \rho_{g,s}) (1 - \rho_{s,a}) T_{RhB}^4 + \epsilon_s T_s^4 ((1 - \rho_{s,a}) + \tau_s (1 - \epsilon_g) (1 - \rho_{g,s})^2 (1 - \rho_{s,a})) \quad (\text{A.15})$$

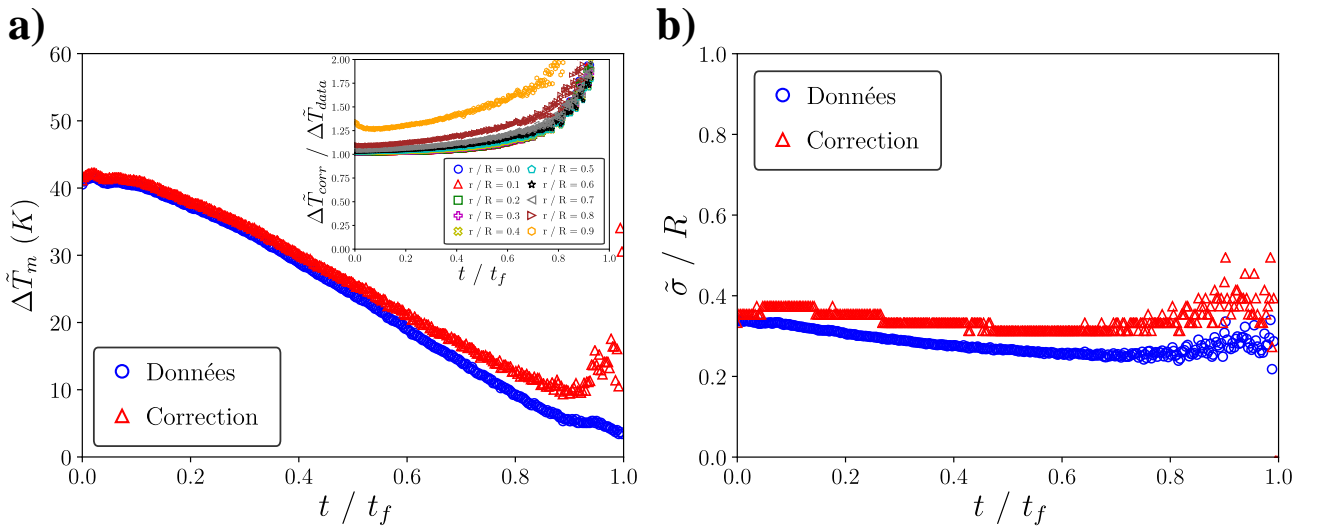
et dans l'expérience 2 :

$$T_{m,e2}^4 \approx \rho_{g,a} T_a^4 + \epsilon_g (1 - \rho_{g,a}) T_{RhB}^4 + \epsilon_s T_s^4 (1 - \epsilon_g) (1 - \rho_{g,s}) (1 - \rho_{g,a}) \quad (\text{A.16})$$

où ici  $T_{m,e1}$  et  $T_{m,e2}$  sont les températures mesurées par la caméra infrarouge et  $T_{RhB}$  est la température déterminée par la Rhodamine B. Les deux expériences ont été prises au même instant après le début du chauffage. A priori, nous aurions dû obtenir des températures différentes à cause des conditions aux limites. Néanmoins, comme le montrent les images de la figure A.3, les températures obtenues avec la méthode de fluorescence donnent le même résultat :  $T_{RhB} = (310 \pm 1) \text{K}$  (au centre du laser). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à faible puissance (et température), le substrat ne chauffe que très peu, et l'évaporation (dans le cas de l'eau) ne refroidit presque pas l'interface [173, 174, 213]. Nous supposons aussi par la même occasion que la température dans les substrats est la même. Il est alors possible de déterminer la valeur de  $\epsilon_s T_s^4$  dans l'équation (A.16), et de l'injecter dans l'équation (A.15) afin d'obtenir :  $\tau_s = 0.085$ .

## D. Correction sur les données expérimentales et limitations

Les équations (A.6) et (A.9) ont été utilisées pour évaluer la correction à apporter sur des données expérimentales. L'évolution des paramètres du champ de température (amplitude  $\Delta\tilde{T}_m$  et largeur  $\tilde{\sigma}/R$  renormalisée) en fonction du temps pour une goutte typique sont représentées sur la figure A.4. Ici, nous comparons les données brutes (en bleu) face aux données corrigées (en rouge). Pour l'insert de la figure (a), il s'agit du rapport "corrigé / mesuré" qui est tracé en fonction du temps pour plusieurs positions radiales dans la goutte. Dans tous les cas, les données corrigées restent proches des données mesurées mais légèrement supérieures. Les tendances restent identiques pour des temps inférieurs à 75% du temps d'évaporation. Tant que l'épaisseur de la goutte n'est pas trop faible et que la mesure s'effectue au niveau du centre de la goutte, les résultats restent identiques à la mesure brute. Ceci s'explique par le fait que le rayonnement reçu est celui émis par les  $L = \beta_{IR}^{-1} = 55 \mu m$  sous l'interface eau-air, et que le substrat n'influe peu sur la mesure à cette échelle. Enfin, la largeur du champ de température reste quasi constante au cours du temps. L'erreur relative entre la mesure et les données corrigées est au grand maximum de 10%.



**Figure A.4** – Comparaison entre données expérimentales brutes et corrigées pour une goutte d'eau dans les conditions  $V = 1 \mu L$ ,  $R = 1570 \mu m$ ,  $t_f = 167 s$ ,  $RH = 60\%$ ,  $P_{in} = 105 mW$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . **a)** Amplitude du pic de température au cours du temps. En insert : rapport entre température corrigée et mesurée au cours du temps pour plusieurs positions dans la goutte. **b)** Largeur du champ de température au cours du temps.

**Conclusion partielle :** Ces résultats constituent une première compréhension et une première correction des données obtenues malgré les différents avertissement concernant la difficulté de mise en oeuvre de cette technique [157, 160, 167, 242]. Néanmoins, le champ de température reste correctement quantifié lorsque l'échantillon a une épaisseur plus grande que la longueur de pénétration des infrarouges  $\Delta\lambda$  dans celui-ci. Malgré tout, il y a quelques nouvelles corrections à apporter, dont notamment l'effet de multiples réflexions dans une couche (que nous allons détailler dans le prochain paragraphe), ou encore le véritable lien entre les équations (A.6) et (A.9). Cette dernière approximation conduit au fait que la température du substrat est homogène sous la goutte et qu'elle est égale à la température du substrat au bord de la goutte.



Nous avons donc supposé que  $T_s(r) = T_s$  ce qui n'est très probablement pas le cas ici. Pour pallier à ce problème, il faudrait simuler l'évolution de la température dans le substrat à partir d'une source de température extérieure qui correspond au chauffage dans la goutte, d'en déduire la répartition spatiale, et de la corriger localement.

### E. Prise en compte des coefficients de réflexion multiple

Un phénomène qui n'est pas pris en compte dans la correction proposée ci-dessus est le problème des réflexions multiples sur les interfaces [160,167]. Nous avons essayé de l'implémenter dans la correction mais sans succès. Néanmoins le raisonnement a été le suivant : chaque réflexion d'un milieu 1 à une interface avec un milieu 2, ou une transmission d'un milieu 1 vers un milieu 3 par un milieu 2 d'épaisseur  $h$  est en réalité la somme d'une infinité de réflexions/transmissions dans le milieu 2 en partie opaque. Un schéma du problème est proposé sur la figure A.5. Ainsi, dans les équations (A.8) et (A.5), il faut modifier les coefficients de réflexion/transmissions simples par des coefficients plus généraux.

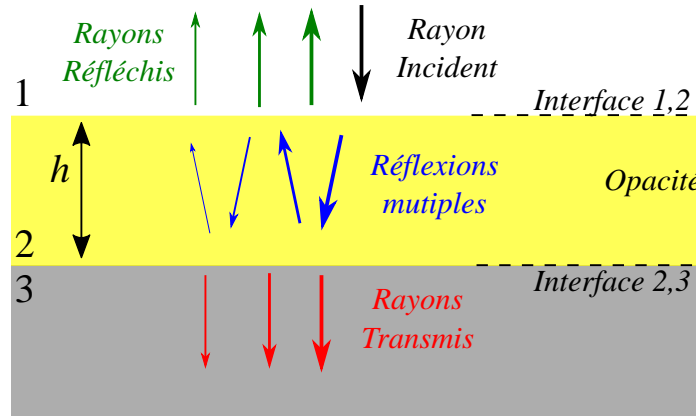


Figure A.5 – Schéma simplifié du problème : principe des réflexions multiples.

Pour le rayon incident sur l'interface entre les milieux 1 et 2, nous obtenons un rayon réfléchi global qui est la somme de rayons :

- Réfléchi par l'interface 1/2 (coefficient :  $\rho_{1,2}$ )

- transmis par l'interface 1/2 puis transmis par le milieu 2 en partie opaque, pour ensuite être réfléchi par l'interface 2/3 puis transmis par le milieu 2 en partie opaque puis transmis par l'interface 1/2 (coefficient :  $(1 - \rho_{1,2}\tau_2^2\rho_{2,3})$ ).

- cette dernière étape est répétée plusieurs fois de suite, à chaque étape, puis une réflexion supplémentaire par l'interface 1/2.

Ainsi, le coefficient de réflexion totale<sup>4</sup>  $R_{1,2,3}$  dans ce cas fait intervenir une suite géométrique

4. si on veut un rayon qui part du milieu 2 et qui est renvoyé vers le milieu 1, l'équation à prendre en compte est :  $\text{éq(A.17)} - \rho_{1,2} / (1 - \rho_{1,2})$

qui, après calcul, donne :

$$R_{1,2,3} = \rho_{1,2} + \frac{(1 - \rho_{1,2})^2}{\rho_{1,2}} \left( \frac{1}{1 - \rho_{1,2}\rho_{2,3}\tau_2^2} - 1 \right) \quad (\text{A.17})$$

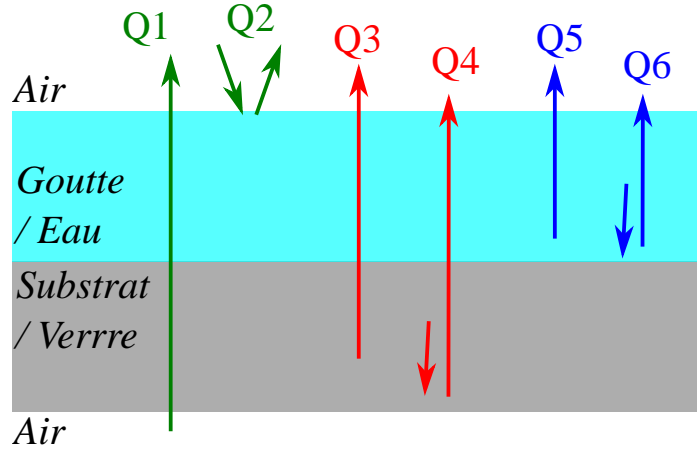
Pour le coefficient de transmission totale<sup>5</sup>  $\tau_{1,2,3}$  cela donne :

$$\tau_{1,2,3} = \frac{(1 - \rho_{1,2})(1 - \rho_{2,3})\tau_2}{1 - \rho_{1,2}\rho_{2,3}\tau_2^2} \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, l'équation (A.5) devient :

$$T_{m,z2}^4 = T_s^4(1 + \rho_{a,s}\tau_s) \left( \frac{(1 - \tau_s)(1 - \rho_{a,s})}{1 - \rho_{a,s}^2\tau_s^2} \right) + T_a^4 \left( \rho_{a,s} + \frac{\tau_s(1 - \rho_{a,s})^2 + \rho_{a,s}\tau_s^2(1 - \rho_{a,s})^2}{1 - \rho_{a,s}^2\tau_s^2} \right) \quad (\text{A.19})$$

En ce qui concerne l'équation (A.8), il faut prendre en compte le fait que les réflexions multiples peuvent faire de multiples allers-retours entre la couche associée à la goutte et celle associée au substrat. Pour simplifier le calcul, nous distinguons les rayons de la zone 1 de la figure A.1 en 6 groupes différents comme le montre la figure A.6.



**Figure A.6** – Schéma ré-adapté de la figure A.1 pour tenir compte des réflexions multiples dans toutes les couches.

Nous allons détailler le calcul pour les rayons Q1 provenant de l'air et traversant le substrat et la goutte. Tout d'abord, ces rayons sont, à l'aide de multiples réflexions / transmissions transmis par le substrat (coefficient multiple dans le sens Air-Substrat-Goutte) puis par la goutte (coefficient multiple dans le sens Substrat-Goutte-Air). Ensuite, une partie de ces rayons est réfléchi par la goutte (après de multiples allers-retours dedans) pour ensuite être réfléchi par le substrat (après de multiples allers-retours dedans) pour enfin être transmise par la goutte. Alors nous obtenons :

$$\frac{Q_1}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_a^4} = \frac{\tau_{A,S,G} \frac{\tau_{S,G,A}}{1 - \rho_{s,g}}}{1 - \frac{R_{A,G,S} R_{G,S,A}}{(1 - \rho_{a,g})(1 - \rho_{g,s})}} \quad (\text{A.20})$$

5. si on veut un rayon qui part du milieu 2 et qui est renvoyé vers le milieu 1, l'équation à prendre en compte est :  $\text{éq(A.18)} / (1 - \rho_{1,2})$

Ce type de raisonnement peut alors s'étendre pour les autres sources de rayonnement :

$$\frac{Q_2}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_a^4} = R_{A,G,S} + \frac{\tau_{A,G,S} \frac{\tau_{S,G,A} R_{G,S,A}}{1-\rho_{s,g}}}{1 - \frac{R_{S,G,A} R_{G,S,A}}{(1-\rho_{g,s})^2}} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{Q_3}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_s^4 (1-\tau_s)} = \frac{\frac{\tau_{A,S,G} \tau_{S,G,A}}{1-\rho_{s,a}}}{1 - \frac{R_{S,G,A} R_{G,S,A}}{(1-\rho_{g,s})^2}} \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{Q_4}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_s^4 (1-\tau_s)} = \frac{\frac{\tau_{S,G,A} R_{G,S,A} - \rho_{g,s}}{1-\rho_{s,g}}}{1 - \frac{R_{S,G,A} R_{G,S,A}}{(1-\rho_{g,s})^2}} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{Q_5}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_g^4 \epsilon_g} = \frac{\tau_{S,G,A}}{1-\rho_{s,g}} + \frac{\frac{\tau_{S,G,A} R_{S,G,A} - \rho_{g,s}}{1-\rho_{s,g}} \frac{R_{G,S,A}}{1-\rho_{s,g}}}{1 - \frac{R_{S,G,A} R_{G,S,A}}{(1-\rho_{g,s})^2}} \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{Q_6}{F_{\Delta\lambda}\sigma_S T_g^4 \epsilon_g} = \frac{R_{A,G,S} - \rho_{a,g}}{1-\rho_{a,g}} + \frac{\frac{\tau_{A,G,S} \tau_{S,G,A} R_{G,S,A}}{1-\rho_{a,g}}}{1 - \frac{R_{S,G,A} R_{G,S,A}}{(1-\rho_{g,s})^2}} \quad (\text{A.25})$$

Néanmoins, cette méthode n'a pas pu converger numériquement.

## II. Vérification de la mesure IR thermique par rapport aux couches planes

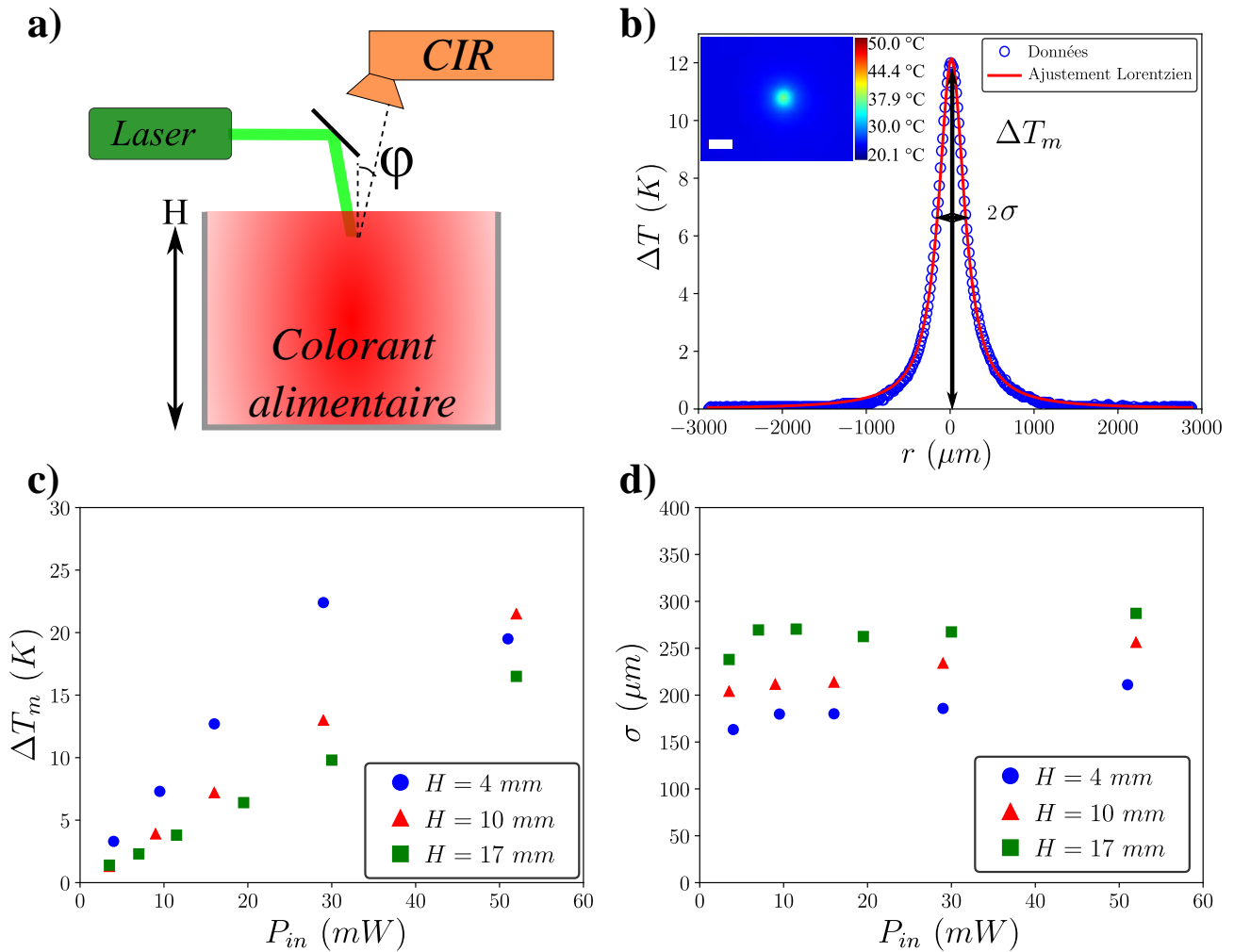
Il a été montré expérimentalement [148–150] que l'élévation de température induite dans une couche de liquide et engendrée par l'absorption d'une onde laser gaussienne pouvait s'apparenter à une lorentzienne. Ce type de distribution de température avait notamment été donnée par l'utilisation de la technique de thermométrie par fluorescence. Pour vérifier si ce profil de température est retrouvé avec la caméra infrarouge, l'expérience proposée sur la figure A.7 a été réalisée.

Un bécber de colorant alimentaire rouge est rempli jusqu'à une épaisseur  $H$ . Un laser Nd :YAG doublé ( $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$ ) non focalisé est envoyé au centre de l'échantillon afin que le laser soit absorbé. La caméra infrarouge observe la surface du bécber avec un angle  $\varphi$  proche de 0 par rapport à la verticale. Contrairement aux cas étudiés dans la littérature, l'échantillon n'est pas confiné et possède une épaisseur égale voire supérieure à sa largeur. Ces choix ont été faits pour pouvoir dans un premier temps réaliser la mesure (une lame de verre au dessus du montage aurait rendu l'échantillon opaque), et dans un second temps limiter les effets dus à l'évaporation.

La figure A.7-b présente un profil typique observé après l'établissement de celui-ci<sup>6</sup>, avec l'image analysée en insert. Un ajustement lorentzien de la forme :

$$\Delta T = \frac{\Delta T_m}{1 + \left(\frac{r-r_0}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{A.26})$$

6. Environ 2.5 s après l'allumage du laser



**Figure A.7** – Vérification des profils et tendances observés dans la littérature. **a)** Schéma du montage réalisé. **b)** Profil typique de température obtenu pour un échantillon d'épaisseur  $H = 4 \text{ mm}$  et une puissance injectée  $P_{in} = 16 \text{ mW}$ . Un ajustement lorentzien décrit les points expérimentaux. En insert : image en couleur du profil traité : barre d'échelle =  $500 \mu\text{m}$ . **c-d)** Évolution de l'amplitude et de la largeur de la lorentzienne respectivement en fonction de la puissance injectée pour plusieurs épaisseurs d'échantillons.

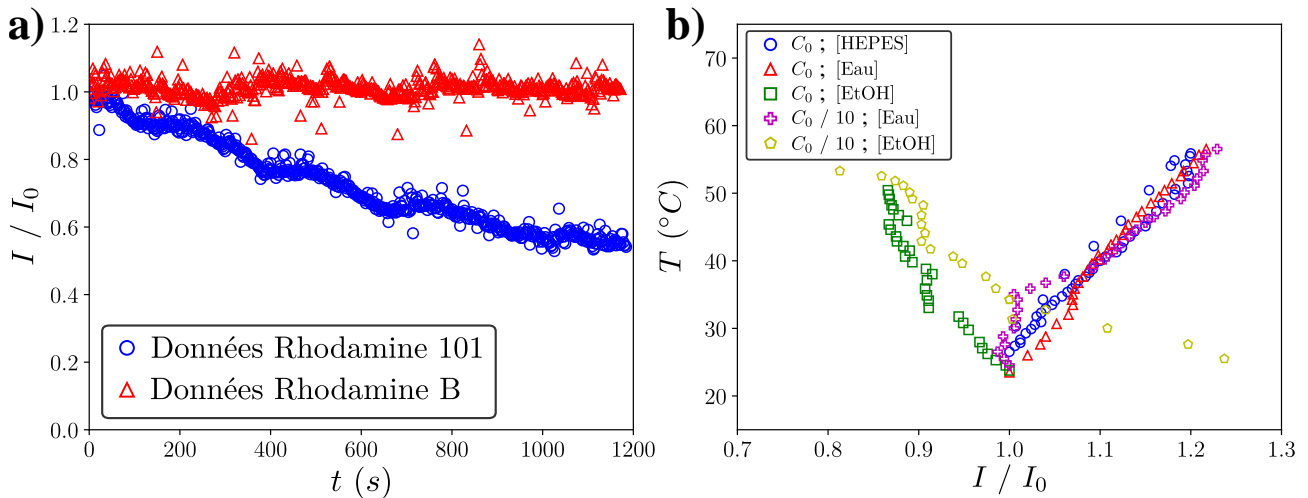
décrit les points expérimentaux avec un bon accord. On identifie  $\Delta T_m$  à l'amplitude de la lorentzienne et  $\sigma$  à sa largeur à mi-hauteur. Le type de profil lorentzien est alors retrouvé.

Ces deux derniers paramètres évoluent avec les paramètres du laser et l'épaisseur de l'échantillon. L'expérience a été répétée pour plusieurs paramètres afin de comparer les tendances observées à celles de la littérature [148, 149]. La figure A.7-c montre l'évolution de  $\Delta T_m$  en fonction de  $P_{in}$ , tandis que A.7-d représente l'évolution de  $\sigma$ . Dans le premier cas, l'amplitude de température augmente linéairement avec la puissance injectée comme observé dans la littérature [149]. Ces résultats se retrouveront dans le chapitre 4 pour modéliser l'élévation de température. En revanche cette augmentation est moins importante pour les fortes épaisseurs contrairement au cas présenté dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous sommes en régime de forte épaisseur. En revanche, la largeur du champ de température ne varie pas significativement avec la puissance injectée, et augmente avec l'épaisseur de l'échantillon. Ces observations sont en accord avec la littérature.

### III. La Rhodamine 101

La Rhodamine 101 <sup>7</sup> (Sigma-Aldrich) est une molécule fluorescente <sup>8</sup> dont le rendement quantique de fluorescence ne dépend pas de la température selon [147, 364]. La Rhodamine 101 est préparée à une concentration  $C_0 = 3 \text{ mg/L}$  par dilution dans une solution aqueuse d'HEPES selon [149, 150].

Tout d'abord, la Rhodamine 101 utilisée est délicate à manipuler puisque le rendement quantique de fluorescence diminue au cours du temps même en l'absence de chauffage comme le montre la figure A.8-a. Les résultats de la calibration sont présentés sur la figure A.8-b dans différents solvants. Étrangement, contrairement à la référence dont est inspirée cette solution, l'intensité de fluorescence varie avec la température. D'autres références proposent une solubilisation de la Rhodamine 101 dans de l'eau pure ou de l'éthanol (EtOH) [365], voire même à des concentrations plus basses ( $C_0/10$ ) pour éviter tout problème d'agrégation. Dans tous les cas étudiés, l'intensité de fluorescence n'est pas constante. La seule différence qu'il y a entre toutes ces propositions et que montre la A.8-b, est que le comportement  $I(T)$  diffère entre une solution d'eau et une solution d'éthanol. Dans le cas de l'eau, la fluorescence augmente avec la température, et c'est l'inverse dans le cas de l'éthanol.



**Figure A.8** – Calibration de la Rhodamine 101. **a)** Évolution de l'intensité de fluorescence renormalisée d'une solution de rhodamine en fonction du temps sans chauffage laser. **b)** Température mesurée en fonction de l'intensité de fluorescence renormalisée pour plusieurs solutions ( $C_0 = 3 \text{ mg/L}$ ).

**Conclusion :** Ces résultats incompris ne nous permettent pas d'utiliser la Rhodamine 101 dans notre expérience pour détecter d'éventuelles déplétions de concentration comme observé dans [150].

7.  $C_{32}H_{30}N_2O_3$ ;  $M = 490 \text{ g/mol}$ ;  $s = 50 \text{ g/L}$  à  $20^\circ\text{C}$  dans l'eau

8.  $\lambda_{exc} = 560 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 589 \text{ nm}$

## IV. Comparaison de plusieurs protocoles de nettoyage

Plusieurs tests de lavage ont été faits afin de choisir celui qui pouvait satisfaire les deux critères suivants : angles de contact  $\theta$  initial suffisamment petits pour pouvoir considérer des gouttes en forme de calottes sphériques mouillantes, mais pas trop grand pour rester dans une configuration "effet tâche de café"<sup>9</sup>; et répétabilité des résultats : dispersion  $\Delta\theta$  petite. Ce paramètre est déterminé géométriquement à partir des images prises de côté. Pour plusieurs associations de nettoyage avec de l'acétone (Ac), de l'eau (E) et de l'éthanol (EtOH), puis de séchage avec de l'air comprimé ou de l'argon, nous avons répété l'expérience dix fois afin d'en extraire l'angle moyen de contact  $\theta_0$  et sa dispersion  $\Delta\theta$ . Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Test	Nettoyage	Séchage	Répétition	Solution	$\theta_0(^{\circ})$	$\Delta\theta(^{\circ})$
1	Ac - E - EtOH	Air	1 fois	eau	11	2
<b>2</b>	<b>Ac - E - EtOH</b>	<b>Air</b>	<b>2 fois</b>	<b>eau</b>	<b>14</b>	<b>2</b>
3	Ac - E - EtOH	Air	3 fois	eau	17	3
4	Ac - E - EtOH	Air	2 fois	eau + billes	13	2
5	Ac - E - EtOH	Argon	2 fois	eau	14	2
6	Ac - EtOH - E	Air	2 fois	eau	21	3

**Tableau A.1** : Test de dispersion de mouillabilité sur une lame de verre pour plusieurs protocoles.

Parmi les critères imposés, il semblerait que le meilleur choix soit celui du protocole numéro 2 en gras du tableau A.1. Nous avons vérifié par la même occasion qu'une goutte contenant des billes ne change pas le résultat (test 4).

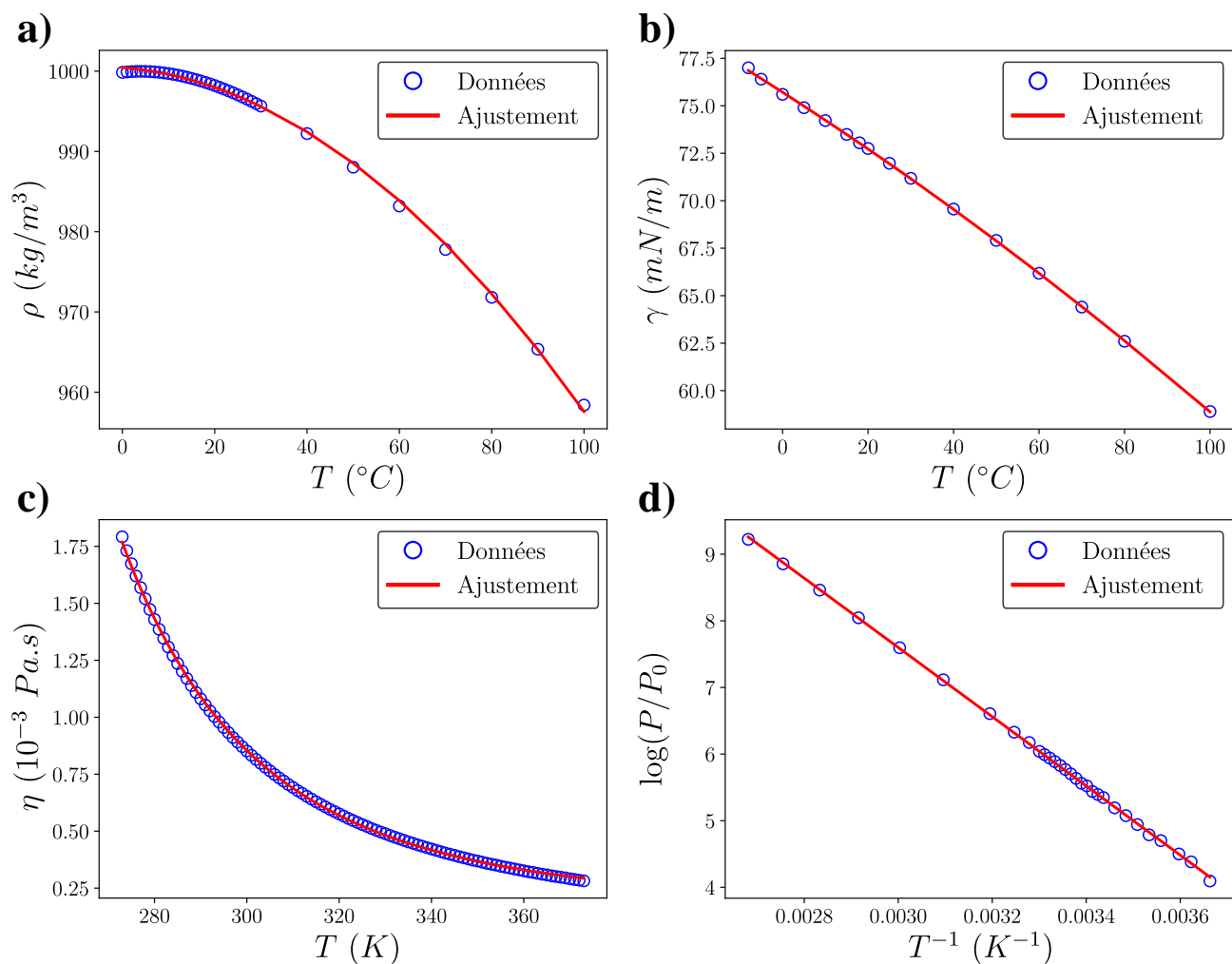
## V. Paramètres de l'eau

Les modèles des chapitres 3 et 4 exploitent la variation de certains paramètres physiques de l'eau pure par rapport à la température. Les courbes de ces variations sont proposées sur la figure A.9, et sont décrites par des ajustements dont les formes et coefficients sont proposés dans le tableau :

- Pour  $\gamma$  et  $\rho$  :  $y = ax^2 + bx + c$  avec  $T$  ( $^{\circ}C$ ),  $\gamma$  ( $mN/m$ ) et  $\rho$  ( $kg/m^3$ ).
- Pour  $\eta$  :  $y = ae^{-b/x} + c$  avec  $T$  ( $K$ ) et  $\eta$  ( $10^{-3}Pa.s$ ).
- Pour  $P_{sat}$  :  $y = c - bx$  avec  $x$  étant  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) et  $y$  étant  $\ln(P_{sat}/P_0)$  et  $P_0 = 1 bar$

Coefficient	a (USI)	b (USI)	c (USI)
$\rho$	$(-3.8 \pm 0.08) 10^{-3}$	$(-4.8 \pm 0.8) 10^{-2}$	$(1000.4 \pm 0.1)$
$\gamma$	$(-2.4 \pm 0.2) 10^{-4}$	$(-1.44 \pm 0.02) 10^{-1}$	$(74.7 \pm 0.02)$
$\eta$	$(1.39 \pm 0.08) 10^{-4}$	$(-2554 \pm 15)$	$(1.63 \pm 0.03) 10^{-1}$
$P_{sat}$	xxx	$(5198 \pm 15)$	$(23.19 \pm 0.05)$

9. Évaporation préférentiellement sur les bords et ancrage de la ligne de contact



**Figure A.9** – Variation de **a)** la masse volumique, **b)** la tension de surface avec l'air, **c)** la viscosité et **d)** la pression en vapeur saturante de l'eau pure en fonction de la température. Des ajustements différents décrivent les points expérimentaux.

# Annexe B

## Compléments du chapitre 3 : Mesures de vitesses et limitations concernant les écoulements et le dépôt

---

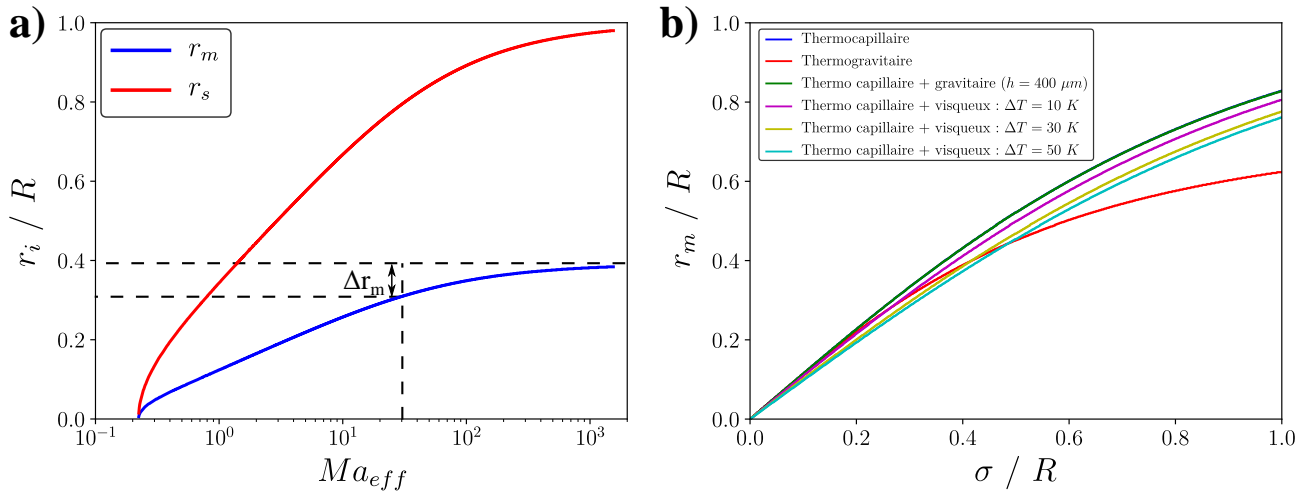
Dans cette annexe, nous présentons des résultats complémentaires concernant l'estimation des vitesses par suivi de particules, ainsi que l'effet de l'ellipticité d'une goutte, du chauffage décentré ou partiel du laser. Cependant, nous allons discuter dans un premier temps, de l'incertitude numérique (associée au modèle) sur le calcul de  $r_m$ .

### I. Discussion sur l'incertitude du calcul de $r_m$

Pour compléter la modélisation, nous avons estimé numériquement l'effet des autres écoulements sur la détermination de  $r_m$ . L'effet de l'évaporation est présenté sur la figure B.1-a pour une largeur de température  $\sigma = 0.35 R$  (valeur expérimentale typique). Le rapport entre l'effet thermocapillaire et l'effet d'évaporation est représenté par un nombre Marangoni effectif numérique  $Ma_{eff}$ . Le calcul de  $r_m$  est réalisé avec la première méthode :  $r_m \approx 2r^*$  où  $r^*$  correspond aux maxima de la vitesse radiale. Comme attendu, la taille de l'anneau Marangoni diminue lorsque l'évaporation prend de l'ampleur sur l'effet Marangoni (soit  $Ma_{eff}$  diminue). Il en est de même pour le rayon de stagnation  $r_s$ . Par définition  $r_s$  est toujours supérieur à  $r_m$  et deviennent tous les deux nuls quand  $Ma_{eff} < 0.2$ . Lorsque le nombre Marangoni effectif augmente, les valeurs de  $r_m$  et de  $r_s$  se rapprochent de valeurs constantes. Ce sont ces valeurs que nous avons étudié dans le chapitre 3. En revanche, l'étude de ces valeurs à fort  $Ma_{eff}$  donnent une légère surestimation  $\Delta r_m$  sur la taille de l'anneau Marangoni par rapport à la réalité. L'erreur  $\Delta r_m$ , pour  $\sigma / R = 0.35$ , peut être estimée à partir du graphique de la figure B.1-a. Cette incertitude est difficile à estimer puisqu'il faudrait "mesurer" l'ensemble des nombres Marangoni, en l'absence de technique PIV développée, pour toutes les expériences réalisées.

L'effet des autres phénomènes sur la taille de l'anneau  $r_m$  est présentée sur la figure B.1-b où l'on représente la taille de l'anneau Marangoni (renormalisée) en fonction de la taille du





**Figure B.1** – Comparaison des différents effets sur la taille de l’anneau Marangoni. Ici les tailles  $r_m$  sont calculées avec la méthode du maximum de la vitesse radiale. **a)** Influence de l’évaporation, à travers le nombre Marangoni effectif  $Ma_{eff} = U_m / U_e$ , sur le rayon de stagnation  $r_s$  et la taille de l’anneau Marangoni  $r_m$ . La taille de l’anneau Marangoni dépend de l’évaporation quand  $Ma < 100$ . L’oubli de la prise en compte de l’évaporation entraîne une incertitude  $\Delta r_m$ . **b)** Influence des effets thermogravitaire et thermovisqueux sur la position de l’anneau  $r_m$  en fonction de la largeur du champ de température.

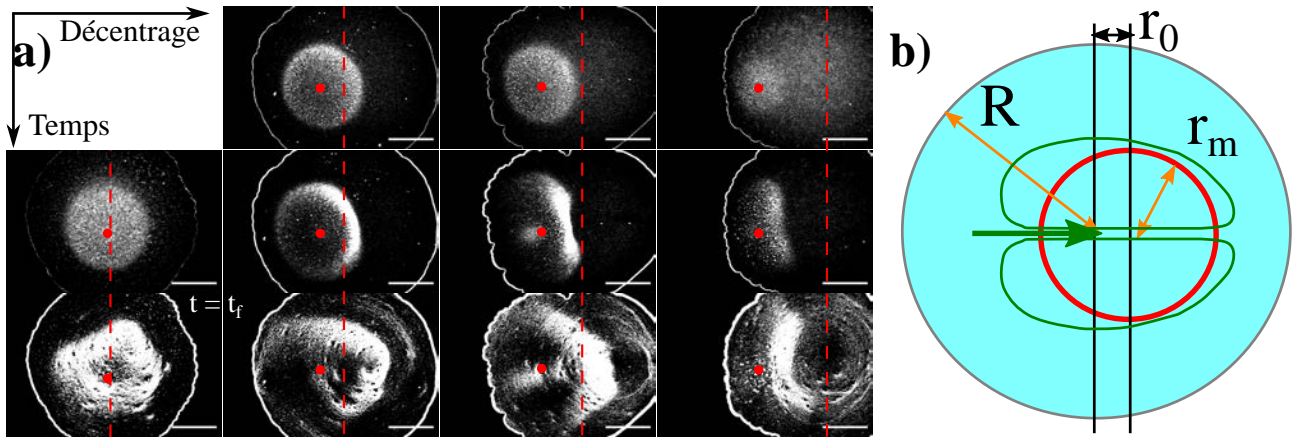
champ de température qui est essentiellement le seul paramètre dont dépend cet effet. L’effet thermocapillaire simple est représenté en bleu. Dans tous les cas, la taille des rouleaux de recirculation augmente avec la taille du champ de température. L’effet thermogravitaire, représenté en rouge donne une taille bien différente. Néanmoins, superposé à l’effet thermocapillaire pour une épaisseur de goutte  $h_0 = 400 \mu m$ , cet effet (la somme des deux est représentée en vert) est négligeable face à l’effet Marangoni. L’effet thermovisqueux a, quant à lui, tendance à faire diminuer la valeur de  $r_m$ . Cette diminution augmente avec la température, mais reste relativement petite lorsque l’extension du champ de température est petite.

**Conclusion partielle :** Ainsi, la détermination de  $r_m$  sans la prise en compte des effets "Non-Marangoni" donne une valeur qui est en générale susceptible d’être réduite de 10% selon l’amplitude des autres effets.

## II. Effets du chauffage laser asymétrique

Un point qui n’a pas été mentionné dans le chapitre 3 est que le centrage du laser par rapport à la goutte est réalisé manuellement. A cause de l’erreur de l’expérimentateur, le laser n’est que rarement parfaitement centré sur la goutte. Il a été montré dans la littérature [366] qu’un chauffage asymétrique brise la symétrie des écoulements et crée des écoulements en forme de "dipôles". Nous avons donc étudié l’effet du décentrage sur la forme des écoulements et l’influence sur les dépôts. Une résumé résumé l’influence de ce paramètre sur les écoulements est proposé sur la figure B.2-a.

Lorsque le décentrage du laser augmente, les écoulements se dissymétrisent et prennent la



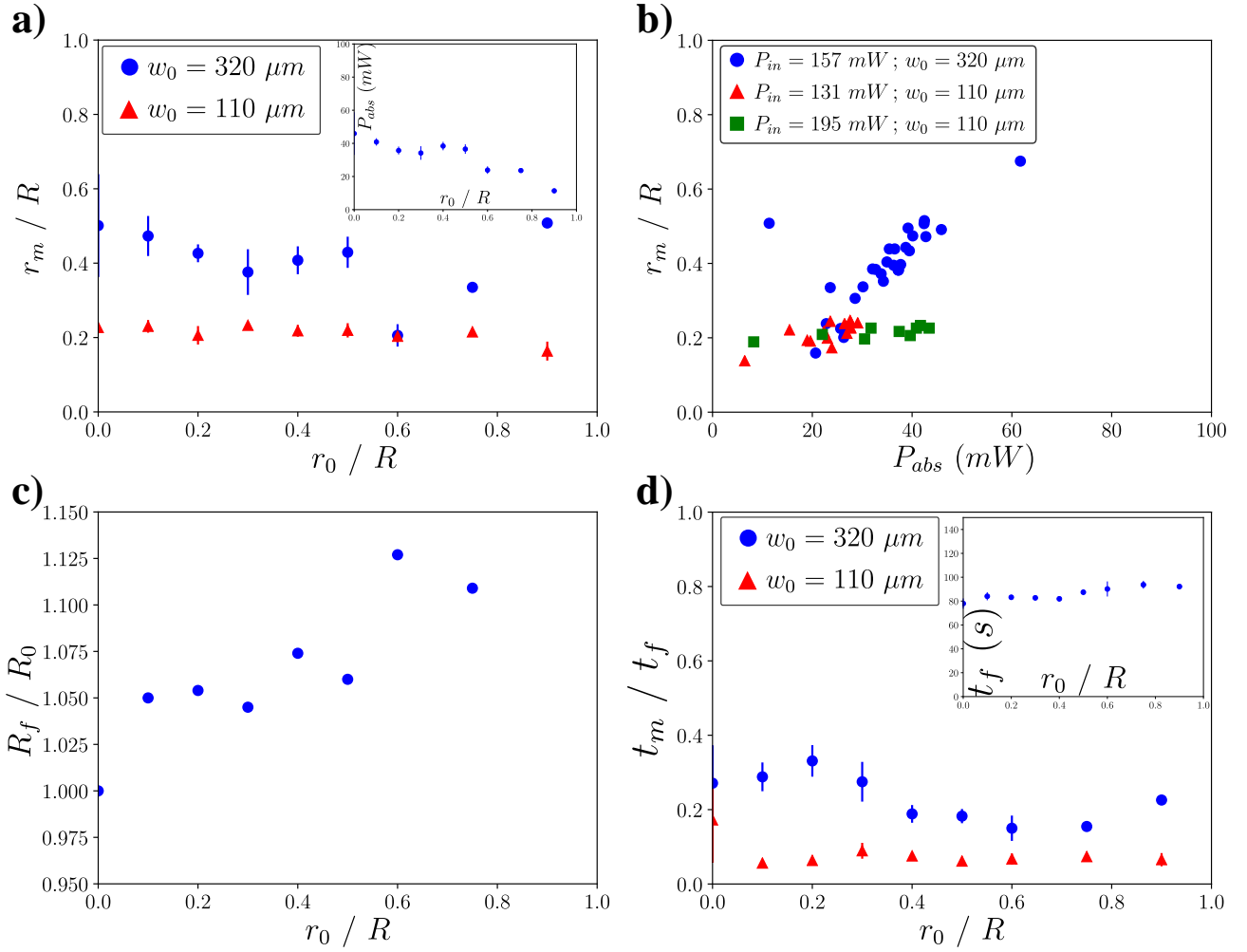
**Figure B.2** – **a)** Images d'écoulements et de dépôts (ligne du bas) lorsque le décentrage du chauffage augmente. Les lignes en pointillés rouges correspondent à l'axe de la goutte, et les points rouges au centre du laser. **b)** Schéma explicatif représentant la forme des écoulements. L'anneau Marangoni  $r_m$  n'est plus circulaire mais a une forme de dipôle lorsque le décentrage de  $r_0$  est non nulle.

forme d'écoulements "dipolaires". Les particules s'accumulent en forme de ligne au niveau du centre de la goutte à cause de ces écoulements : le dépôt en est alors déformé. L'efficacité (surface et densité) de ce dépôt semble dépendre du décentrage de manière subtile : un décentrage trop faible redonne plutôt un dépôt central circulaire ou ellipsoïdal, tandis qu'un fort décentrage entraîne de faibles écoulements qui accumulent peu de particules.

Ainsi, le décentrage du chauffage a une influence sur la taille des écoulements. La figure B.3-a montre que la taille caractéristique de l'anneau Marangoni semble diminuer quand le décentrage augmente pour une puissance injectée constante. Cette affirmation n'est plus valable pour des waists plus petits, indiquant que la capacité à dissymétriser les écoulements dépend elle-même de la taille des écoulements. La diminution de la taille avec l'augmentation du décentrage s'explique par le fait que la puissance absorbée par la goutte diminue à cause de la forme en calotte sphérique de la goutte. Ce propos est illustré par l'insert de la figure B.3-a. La figure B.3-b présente la taille de l'anneau Marangoni en fonction de la puissance absorbée (dépendant du décentrage). En reconsidérant la puissance absorbée comme :  $P_{abs}(r_0) = P_{in} \left(1 - \exp\left(-\beta h_0 \left(1 - \frac{r_0^2}{R^2}\right)\right)\right)$ , les tendances se retrouvent comme dans la section I du chapitre 2.

Un effet limitant de cette méthode est l'augmentation de la possibilité du sur-étalement de la goutte comme discuté précédemment. Le chauffage d'un côté de la goutte améliore le chauffage au bord et donc l'étalement comme le suggère la figure B.3-c. En parallèle d'une taille  $r_m$  qui diminue lorsque le laser est décentré, le temps d'apparition semble légèrement diminuer comme le montre la figure B.3-d. Encore une fois, ce dernier point est moins visible pour les petits waists à cause d'un pic de température moins large. Enfin, le temps d'évaporation est approximativement constant pour de faibles décentrages. Néanmoins, le temps d'évaporation augmente lorsque le décentrage dépasse  $r_0 = 0.5 R$ .

**Conclusion partielle :** Pour résumer, l'effet du décentrage du laser influe essentiellement sur la symétrie des écoulements et donc la forme des dépôts lorsque le décentrage est au moins



**Figure B.3** – Étude de l'effet du décentrage du laser. **a)** Taille de l'anneau Marangoni en fonction du décentrage pour les conditions  $V = 0.2 \mu\text{L}$ ,  $RH = 50\%$  et  $P_{in} = 157 \text{ mW}$ . En insert : puissance absorbée en fonction du décentrage. **b)** Taille de l'anneau Marangoni en fonction de la puissance absorbée corrigée par le décentrage. **c)** Taux d'étalement en fonction du décentrage pour les mêmes gouttes qu'en a) avec  $w_0 = 110 \mu\text{m}$  **d)** Temps d'apparition de l'anneau Marangoni pour les gouttes de a). En insert : le temps d'évaporation.

supérieur à la taille du waist laser (renormalisés par la taille de la goutte).

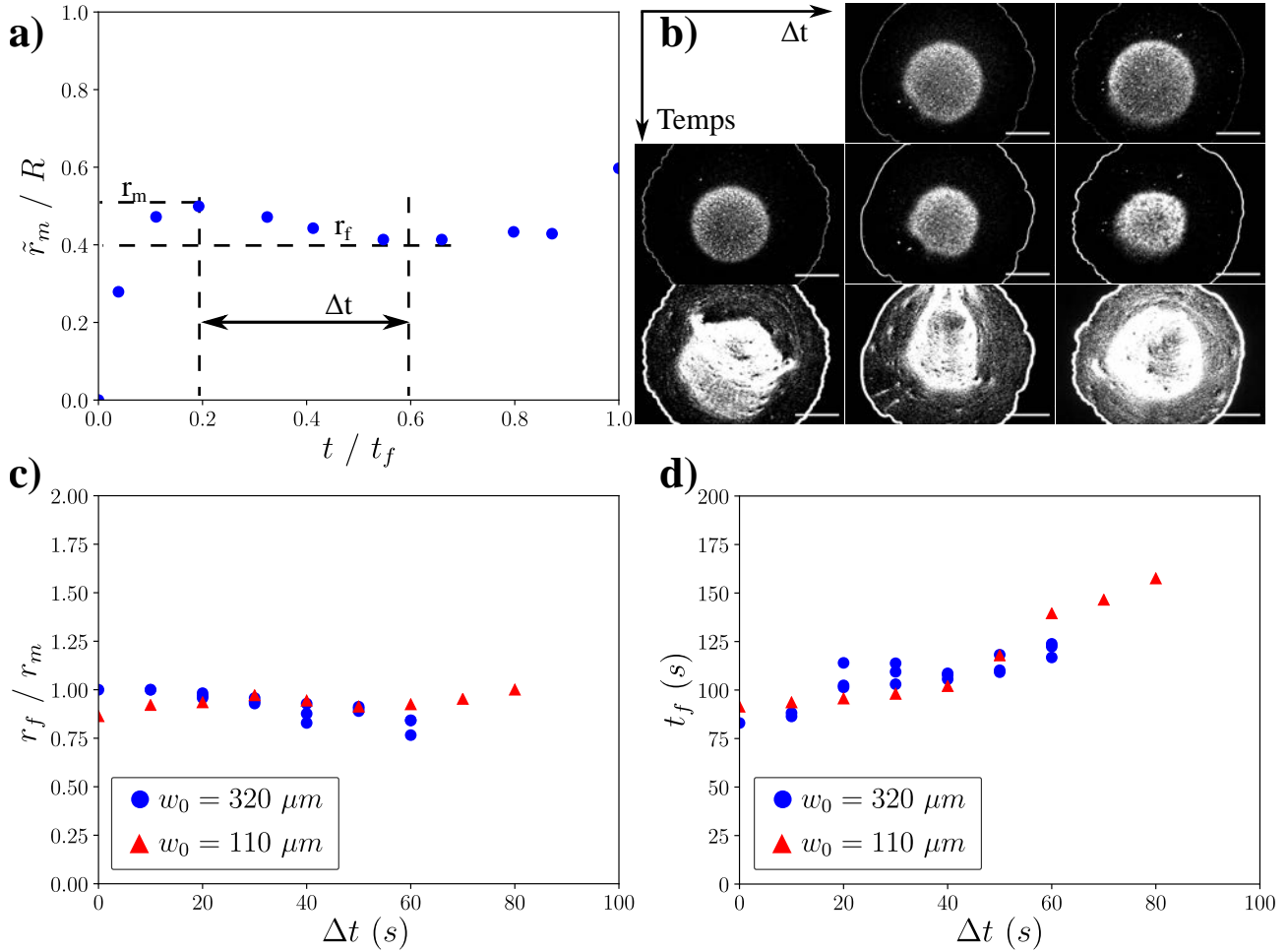
### III. Effets du chauffage partiel

Un autre paramètre qui peut jouer sur la taille des dépôts ainsi que la concentration en particules est le temps pendant lequel le laser est allumé par rapport au temps d'évaporation de la goutte. Ta *et al.* [124] ont montré qu'il est possible de passer d'un dépôt central à un dépôt plus homogène. Cependant, dans cette publication, l'effet exploité est une combinaison entre l'effet Marangoni thermique et l'évaporation différentielle<sup>1</sup>. Que devient cet effet de chauffage partiel quand le mécanisme des écoulements est l'effet Marangoni uniquement ?

La figure B.4 montre l'effet escompté. La figure B.4-a représente un cas expérimental ty-

1. Différence de taux d'évaporation entre deux points à cause d'un gradient de température.

picque : le laser est allumé jusqu'à ce que la taille de l'anneau se stabilise à la taille  $r_m$ , puis le laser est éteint durant un temps  $\Delta t$ , pendant lequel l'anneau atteint une taille  $r_f$  puis le laser est rallumé jusqu'à la fin de l'évaporation. Des images sont proposées sur la figure B.4-b montrant que ce temps  $\Delta t$  rend le dépôt plus homogène lorsque ce dernier augmente.

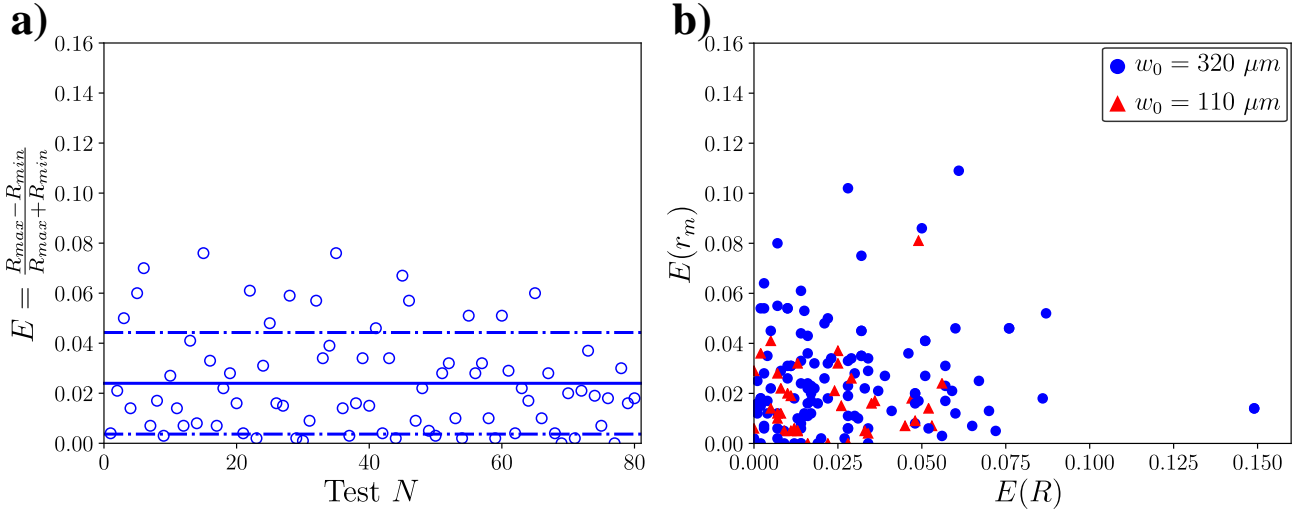


**Figure B.4** – **a)** Un exemple de la taille de l'anneau Marangoni en fonction du temps en présence d'une période  $\Delta t$  sans irradiation. **b)** Images montrant qu'un temps de non chauffage grand induit des dépôts plus homogènes. **c)** Évolution du rapport de taille  $r_f / r_m$  lié l'arrêt du chauffage en fonction de l'arrêt du chauffage pour les conditions  $V = 0.2 \mu L$ ,  $RH = 50\%$ , et  $P_{in} = 157 mW$ . **d)** Le temps d'évaporation pour les mêmes gouttes.

L'étude de la taille de l'anneau Marangoni, montre que le rapport  $r_f / r_m$  évolue avec le temps de non chauffage  $\Delta t$  comme le montre la figure B.4-c. Dans le cas d'un waist  $w_0 = 320 \mu m$ , ce rapport diminue, tandis que la tendance est inversée pour  $w_0 = 110 \mu m$ . Actuellement nous n'avons pas d'explication permettant de comprendre cette observation. En revanche, la figure B.4-d montre que le temps d'évaporation augmente quand  $\Delta t$  augmente. Ce dernier point se comprend par le fait que l'évaporation est un phénomène qui prend en compte la goutte dans sa globalité et dépend de la température de l'échantillon.

## IV. Effets de l'ellipticité de la goutte

De la même manière que le centrage du laser sur la goutte, un effet indésirable apparaît au moment du dépôt de la goutte sur le substrat : cette dernière peut adopter une ligne de contact elliptique à cause de potentielles inhomogénéités du substrat. Nous savons que, de par la littérature, lorsque les particules sont de formes elliptiques, des phénomènes capillaires apparaissent et modifient localement les écoulements (généralement au bord de la goutte) [78, 81, 82, 367]. Ce même type de phénomène pourrait déformer l'anneau Marangoni dans le cas où la goutte serait très elliptique.



**Figure B.5** – Étude de l'ellipticité. **a)** Statistique de l'ellipticité des gouttes sur 80 tests pour des gouttes de volume  $V = 0.1 \mu L$  sous humidité  $RH = 50\%$ . En moyenne l'ellipticité est de  $E = 0.022 \pm 0.020$ . **b)** Ellipticité de l'anneau Marangoni en fonction de l'ellipticité de la goutte pour les mêmes gouttes que a). Aucune corrélation ne ressort.

Pour vérifier si cet effet est notable, nous avons étudié la corrélation entre l'ellipticité de la goutte et l'ellipticité des rouleaux de recirculation. Nous définissons l'ellipticité comme le rapport entre la différence des axes sur leur somme<sup>2</sup>. Une statistique est représentée sur la figure B.5-a pour des gouttes de volume  $V = 0.1 \mu L$  sous humidité  $RH = 50\%$ . En moyenne l'ellipticité est de  $E = 0.022 \pm 0.020$  ce qui est assez petit.

La figure B.5-b représente l'influence de l'ellipticité de la goutte sur l'ellipticité de l'anneau Marangoni pour les mêmes gouttes que la figure B.5-a. Les données sont extrêmement dispersées indiquant qu'aucune corrélation entre ces deux paramètres n'apparaît à notre échelle.

2.  $E = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max} + R_{min}}$

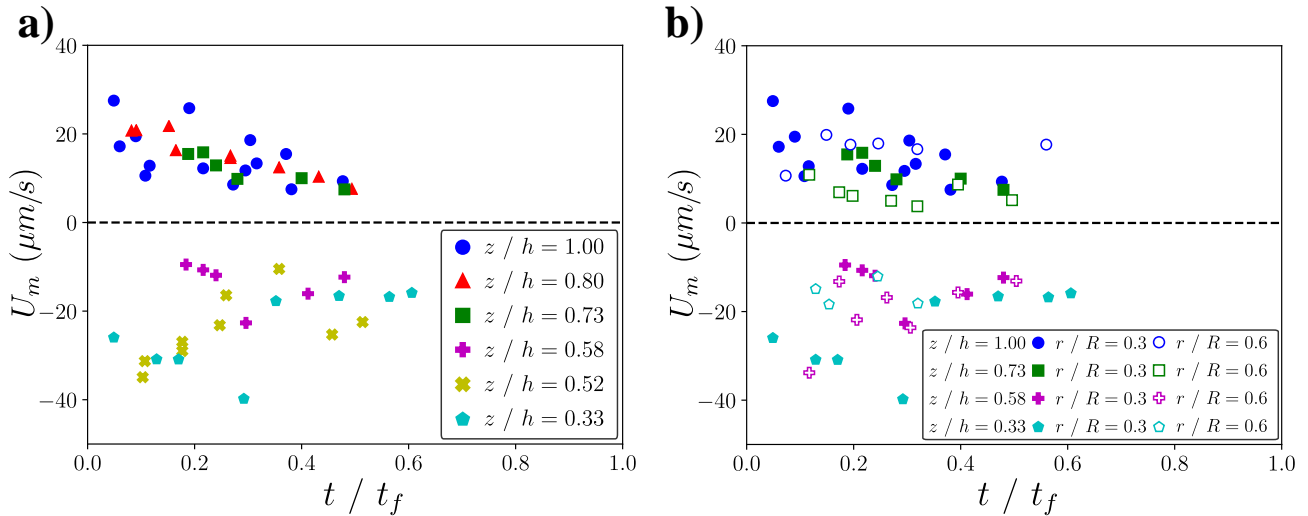
## V. Complément de résultats sur le suivi de particules

Nous présentons dans cette partie un complément de l'étude de l'amplitude du champ de vitesse au cours du temps. Pour cela, les objectifs de microscope de visualisation utilisés sont présentés dans le tableau B.1 :

Objectif ( $O_M$ )	Ouverture numérique $NA$	Profondeur de champ $\left(\frac{n\lambda}{NA^2}\right)$ ( $\mu m$ )
Olympus x2.5 MPlan/Apo	0.08	300
Olympus x20 LMPlanFIN	0.40	13
Olympus x50 LMPlanFl	0.50	8

**Tableau B.1** : Ouverture numérique et profondeur de champ des objectifs de visualisation utilisés.

Une étude temporelle pour plusieurs altitudes est présentée sur la figure B.6-a à la position  $r = 0.3 R$ . Le module des vitesses diminue au cours du temps. Le profil de vitesse est indépendant de l'altitude pour  $0.6 < z/h < 1$ . Ce point est caractéristique de la présence de pollution en surface. La dépendance en  $z$  est plus marquée en volume et semble être maximale pour  $z \approx 0.33 h$ .



**Figure B.6** – **a)** Estimation de la vitesse des particules au cours du temps pour plusieurs hauteurs dans la goutte au cours du temps. Les vitesses sont évaluées à la position  $r \approx 0.3 R$  pour des gouttes en conditions  $V = 0.1 \mu L$ ,  $RH = 42\%$ ,  $w_0 = 320 \mu m$  et  $P_{in} = 160 mW$  (temps d'évaporation moyen  $t_f = 50 s$ ). **b)** Même graphique que précédemment mais les données sont comparées avec des données en  $r \approx 0.6 R$  (symboles creux).

La comparaison de ces données avec leur homologue en  $r \approx 0.6 R$  est présentée sur la figure B.6-b. Les symboles pleins représentent les données du graphique précédent (en  $r \approx 0.3 R$ ), tandis que les symboles creux représentent les données en dehors de l'anneau Marangoni. En moyenne, les écoulements sont moins intenses en dehors de l'anneau Marangoni en volume à cause de l'importance croissante de l'évaporation.

# Annexe C

## Compléments du chapitre 4 : Mesures de vitesses et limitations concernant les écoulements et le dépôt

---

Dans cette annexe, nous présentons d'autres modèles que nous avons proposé pour inclure le champ de température dans l'évaporation, ainsi que quelques résultats supplémentaires sur l'analyse du champ de température dans des gouttes qui s'évaporent. Nous discuterons aussi de la vitesse de récession de la ligne de contact. Nous présenterons par la même occasion une proposition de modèle prenant en compte les effets advectifs (en tant que termes correctifs) dans le transport de chaleur dans une couche de fluide confinée.

### I. Autres modèles d'évaporation

Avant de comprendre et d'arriver au modèle d'évaporation présenté dans le chapitre 4 de cette thèse, nous avons testé plusieurs modèles. On rappelle que le modèle sélectionné pour décrire les données expérimentales associées au temps d'évaporation est un modèle qui consiste à poser :  $\Delta T(t) \propto P_{in} h(t)$ . L'équation qui détermine la dynamique  $h(t)$  est de la forme  $y(t) = \exp(-t/\tau) + b(1 - \exp(-t/\tau))$ . Le paramètre  $\tau$  est étudié dans le chapitre 4. Néanmoins, nous n'avons pas présenté le paramètre  $b$  (expression rappelée plus bas) qui obtient des écarts énormes par rapport à la valeur théorique comme le montre la figure C.1-a.

On rappelle que l'équation permettant de déterminer la dynamique d'évaporation d'une goutte sessile de ligne de contact fixe est :

$$\frac{dh}{dt} = 4J_0RH - 4J_0 \int_0^1 (1-x^2)^{-1/2} e^{\frac{C\Delta T_m}{1+\frac{R^2}{\sigma^2}x^2}} x dx \quad (\text{C.1})$$

où  $x = r/R$ ,  $C = \frac{ML_{vap}}{R_g T_a^2}$  et :

$$J_0 = \frac{D}{R} \frac{c_{sat}(T_a)}{\rho} (1.3 + 0.27\theta^2) \quad (\text{C.2})$$

---

Cette équation (C.1) qui, en faisant un développement limité aux faibles amplitudes de températures, se simplifie en :

$$\frac{dh}{dt} = -4J_0(1 - RH) - 4J_0C < T > \quad (C.3)$$

Dans la valeur de  $< T >$ , qui représente la valeur moyenne spatiale de la température, il est possible de mettre plusieurs valeurs selon le modèle utilisé. Nous allons donc résumer les différents modèles, les expressions obtenues, et présenter pourquoi certains n'ont pas été retenus.

**0 - Premier modèle d'ordre 0 :**  $< T > = \frac{\Delta T_m}{2}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} h(t) = h_0 - t4J_0(1 - RH + C\frac{\Delta T_m}{2}) \\ t_f = \frac{h_0}{4J_0(1 - RH + C\frac{\Delta T_m}{2})} \end{array} \right. \quad (C.4a)$$

$$\left. \right\} \quad (C.4b)$$

**1 - Modèle de décroissance linéaire de la température :**  $< T > = \Delta T_m(t_f - t)$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h(t)}{h_0} = 1 - \frac{t}{t_f} \frac{1 + 2\frac{C\Delta T_m}{1-RH}}{1 + \frac{C\Delta T_m}{1-RH}} + \frac{t^2}{t_f^2} \frac{C\Delta T_m}{1 - RH + C\Delta T_m} \\ y(x) = 1 - ax + cx^2 \\ t_f = \frac{h_0}{4J_0(1 - RH + C\frac{\Delta T_m}{2})} \end{array} \right. \quad (C.5a)$$

$$\left. \right\} \quad (C.5b)$$

$$\left. \right\} \quad (C.5c)$$

**2 - Modèle retenu : modèle empirique :**  $< T > \propto aC\beta P_{in}h(t)$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h(t)}{h_0} = e^{-\frac{t}{t_f} \ln\left(1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH}\right)} - \frac{1 - RH}{h_0 a C \beta P_{in}} \left(1 - e^{-\frac{t}{t_f} \ln\left(1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH}\right)}\right) \\ y(x) = e^{-\frac{x}{\tau}} + b(1 - e^{-\frac{x}{\tau}}) \\ t_f = \frac{1}{4J_0 a C \beta P_{in}} \ln\left(1 + \frac{h_0 a C \beta P_{in}}{1 - RH}\right) = \frac{\tau}{4J_0 a C \beta P_{in}} \end{array} \right. \quad (C.6a)$$

$$\left. \right\} \quad (C.6b)$$

$$\left. \right\} \quad (C.6c)$$

**3 - Modèle empirique :**  $< T > \propto kC P_{in} h^2(t)$  :

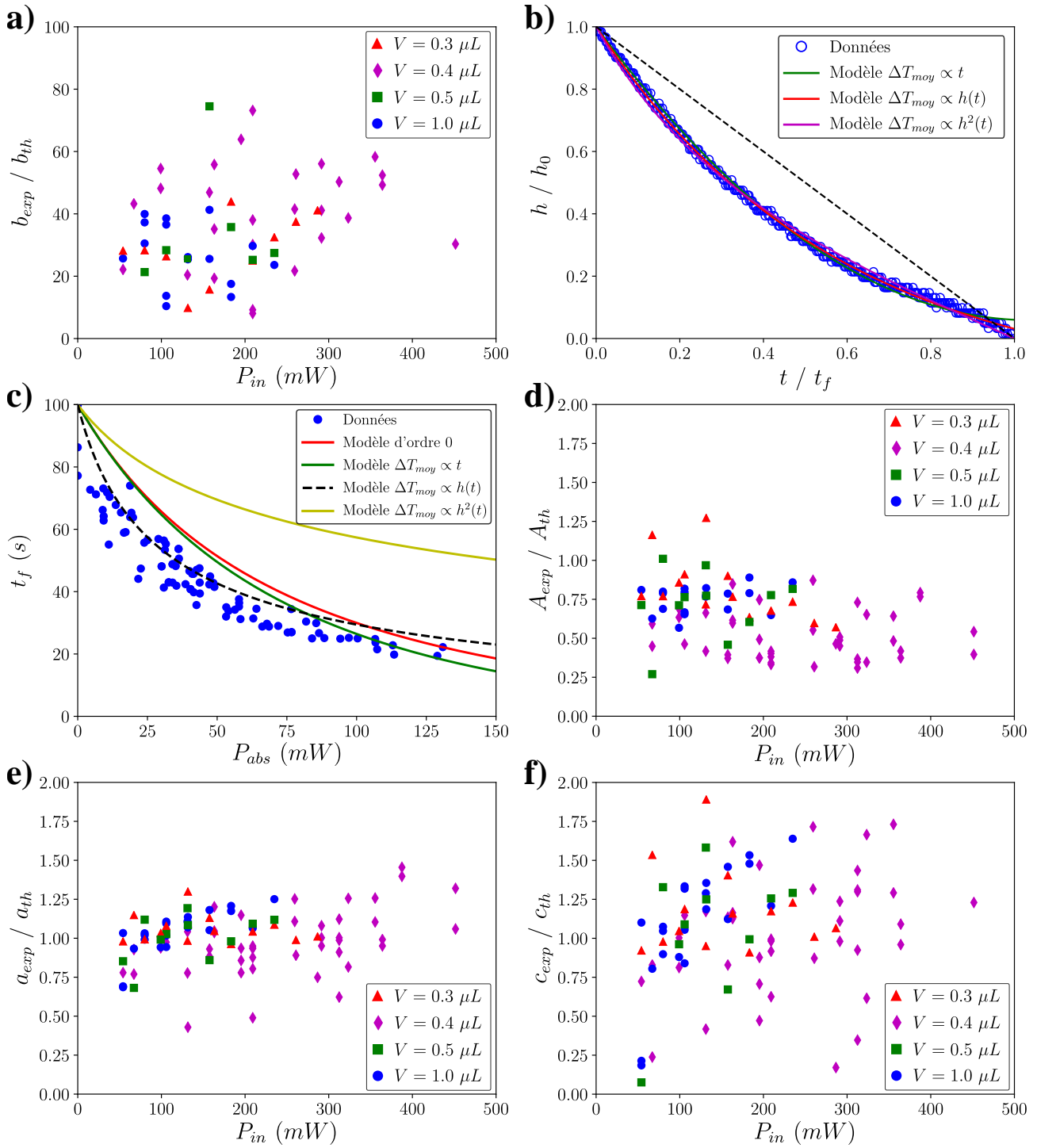
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{h(t)}{h_0} = \frac{1}{h_0 \sqrt{\frac{CkP_{in}}{1-RH}}} \tan\left(\arctan\left(h_0 \sqrt{\frac{CkP_{in}}{1-RH}} \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)\right)\right) \\ y(x) = \frac{1}{A} \tan \arctan(A(1-x)) \\ t_f = \frac{1}{4J_0} \sqrt{\frac{1}{(1-RH)CkP_{in}}} \arctan\left(h_0 \sqrt{\frac{CkP_{in}}{(1-RH)}}\right) \end{array} \right. \quad (C.7a)$$

$$\left. \right\} \quad (C.7b)$$

$$\left. \right\} \quad (C.7c)$$

L'ensemble de ces modèles a permis d'ajuster les courbes expérimentales de  $h(t)$  comme le montre la figure C.1-b. Ces modèles ont été comparés aux données expérimentales du temps d'évaporation comme le montre la figure C.1-c. Seul le modèle retenu (numéroté "2") décrit correctement les points expérimentaux. En revanche, il s'agit du seul modèle qui donne une





**Figure C.1** – **a)** Étude du paramètre  $b$  du modèle d'évaporation ( $\langle T \rangle \propto h(t)$ ) par rapport à sa valeur théorique en fonction de la puissance injectée dans les conditions  $RH = 50\%$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . **b)** Exemple des ajustements pour une goutte dans les conditions  $V = 0.4 \mu L$ ,  $R = 800 \mu m$ ,  $h_0 = 145 \mu m$ ,  $P_{in} = 209 mW$  et  $w_0 = 320 \mu m$ . **c)** Comparaison des différents modèles par rapport aux données expérimentales ( $V = 0.1 \mu L$ ,  $RH = 50\%$ ,  $w_0 = 320 \mu m$ ). **d)-e)-f)** Étude des paramètres des autres modèles d'évaporation par rapport à leur valeur théorique en fonction de la puissance injectée pour les gouttes en a). **d)** représente le modèle  $\langle T \rangle \propto h^2(t)$ , tandis que **e)** et **f)** les paramètres du modèle  $\langle T \rangle \propto t$ .

valeur aberrante de l'un de ses paramètres d'ajustement lorsque celui-ci est comparé au modèle théorique comme le montre la figure C.1-a pour le modèle "2" par rapport aux figures C.1-d,

C.1-e et C.1-f pour les paramètres d'ajustement des autres modèles.

## II. Récession de la ligne de contact

La ligne de contact des gouttes est ancrée sur l'ensemble du processus d'évaporation pour les cas étudiés dans cette thèse. Cet aspect vient notamment de la présence des particules qui s'ancrent au pourtour de la goutte par capillarité [13, 236, 368, 369]. Dans d'autres cas, la ligne de contact récesse bien plus facilement [236, 370–374]. Plusieurs modèles de récession de la ligne de contact ont été écrits dans la littérature [13, 375–377] ou expérimentés sous certaines conditions [282]. Dans notre cas, la récession de la ligne de contact n'apparaît au mieux qu'à partir de  $t \approx 0.8 t_f$  comme le montre la figure C.2-a. Sur cette figure, la ligne de contact est délimitée par un cercle rouge et montre l'arrêt des particules associées à des traceurs. Nous notons  $t_d$  le temps à partir duquel la ligne de contact se décroche<sup>1</sup> en fin d'évaporation et qui est évalué empiriquement.

Une estimation de la vitesse de récession de la ligne de contact, et de l'influence de la puissance absorbée par la goutte sur celle-ci est présentée sur les figures C.2-b pour plusieurs volumes et C.2-c pour plusieurs taux d'humidité. Pour des volumes  $V$  compris entre 0.2–1.0  $\mu L$ , la vitesse de récession de la ligne de contact, estimée par  $U_{ldc} \approx (t_f - t_d) / R$ , est constante avec la puissance absorbée et est de l'ordre de 40  $\mu m/s$ . Ce n'est pas le cas pour le volume le plus petit car l'évaporation finale est trop rapide pour atteindre un régime stationnaire de vitesse de récession de la ligne de contact. En revanche, l'augmentation de l'humidité a tendance à ralentir la récession de la ligne de contact comme le montre la figure C.2-e. Cela s'explique par le fait que l'évaporation est motrice de ce phénomène. En effet, il est possible d'écrire la variation du volume au cours du temps par le biais des équations (4.2) et (4.3) :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{4} \frac{d(R^3 \theta)}{dt} = -2\pi j_0 R \quad (\text{C.8})$$

soit en posant, au moment de la récession de la ligne de contact, l'angle  $\theta \equiv \theta_R$  (où  $\theta_R$  est l'angle de reculée), le rayon évolue comme :

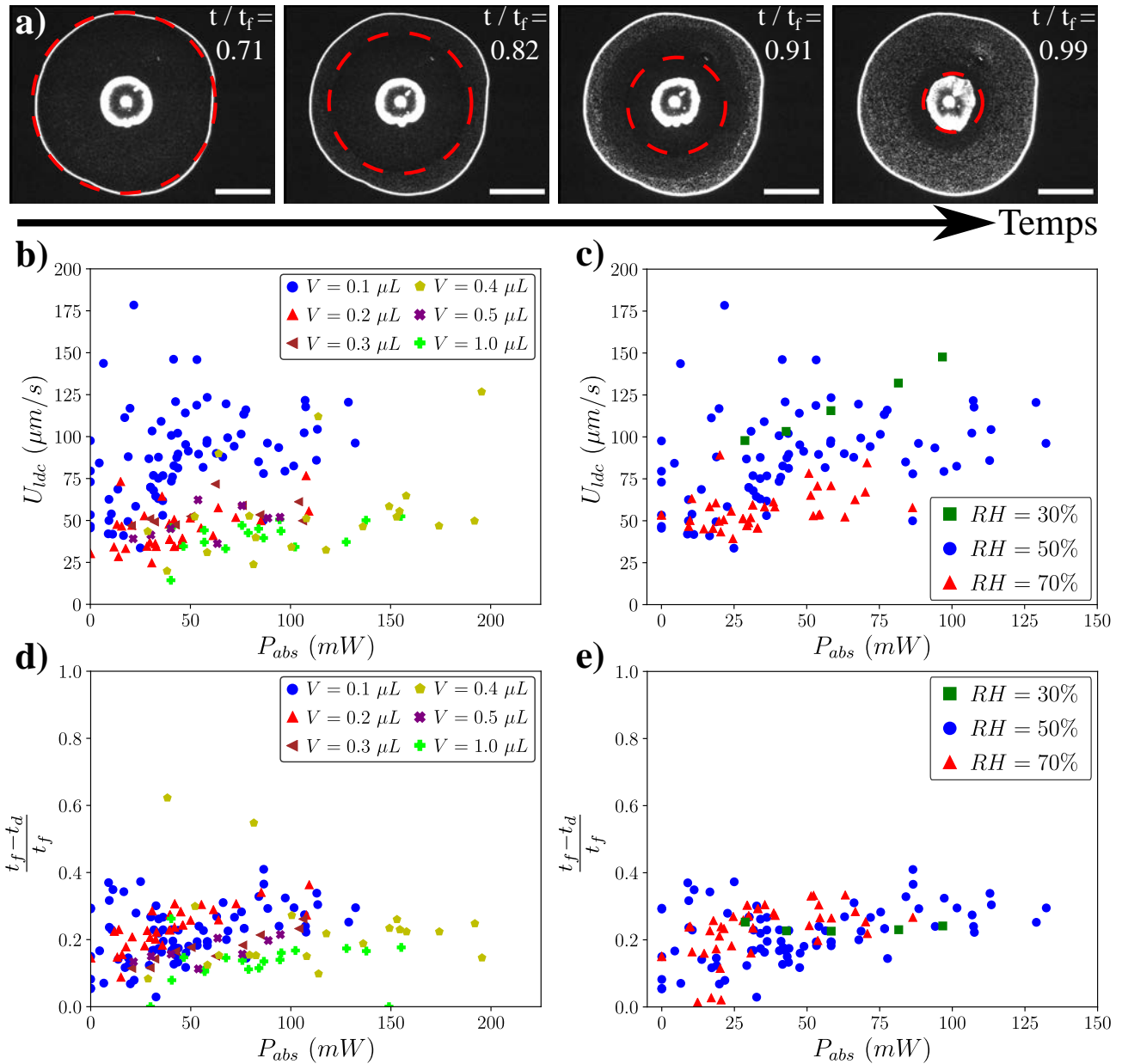
$$R = \sqrt{R_0^2 - \frac{j_0}{\theta_R} t}, \quad \forall t \in [t_d, t_f] \quad (\text{C.9})$$

Ainsi, dans le facteur  $j_0/\theta_R$  intervient les propriétés du substrat, de volume et d'humidité.

Enfin, le temps relatif que prend cette phase de récession de la ligne de contact est présenté sur les figures C.2-d et C.2-e pour les mêmes données que précédemment. Comme indiqué plus haut, cette phase prend en moyenne 20% du temps de l'évaporation. Celle-ci augmente avec la puissance absorbée à cause de la diminution du temps d'évaporation avec cette dernière.

---

1. Naturellement :  $t_d < t_f$



**Figure C.2** – *a)* Images montrant, avec les cercles rouges, l'évolution de la ligne de contact (particules fixes) au cours du temps en fin d'évaporation (barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ ). Évolution de la vitesse de la ligne de contact en fonction de la puissance absorbée initiale pour **b)** plusieurs volumes ( $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $RH = (55 \pm 5) \%$ ) et **c)** plusieurs taux d'humidité ( $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ). Évolution du temps de récession de la ligne de contact renormalisé par le temps d'évaporation en fonction de la puissance absorbée initiale pour **d)** les données en **b)** et **e)** les données en **c)**.

### III. Vers la modélisation de l'advection dans le transport thermique

Nous avons vu dans la section II-C du chapitre 4 que pour de fortes puissances et épaisseurs, le modèle s'éloigne des résultats expérimentaux dans le cas de couches confinées. Nous avons émis l'hypothèse que cet écart proviendrait du phénomène d'advection de plus en plus grand dans la couche de fluide [378]. Nous allons donc proposer un modèle commençant à prendre

en compte, de manière perturbative, le champ de vitesse [181, 238], à travers la convection thermogravitaire dans le transport de la température.

## A. Hypothèses : découplage advection-diffusion

Pour décrire cet effet associé à l'advection, nous allons développer le champ de température de la couche chauffée (3) en série de perturbation :

$$T_3 = T_{3,0} + \epsilon T_{3,1} \quad (\text{C.10})$$

De la même façon, on pose un vecteur vitesse dans la couche d'eau chauffée :

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \epsilon \vec{u}_1 \quad (\text{C.11})$$

où par choix, nous identifions  $\vec{u}_0 = \vec{0}$  et  $\vec{u}_1 = \vec{u}_g$  la vitesse associée à l'écoulement thermogravitaire traité comme perturbatif. En effet, nous choisissons une vitesse nulle à l'ordre 0 pour pouvoir traiter l'effet d'advection comme un effet d'ordre 1. Dans l'équation de la chaleur (4.20), il faudra donc développer la température ainsi que la vitesse et identifier les termes pour les différents ordres en  $\epsilon$ . En remplaçant  $\vec{u}_0$  par la valeur que l'on impose, nous obtenons :

$$\epsilon \vec{u}_1 \cdot \vec{\nabla} T_{3,0} + \epsilon^2 \vec{u}_1 \cdot \vec{\nabla} T_{3,1} = \kappa \nabla^2 T_{3,0} + \epsilon \kappa \nabla^2 T_{3,1} + G_{laser}(r, z) \quad (\text{C.12})$$

avec  $G_{laser}(r, z)$  est le terme source associé au laser. L'identification des termes un-à-un donne le système d'équation suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 T_{3,0} = -\frac{2\beta P}{\pi w_0^2 \Lambda_3} e^{-2\frac{r^2}{w_0^2} + \beta(z - \frac{H}{2})} \\ \vec{u}_1 \cdot \vec{\nabla} T_{3,0} = \kappa \nabla^2 T_{3,1} \end{array} \right. \quad (\text{C.13a})$$

$$(\text{C.13b})$$

Il apparaît alors que  $T_{3,0}$  correspond à la solution de l'équation de diffusion présentée dans la section II-B (équations (4.27) et (4.25)). La température finale sera alors la somme de cette solution connue avec la solution de la seconde équation dans laquelle nous équilibrons advection simple et diffusion déjà connue. Dans ce cas, le champ de vitesse  $\vec{u}_1$  doit être calculé indépendamment. Ce résultat consistera en une approximation puisqu'il faudrait résoudre le couplage de la température sur les écoulements, c'est à dire développer  $\vec{u}_1 = \vec{u}_{1,0} + \vec{u}_{1,1}$  avec  $\vec{u}_{1,0}$  l'écoulement thermogravitaire issu de  $T_{3,0}$  et  $\vec{u}_{1,1}$  issu de  $T_{3,1}$ . Néanmoins, l'ordre de grandeur de ces derniers termes ( $\vec{u}_{1,1}$ ) est d'ordre 2 dans la solution proposée le rendant négligeable à priori.

## B. Le champ de vitesse dans le fluide

Nous avons présenté dans le chapitre précédent une méthode permettant de déterminer la forme des écoulements thermogravitaires dans l'approximation de lubrification  $H \ll R$ . Dans

le cas d'une couche d'épaisseur constante confinée entre deux solides, nous obtenons<sup>2</sup> :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_r = \frac{\rho_0 \alpha g H^3}{12\eta} \frac{\partial T_0}{\partial r} \left( 2 \left( \frac{z}{H} \right)^3 - \frac{1}{2} \left( \frac{z}{H} \right) \right) \end{array} \right. \quad (\text{C.14a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_z = -\frac{\rho_0 \alpha g H^4}{12\eta} \left( \frac{\partial^2 T_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_0}{\partial r} \right) \left( \frac{1}{2} \left( \frac{z}{H} \right)^4 - \frac{1}{4} \left( \frac{z}{H} \right)^2 \right) \end{array} \right. \quad (\text{C.14b})$$

Cependant, le jeu d'équations (C.14) n'est valable que quand  $u_z \ll u_r$ , ce qui n'est pas le cas au centre de la zone chauffée. Il faut donc reprendre un modèle 2D [238] pour pouvoir décrire plus correctement le champ de vitesse dans le fluide autour du point de chauffage.

Le système d'équation à résoudre pour avoir une description complète de cet effet thermogravitaire est l'équation de Stokes additionnée de la condition d'incompressibilité (dans l'approximation Boussinesq) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \nabla^2 u_r = \frac{\partial P}{\partial r} \end{array} \right. \quad (\text{C.15a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta \nabla^2 u_z = \frac{\partial P}{\partial z} - g\rho(T_0(r)) \end{array} \right. \quad (\text{C.15b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.15c})$$

avec les conditions aux limites de non-glissement et de non-pénétration dans les parois solides :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_r(z = -H/2) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.16a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_z(z = -H/2) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.16b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_r(z = +H/2) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.16c})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_z(z = +H/2) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.16d})$$

Pour résoudre ce système, nous utilisons la même méthode proposée dans la section II-B : l'utilisation de la transformée de Hankel (équation (4.25)). L'équation (C.15-c) impose alors les transformations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_z = \int_0^\infty u_{z,k} J_0(kr) k dk \end{array} \right. \quad (\text{C.17a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_r = \int_0^\infty u_{r,k} J_1(kr) k dk \end{array} \right. \quad (\text{C.17b})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{r,k} = -\frac{1}{k} \frac{\partial u_{z,k}}{\partial z} \end{array} \right. \quad (\text{C.17c})$$

Ainsi, en utilisant les propriétés des fonctions de Bessel, et en combinant les équations de Stokes transformées, nous obtenons l'équation à résoudre :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - k^2 \right)^2 u_{z,k} = \frac{\rho_0 \alpha g k^2}{\eta} T_{0,k} \quad (\text{C.18})$$

où  $T_{0,k}$  est la transformée de Hankel du champ de température à implémenter dans le calcul. Il

---

2. Ici l'origine de l'axe est placé au centre de la couche chauffée

peut soit être un champ de température lorentzien expérimental, soit le champ de température associé au régime diffusif détaillé par l'équation 4.27-c. La solution de l'équation C.18 s'écrit sous la forme :

$$u_{z,k} = A_u e^{kz} + B_u e^{-kz} + C_u \frac{z}{H} e^{kz} + D_u \frac{z}{H} e^{-kz} + P_u \quad (\text{C.19})$$

où  $A_u, B_u, C_u, D_u$  sont des constantes à déterminer à partir des équations (C.16), et  $P_u$  est une solution particulière de l'équation C.18.

Dans le cas où nous choisissons un champ de température lorentzien :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_0 = \frac{\Delta T_m}{1 + \frac{r^2}{\sigma^2}} \Leftrightarrow T_{0,k} = \Delta T_m \sigma^2 K_0(k\sigma) \\ P_u = \frac{\rho_0 \alpha g \Delta T_m \sigma^2}{\eta k^2} K_0(k\sigma) \end{array} \right. \quad (\text{C.20a})$$

$$(\text{C.20b})$$

avec  $K_0$  la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0.

Dans le cas où le champ de température source est décrit par la solution de l'équation de diffusion (équation 4.27-c), nous avons :

$$P_u = \frac{\rho_0 \alpha g k^2}{\eta} \left( \frac{A_3}{16k^4} e^{kz} (3 - 4kz + 2k^2 z^2) + \frac{B_3}{16k^4} e^{-kz} (3 + 4kz + 2k^2 z^2) \right) + \frac{\rho_0 \alpha g k^2}{\eta} \frac{1}{(k^2 - \beta^2)^2} \frac{\beta P_{in}}{2\pi \Lambda_3 (k^2 - \beta^2)} e^{-\frac{w_0^2 k^2}{8} + \beta(z - \frac{H}{2})} \quad (\text{C.21})$$

Ainsi il est possible d'obtenir un profil plus représentatif de la réalité concernant les écoulements thermogravitaire en résolvant le système d'équations C.16 et en réalisant les transformations inverses de Hankel (équations (C.17)).

Un exemple de champ de vitesse donné par les équations (C.14) est présenté sur la figure C.3, montrant l'importance relative du champ de vitesse dans l'échantillon. La solution proposée par l'équation (C.19) n'a pas pu être calculée numériquement faute de temps.

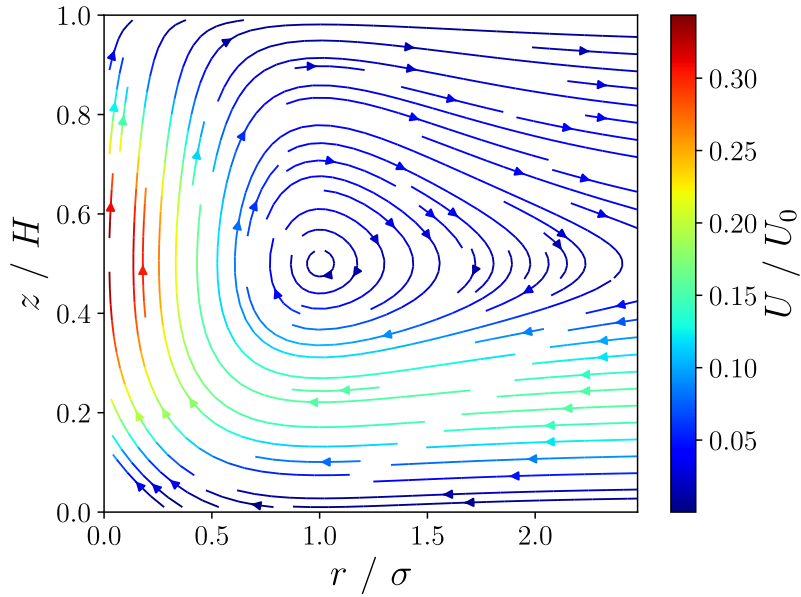
## C. Modification de la température par convection

Maintenant que nous avons le profil à l'ordre 1 des écoulements thermogravitaires, il est possible d'en déduire, à travers l'équation (C.13-b) le profil du champ de température modifié :  $T_{3,1}$  en considérant  $T_{3,0}$  (équation (C.13-a)) comme le profil dans le cas diffusif qui correspond au champ source dans l'équation de  $\vec{u}_1$ . Ainsi, la correction à additionner au champ de température calculé dans la section II-B est la solution de l'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \frac{u_r(T_{3,0})}{\kappa} \frac{\partial T_{3,0}}{\partial r} + \frac{u_z(T_{3,0})}{\kappa} \frac{\partial T_{3,0}}{\partial z} \end{array} \right. \quad (\text{C.22a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - k^2 \right) T_{k,3,1} = F_k \end{array} \right. \quad (\text{C.22b})$$

Cette équation ne peut se résoudre que numériquement puisque le terme  $F$  de l'équation (C.22-a) provient de la transformée de Hankel inverse des équations donnant  $\vec{u}_1$  et  $T_{3,0}$  que l'on doit combiner entre elles pour ensuite en faire la transformée de Hankel afin de résoudre l'équation (C.22-b) et en refaire la transformée de Hankel inverse. Faute de temps nous n'avons



**Figure C.3** – Cartographie du champ de vitesse engendré par effet thermogravitaire dans une couche d'épaisseur constante où  $U_0 = \rho_0 \alpha g H^3 \Delta T_m / 12 \eta \sigma$ .

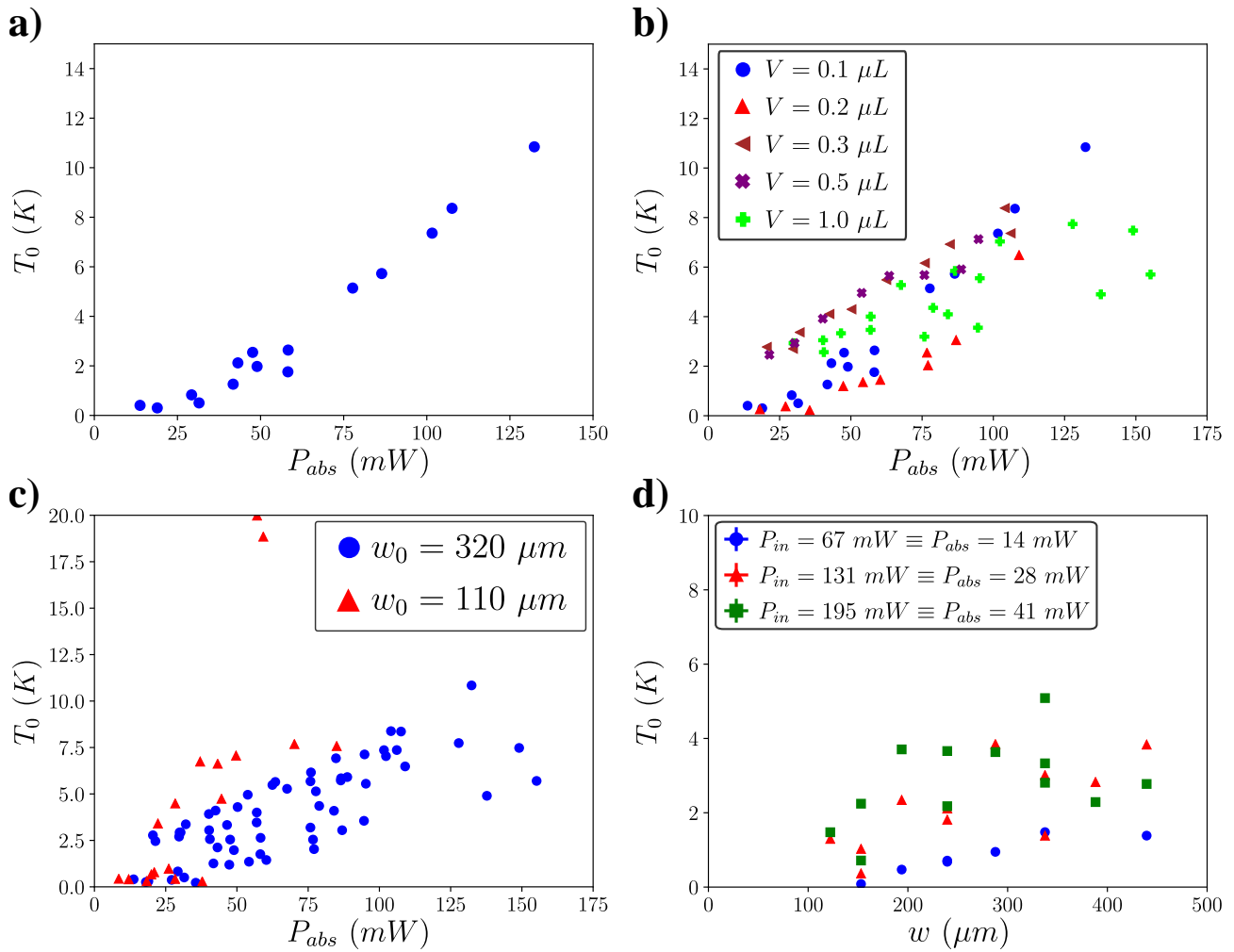
pas pu correctement faire converger numériquement l'association de ces intégrales. Une étude numérique plus poussée permettrait de vérifier la cohérence de ces calculs.

**Conclusion partielle :** Nous avons vu que le modèle diffusif proposé dans la section II-B du chapitre 4 permet de décrire le champ de température engendré par absorption laser dans une couche de fluide lorsque l'épaisseur de fluide est faible et pour de faibles puissances. Au-delà, des effets advectifs apparaissent. Nous avons proposé un modèle tenant compte des effets advectifs en tant que correction au modèle diffusif.

## IV. Compléments de mesures et de caractérisations thermiques

### A. Présentation de l'offset de température dans une goutte qui s'évapore

La valeur maximale que peut prendre l'offset de la lorentzienne de température au cours de l'évaporation, traduisant le chauffage global et la température du substrat obtenue par conduction, est relevée et son étude est présentée sur la figure C.4. De manière générale, sa valeur augmente avec la puissance absorbée comme le montre la figure C.4-a. Il augmente aussi avec le volume de manière générale, mais cette variation reste faible (figure C.4-b). Sa valeur dépend du waist et semble être en moyenne plus petite lorsque le waist est petit. Cela peut se comprendre avec le fait que le chauffage est central et que l'offset correspond à la température aux bords de la goutte (C.4-d).

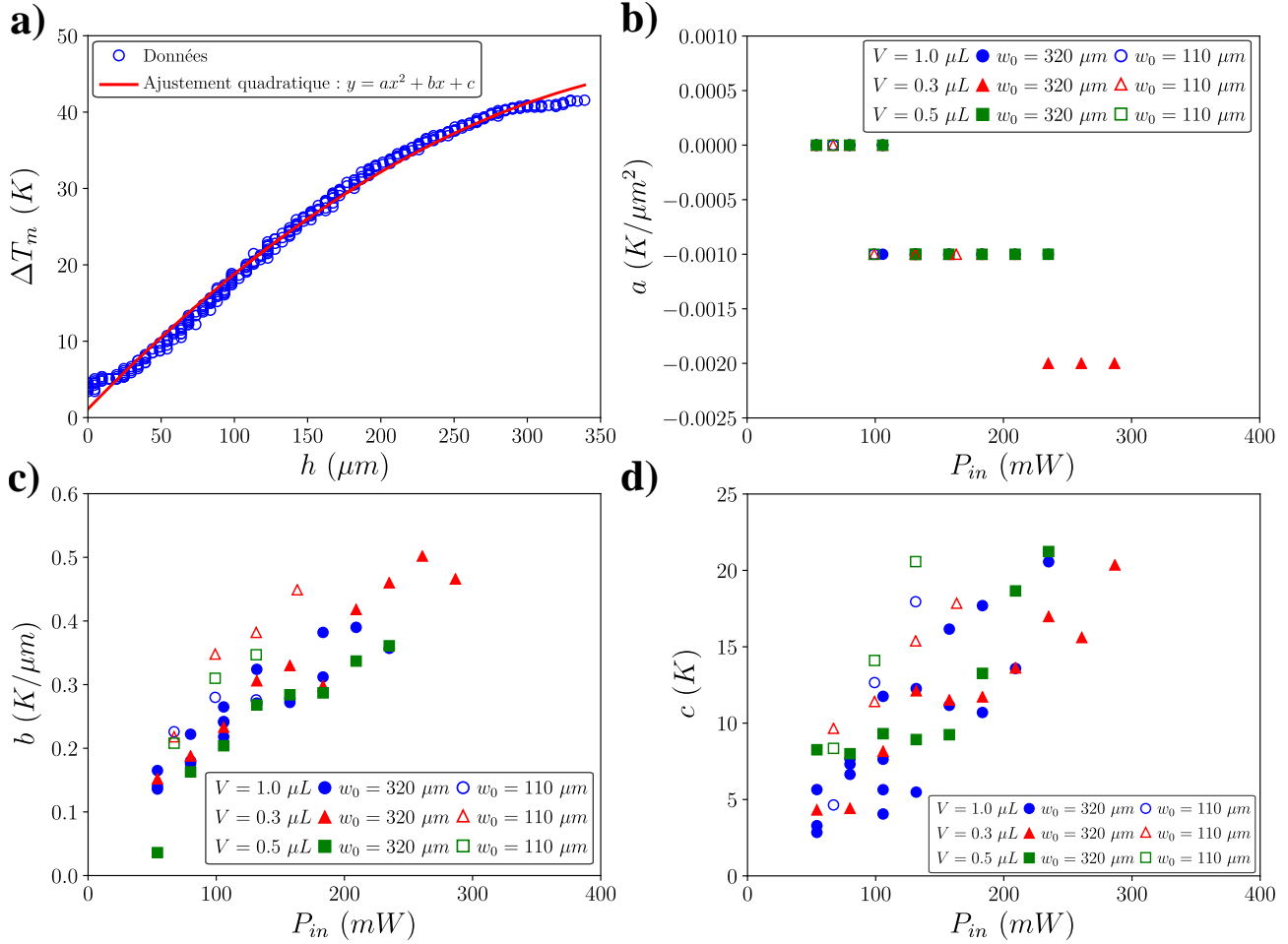


**Figure C.4** – Étude de l'offset maximal de température (chauffage induit dans le substrat) en fonction de la puissance absorbée initiale pour des gouttes s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = (50 \pm 5) \%$ . **a)** Étude des gouttes volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$  avec un waist laser  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . **b)** Comparaison de plusieurs volumes (waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ ). **c)** et **d)** Comparaison de plusieurs waists (volume  $V = 0.1 \mu\text{L}$ ).

## B. Présentation de la dynamique $\Delta T(h(t))$ lors de l'évaporation d'une goutte

En réalité la relation entre l'amplitude de température et l'épaisseur de la goutte est plus complexe. Un ajustement quadratique décrit mieux, à fort volume et forte puissance, les points expérimentaux comme le suggère le graphique en figure C.5-a. L'influence de la puissance injectée sur les coefficients de l'ajustement est présentée sur les figures C.5-b-c-d. Dans tous les cas, une relation quasi-linéaire existe entre ces coefficients et la puissance injectée. Leur valeur est plus grande à petit waist malgré tout. Néanmoins, la détermination du terme en  $h^2$  est imprécise et donne des valeurs très petites comme le montre la figure C.5-b. De plus, nous avons rajouté un offset  $c$  proposé sur la figure C.5-d. Cet offset vient du fait qu'en fin d'évaporation, la température récoltée est légèrement faussée à cause du substrat qui est encore chaud. Par simplicité, nous avons considéré une relation linéaire entre ces deux paramètres.





**Figure C.5** – **a)** Exemple d'ajustement quadratique pour l'amplitude de température en fonction de l'épaisseur au cours de l'évaporation pour les conditions  $V = 1.0 \mu\text{L}$ ,  $R = 1570 \mu\text{m}$ ,  $RH = 60\%$ ,  $P_{in} = 105 \text{ mW}$  et  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  (temps d'évaporation  $t_f = 167 \text{ s}$ ). Les paramètres d'ajustement valent :  $a = (-2.2 \pm 0.1) 10^{-4} \text{ K}/\mu\text{m}^2$ ,  $b = (0.198 \pm 0.002) \text{ K}/\mu\text{m}$ ,  $c = (1.120 \pm 0.148) \text{ K}$ . **b)-c)-d)** Évolutions respectives des paramètres d'ajustement en fonction de la puissance injectée pour des gouttes s'évaporant dans un taux d'humidité de  $RH = 60\%$ .

# Annexe D

## Compléments du chapitre 5 : évaporation et dépôts avec des fluides complexes

---

Dans cette annexe, nous présentons des résultats complémentaires concernant l'estimation de la concentration en particules en fin d'évaporation ainsi que les dynamiques d'évaporation des solutions complexes présentées dans le chapitre 5.

### I. Estimation plus précise de la concentration du dépôt

Une expression plus complète de la surconcentration en particules dans la zone Marangoni peut être calculée en exprimant la conservation du nombre de particules et en prenant en compte la forme de la goutte :

$$N = \int_{r=0}^{r=R} 2\pi r c(r) h(r) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} dr \quad (\text{D.1})$$

Nous posons :  $x = r/R$  et nous travaillons à faible angle de contact, soit :  $h \approx h_0(1 - x^2)$ . Ainsi, l'intégrand de l'équation (D.1) peut être linéarisé. Nous considérons, comme montré au chapitre 4 et par simplification, une dynamique d'évaporation linéaire :  $h_0(t) = h_{00} \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)$ . En posant l'intégrale, on trouve :

$$F(a, b, d) = \int_a^b x(1 - x^2)(1 + 2d^2x^2)dx = \left[ \frac{x^2}{2} + (2d^2 - 1)\frac{x^4}{4} - \frac{d^2x^6}{3} \right]_a^b \quad (\text{D.2})$$

Ici, le terme  $d$  est un paramètre géométrique et temporel :  $d = \frac{h_{00}}{R} \left(1 - \frac{t_m}{t_f}\right)$ . Ainsi, l'expression de la conservation du nombre de particules entre les instants  $t = 0$  et  $t = t_m$  s'écrit :

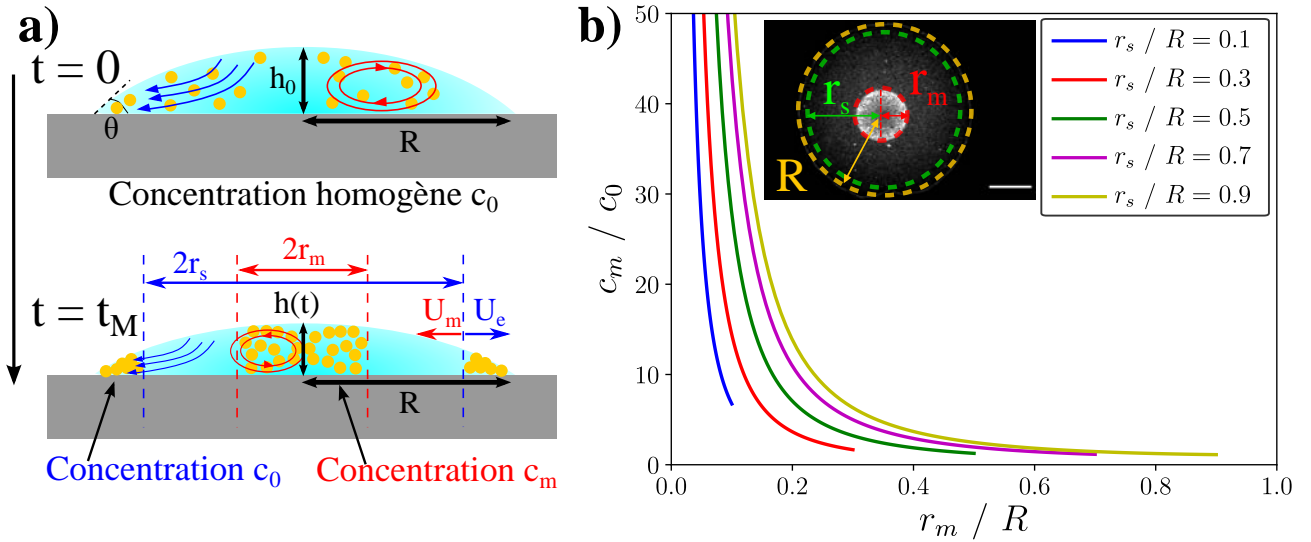
$$2\pi R^2 h_{00} c_0 F(0, 1, t = 0) = 2\pi R^2 h_{00} \left(1 - \frac{t_m}{t_f}\right) (c_m F(0, r_m, t = t_m) + c_s F(r_s, 1, t = t_m)) \quad (\text{D.3})$$

---

où  $c_s \equiv c_0$  est la concentration moyenne en particules dans la zone  $r > r_s$ . On en déduit la surconcentration dans la zone Marangoni s'écrit :

$$\frac{c_m}{c_0} = \frac{\frac{F(0,1, \frac{h_{00}}{R})}{1 - \frac{t_m}{t_f}} - F\left(\frac{r_s}{R}, 1, \frac{h_{00}}{R} \left(1 - \frac{t_m}{t_f}\right)\right)}{F\left(0, \frac{r_m}{R}, \frac{h_{00}}{R} \left(1 - \frac{t_m}{t_f}\right)\right)} \quad (\text{D.4})$$

Le tracé de l'équation (D.4) en fonction de  $r_m$  pour plusieurs  $r_s$  est présenté sur la figure D.1-b pour un jeu de paramètres :  $h_{00} / R = 1/8$  et  $t_m / t_f = 0.1$ . Il est alors possible de prédire que plus l'effet de l'évaporation est important, c'est-à-dire plus  $r_s$  augmente, plus la surconcentration en particules est petite dans la zone associée à l'effet Marangoni. De la même manière, la concentration sera plus petite si l'effet Marangoni s'étend plus loin. Ce graphique, figure D.1-b, montre à nouveau que la compétition entre les deux effets d'évaporation et de convection Marangoni thermique continue d'être un point clé de la déposition de particules.



**Figure D.1** – Estimation de la surconcentration due à l'effet Marangoni. **a)** Schéma explicatif du raisonnement. **b)** Évaluation de la surconcentration en fonction de la valeur stationnaire de  $r_m$  en considérant des écoulements instantanés ( $t_m = 0.1 t_f$  pour simplifier) pour plusieurs valeurs possibles de  $r_s$ . En insert : image d'une goutte où les rayons  $r_m$  et  $r_s$  sont représentés.

## II. Comparaison entre le chlorure de sodium et la soude

Dans cette partie, nous décrivons des expériences préliminaires concernant l'ajout d'ions dans les gouttes. Deux cas ont été étudiés : l'ajout de soude ( $NaOH$ ) pour modifier le pH de la solution, et l'ajout de sel ( $NaCl$ ) pour juste modifier la concentration en charges. En effet, les particules utilisées sont porteuses de charges négatives et leur interaction, médiée par la salinité de la solution (théorie DLVO), peut jouer un rôle important sur la forme du dépôt final.

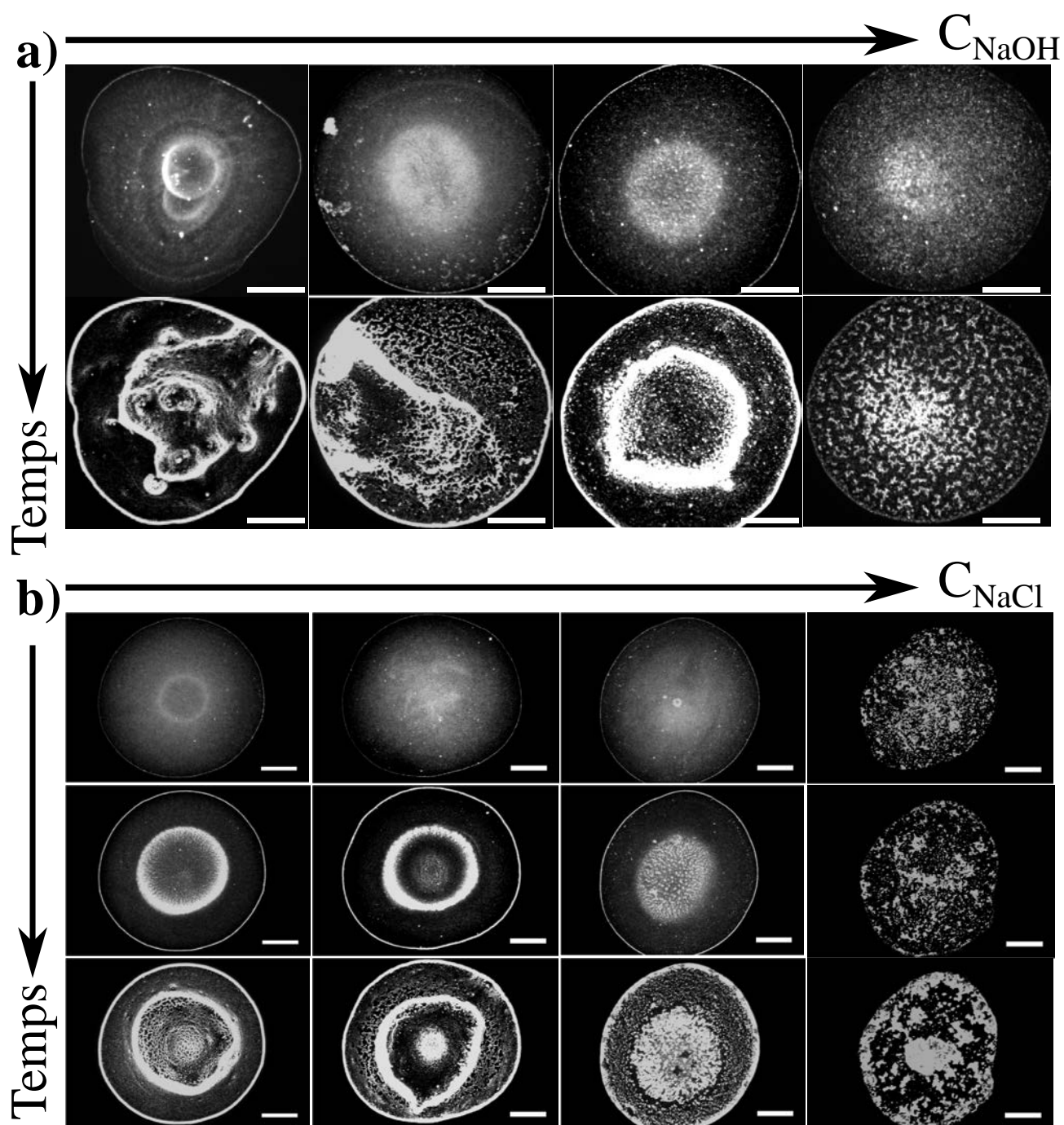
La figure D.2 compare, pour une irradiation laser donnée et pour les mêmes conditions d'évaporation, les dépôts et rayons Marangoni obtenus pour plusieurs concentrations en soude (figure D.2 :  $pH = 7 - 8 - 9.6 - 11.6$  respectivement<sup>1</sup>) et en chlorure de sodium (figure D.2 :  $C_{NaCl} = 10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-1} - 10^0 mol/L$  respectivement). Les faibles concentrations (les deux colonnes de gauche) ne semblent pas influencer sur la forme du dépôt final, tandis que les fortes concentrations initiales (colonne de droite) ont tendance à faire cristalliser la solution et les particules amenant à des dépôts en forme de réseau de micro-filaments. En revanche, une concentration initiale de  $C_{NaCl} = 0.1 mol/L$  (troisième colonne de gauche) semble agréger les particules de manière plus efficace que la soude. Cette dernière observation provient probablement d'un effet de basicité avec la suspension colloïdale mais ce point n'a pas pu être vérifié.

L'influence de la présence de sel ou de soude sur les écoulements et l'évaporation est illustrée à travers les graphiques présentés sur la figure D.3. La figure D.3-a montre que le temps d'évaporation n'est pas modifié par la présence de sel à part pour un fort pH initial. Le temps d'établissement des écoulements semble être aussi inchangé comme l'indique la figure D.3-b. La vitesse de récession de la ligne de contact semble, quant à elle, être du même ordre de grandeur que celle de l'eau pure, sauf à grande concentration où  $U_{ldc}$  diminue comme le montre la figure D.3-c. Cette modification s'explique par la cristallisation du système.

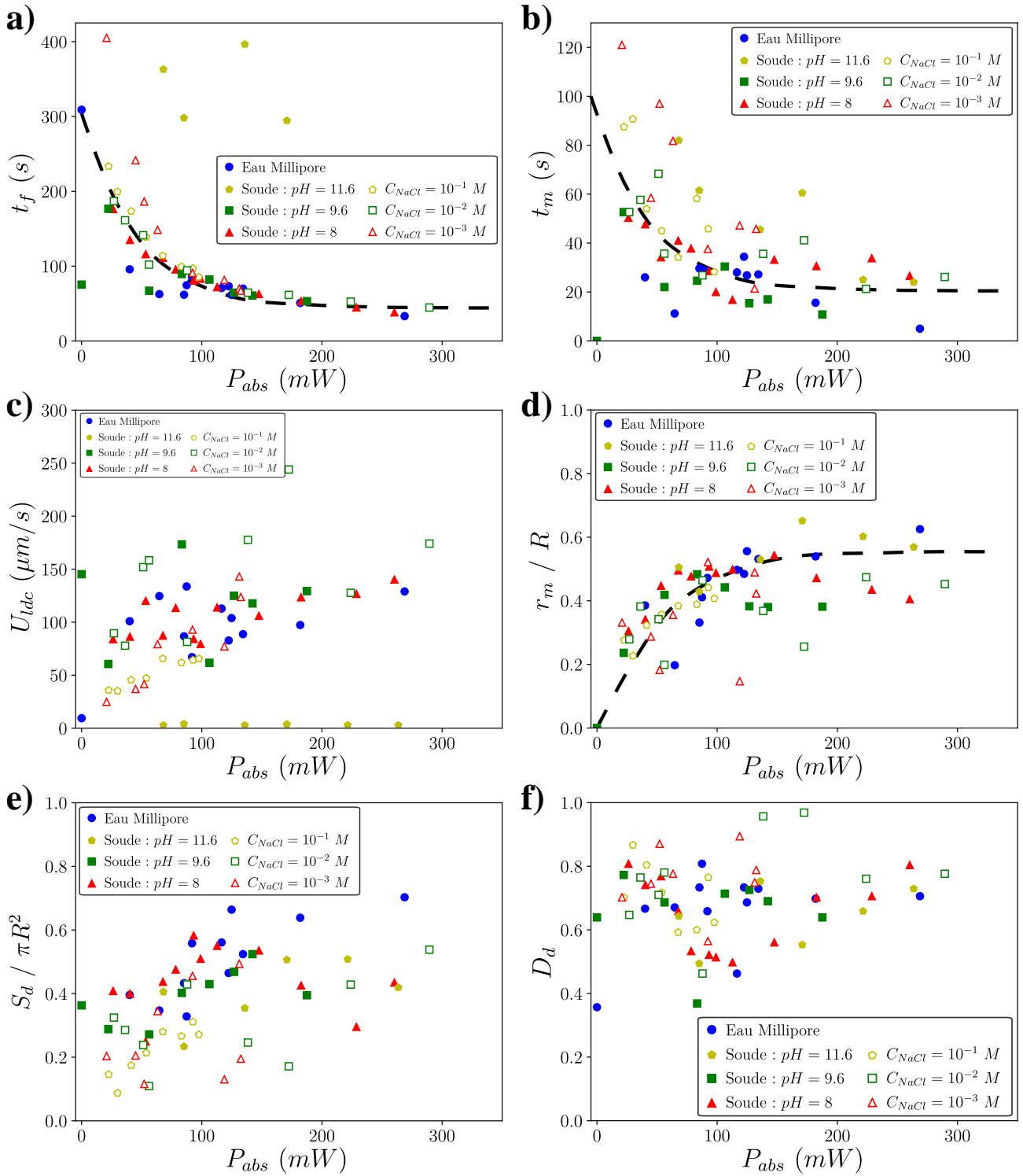
La taille des écoulements reste inchangée malgré la présence de sel comme le montre la figure D.3-d. Ce point est très intéressant puisqu'il suggère que le modèle présenté dans le chapitre 3 semble être toujours adapté pour ce cas de figure. La surface du dépôt suit la même tendance qu'observée précédemment : la surface du dépôt augmente avec la puissance absorbée, mais reste très dispersée comme le montre la figure D.3-e. Néanmoins, l'augmentation de la concentration en ions permet d'atteindre des dépôts plus petits pour une même condition d'évaporation. Enfin, la densité du dépôt ne semble pas être améliorée en présence de sel comme le montre la figure D.3-f.

---

1. Le pH ne peut pas être plus grand à cause de la solubilité de la soude dans l'eau. Les pH acides n'ont pas été explorés de peur d'évaporer l'acide et de détériorer le matériel.



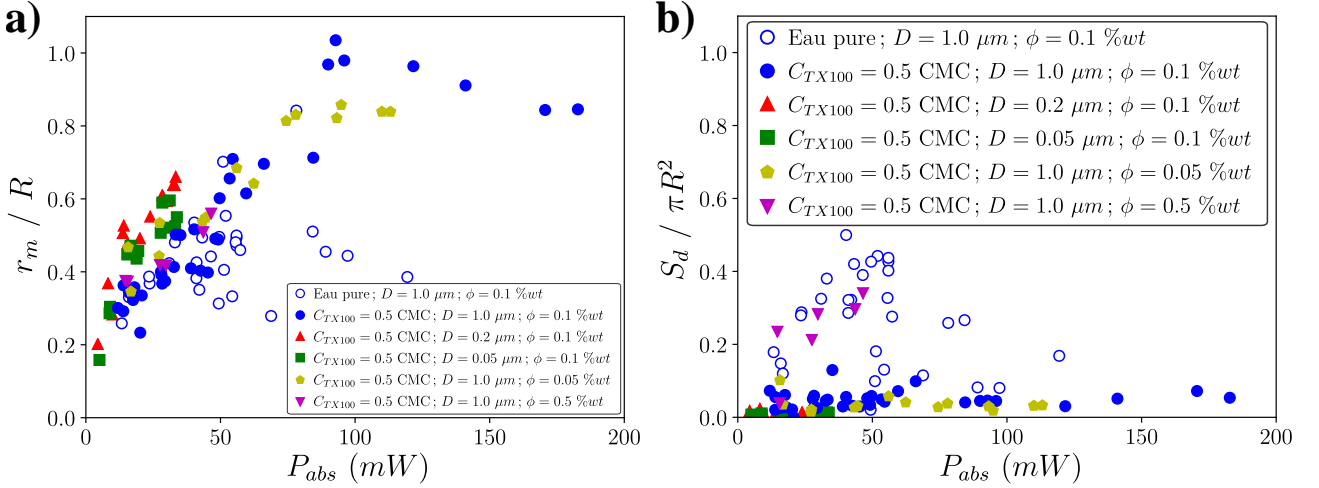
**Figure D.2** – Séquences d'images de rayon Marangoni et de dépôts de particules pour plusieurs concentrations **a)** de soude ou **b)** de chlorure de sodium. Les gouttes ont un volume initial de  $V = 0.5 \mu\text{L}$ , s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = (37 \pm 3) \%$  et sous une exposition laser de waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et de puissance  $P_{in} = 209 \text{ mW}$ . Toutes les barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ .



**Figure D.3** – Etude de l'influence de la concentration en chlorure de sodium ou en soude sur **a)** le temps d'évaporation, **b)** le temps d'établissement des écoulements, **c)** la vitesse de la ligne de contact, **d)** la taille des écoulements, **e)** la surface du dépôt et **f)** la densité du dépôt en fonction de la puissance absorbée pour des gouttes de volume initial de  $V = 0.5 \mu\text{L}$ , s'évaporant dans une atmosphère d'humidité  $RH = (37 \pm 3) \%$  et sous une exposition laser de waist  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . La lignes en pointillés noirs sont là pour guider le lecteur.

### III. Effet de la concentration et de la taille en particules

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons comparé l'effet de la taille et de la concentration en particules sur le dépôt et l'anneau Marangoni. Ces résultats sont présentés sur la figure D.4 et montrent que seule la présence de tensioactif influe sur le rayon Marangoni et le dépôt, excepté pour la concentration  $\phi = 0.5 \text{ \%wt}$  en particules. Ce dernier point soulève la question d'un éventuel effet de concentration puisque pour ces dépôts, des filaments de particules apparaissent pour cette concentration.

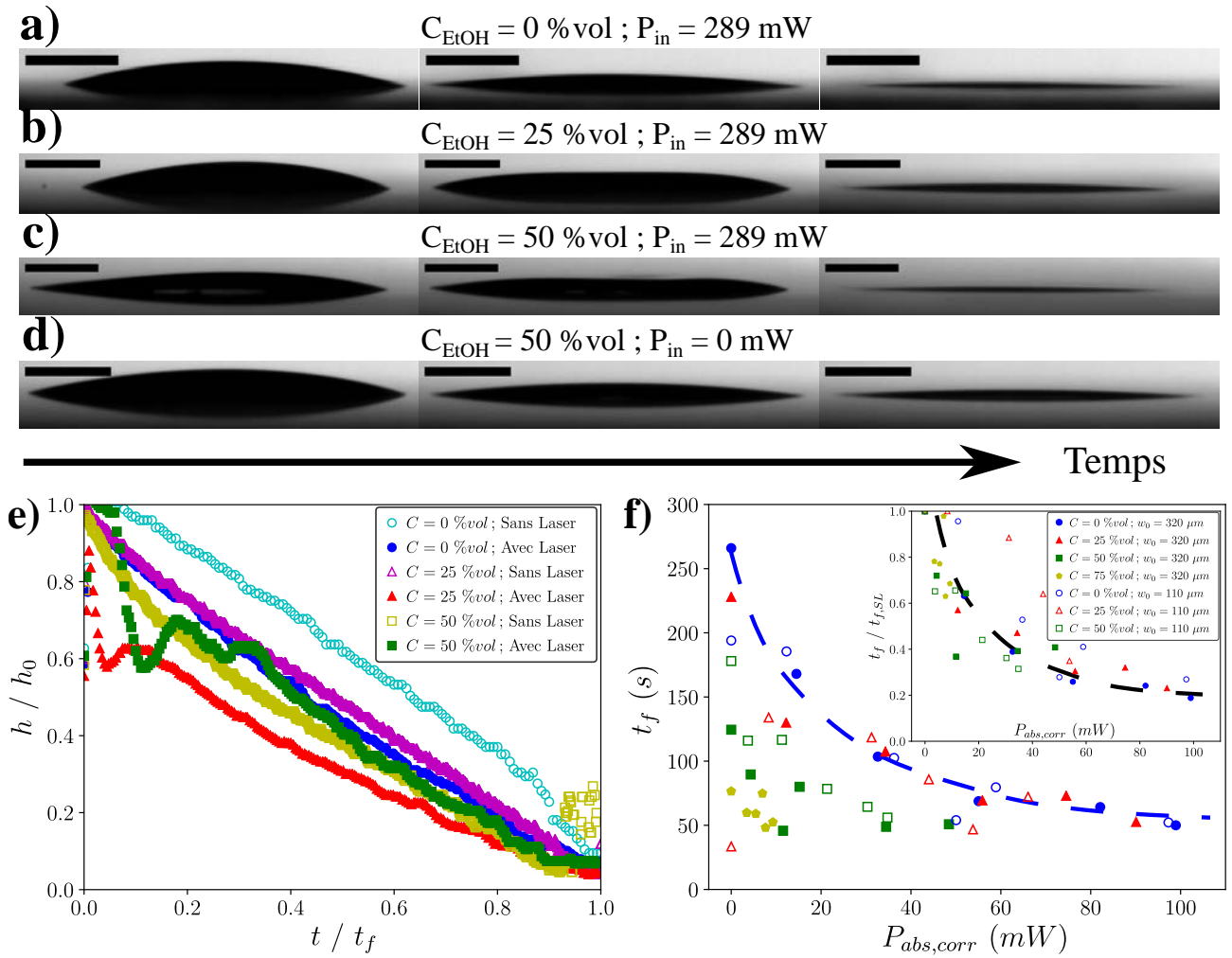


**Figure D.4** – Évolution de **a)** rayon Marangoni maximal et **b)** surface du dépôt en fonction de la puissance absorbée initiale pour plusieurs cas de solutions colloïdales (variation de la taille et de la concentration en particules) de volume  $V = 0.1 \mu L$  exposées à une irradiation de taille  $w_0 = 320 \mu m$ .

### IV. Dynamique d'évaporation du goutte binaire Eau - Ethanol

La dynamique de l'évaporation de ces gouttes binaires Eau-Ethanol est présentée sur la figure D.5. Les séquences d'images illustrent l'influence de l'éthanol sur la forme de la goutte. Lorsqu'il y a la combinaison des deux effets Marangoni, l'interface se déforme pour créer un "creux" au niveau du laser comme le montrent les figure D.5-b et D.5-c. Ce phénomène de déformation d'interface a déjà été observé sans chauffage extérieur pour des gouttes de liquide très volatile [213] (HFE = HydroFluoroEthers). Cette déformation est générée par le couplage entre la faible tension de surface et les contraintes tangentielles à l'interface associées aux écoulements [238]. Cette déformation, s'observe dans les premiers 20% de la dynamique d'évaporation, mais ne semble pas affecter le reste de la dynamique comme le suggère la figure D.5-e. Ceci s'explique par le fait qu'à faible angle de contact, la ligne de contact reste fixe même en présence d'éthanol et que l'évaporation totale résulte du taux d'évaporation dans sa globalité comme expliqué dans le chapitre 4.

L'influence de la concentration en éthanol sur le temps d'évaporation est présentée sur la figure D.5-f en fonction de la puissance absorbée corrigée. La puissance absorbée est dite "cor-



**Figure D.5** – Séquence d’images (barres d’échelle :  $500 \mu\text{m}$ ) d’évaporation des gouttes binaires Eau-Ethanol de la figure 5.22 mais observées de côté.

rigée" car on tient compte du fait que l’épaisseur d’eau qui absorbe la radiation est  $h_0(1 - C)$  et non  $h_0$  en notant  $C$  la fraction volumique d’éthanol. Comme prévu, l’augmentation de la puissance fait diminuer le temps d’évaporation, et l’ajout d’éthanol fait diminuer le temps d’évaporation à cause de sa volatilité (diffusion et concentration en vapeur saturante très grandes). Cela se comprend par le fait que l’eau et l’alcool s’évaporent de manière indépendante [299]. Nous pouvons écrire, selon les résultats montrés dans le chapitre 4 :

$$\frac{dV_{tot}}{dt} = \frac{dV_{eau}}{dt} + \frac{dV_{EtOH}}{dt} = -2\pi R \left( \frac{J_{0,eau}}{\rho_{eau}} + \frac{J_{0,EtOH}}{\rho_{EtOH}} \right) \quad (\text{D.5})$$

où ici  $V_{eau} = (1 - C)V$  et  $V_{EtOH} = CV$ . Ainsi, il est possible de définir un temps d’évaporation global, qui fait intervenir des équivalents de temps d’évaporation individuels :

$$t_f = "t_{eau}" + "t_{EtOH}" \quad (\text{D.6})$$

Où  $t_i$  correspond à la contribution du soluté  $i$  dans l’évaporation et qui a la la dimension d’un



temps caractéristique. En utilisant le résultat "à l'ordre 0" :  $t_i \sim \frac{h_{0,i}\rho_i}{J_{0,i}}$ , on aurait :

$$t_f \sim h_0 \left( (1 - C) \frac{\rho_{eau}}{J_{0,eau}} + C \frac{\rho_{EtOH}}{J_{0,EtOH}} \right) \quad (D.7)$$

Ainsi, la présence d'un composé plus volatile que l'eau comme l'éthanol ( $J_{0,EtOH} > J_{0,eau}$ ) va réduire le temps d'évaporation global de la goutte si elle n'était composée que d'eau. Le temps d'évaporation renormalisé par celui sans laser (pour chaque concentrations) est présenté sur l'insert de la figure D.5-f et permet de regrouper les points expérimentaux. Cette renormalisation permet de ne tenir compte que des effets du laser, et montre qu'un que la présence d'éthanol ne modifie pas l'évolution de l'évaporation (mais uniquement la vitesse moyenne).

## V. Dynamique d'évaporation du goutte binaire Eau - Glycérol

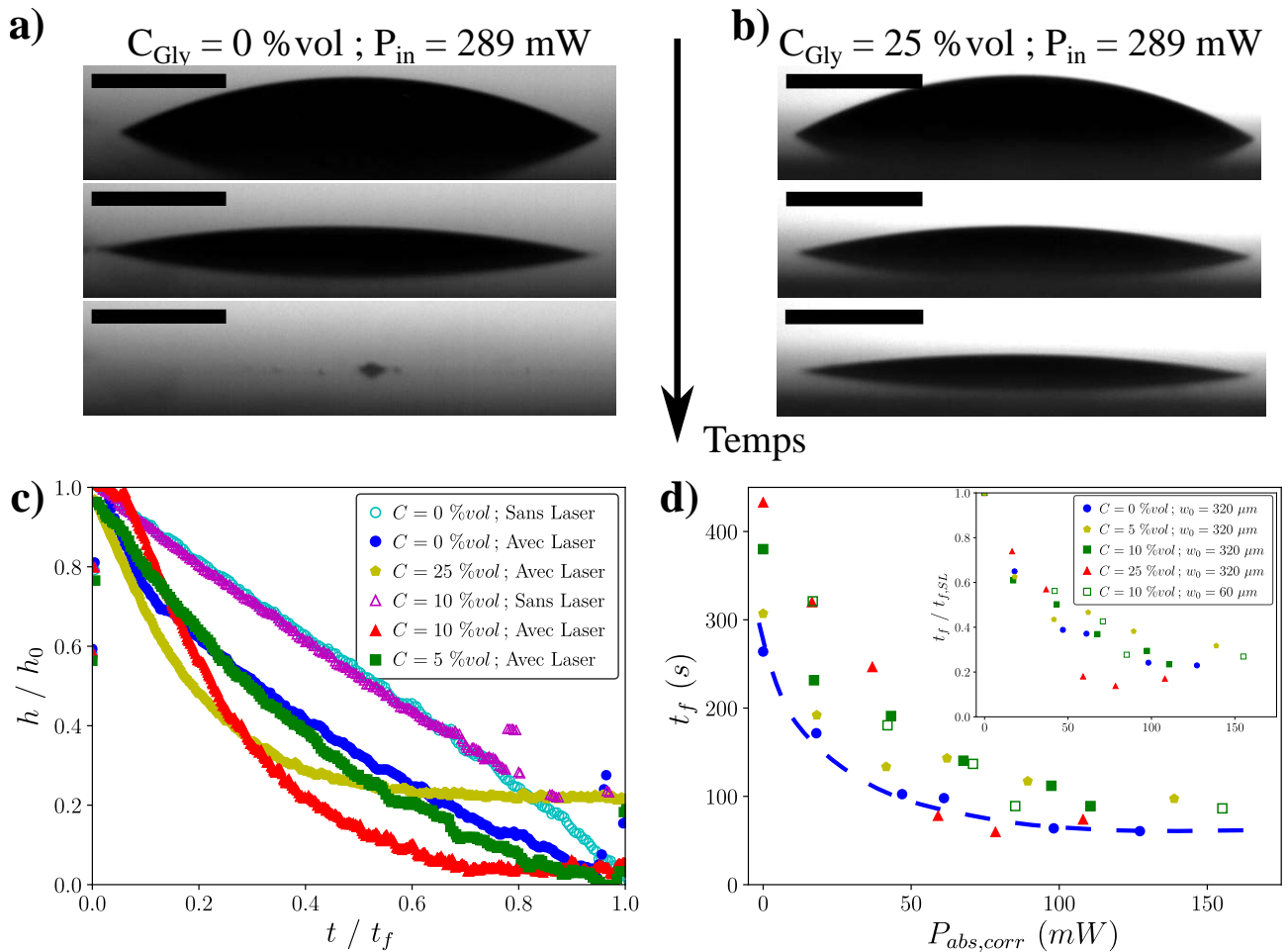
La dynamique d'évaporation est présentée sur la figure D.6-a-b-c et montre, comme prévu, un arrêt de la diminution de l'épaisseur au cours du temps. On retrouve alors à la fin du processus une goutte de glycérol. Cependant, l'ajout du glycérol ne semble pas perturber la dynamique initiale de l'évaporation comme le montre la figure D.6-c puisque celle-ci ne dépend pas de la viscosité du système (*c.f.* chapitre 4).

Ce dernier point est notamment illustré par la figure D.6-d indiquant que le temps d'évaporation<sup>2</sup> n'est presque pas modifié par la présence du glycérol. En effet, l'insert de la figure D.6-d montre le temps d'évaporation renormalisé par celui sans laser. Ici, les données se regroupent sur une courbe maîtresse.

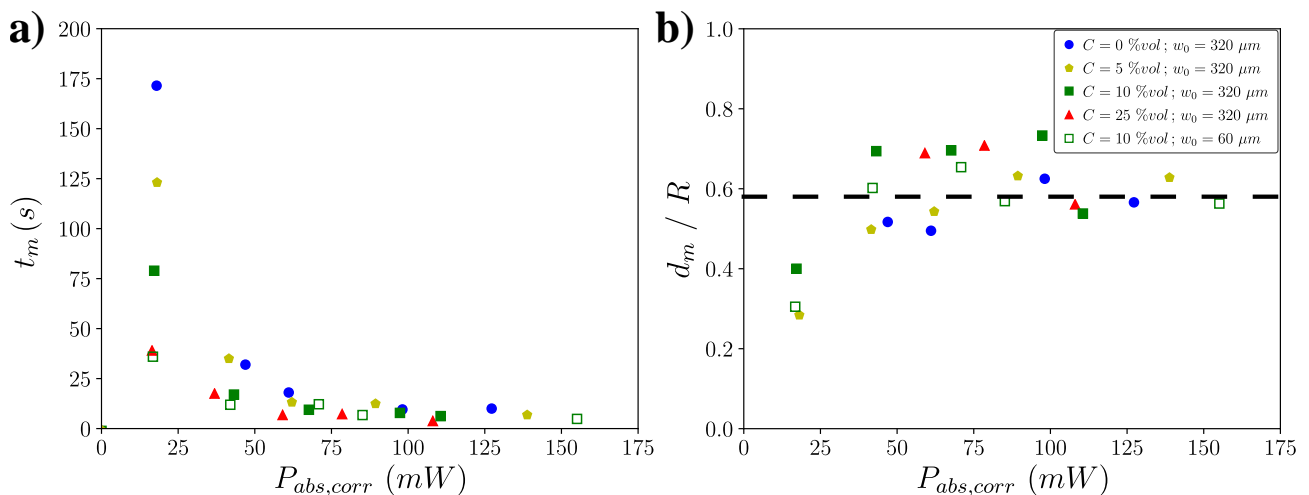
Le temps d'apparition des vortex (ou de l'anneau Marangoni) est proposé sur la figure D.7-a. A forte concentration, les vortex apparaissent très vite. Ceci peut s'expliquer par le fait que le temps d'établissement des écoulements Marangoni évoluent comme  $t_m \sim \eta^{-1}$  (*c.f.* chapitre 3) avec  $\eta(T) \sim e^{-a/T}$  de manière générale et augmente avec la concentration en glycérol.

---

2. On considère le temps d'évaporation comme l'instant où la récession de la ligne de contact s'arrête.



**Figure D.6** – *a) et b) Séquence d'images (barres d'échelle :  $500 \mu\text{m}$ ) d'évaporation des gouttes binaires Eau-glycérol de la figure 5.24 mais observées de côté. c) Dynamiques d'évaporation. d) Influence de la fraction initiale en glycérol sur le temps d'évaporation.*



**Figure D.7** – *Étude de l'influence de la concentration en glycérol sur a) le temps d'apparition de la paire de vortex et b) la taille des écoulements Marangoni, symbolisée par la distance entre les deux vortex créés lorsque du glycérol est présent. La puissance absorbée est corrigée de la même manière que précédemment. Les lignes en pointillés noirs sont là pour guider le lecteur.*

## VI. Surétalement à forte puissance d'une goutte contenant du PVA

Malgré l'augmentation de la viscosité avec la concentration en PVA, le chauffage continue de dilater la goutte comme le montre la figure D.8. Néanmoins, malgré la dilatation de la goutte à cause du chauffage laser qui peut réduire l'efficacité de l'effet Marangoni, cette "rupture" de l'accrochage de la ligne de contact ne semble intervenir que pour des puissances absorbées  $P_{abs} > 50 \text{ mW}$  contrairement au seuil de  $30 \text{ mW}$  qui était obtenu avec de l'eau pure.

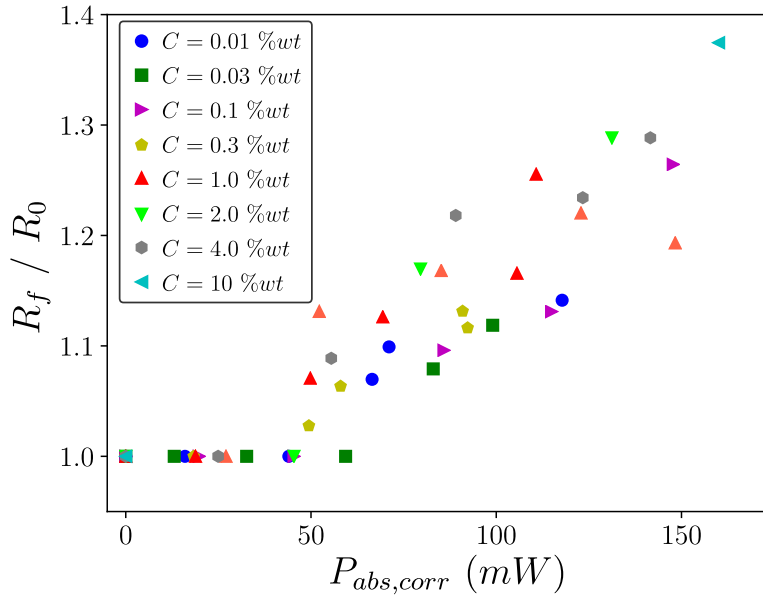


Figure D.8 – Taux de dilatation de gouttes contenant du PVA.

# Annexe E

## Compléments du chapitre 6 : Données complémentaires sur l'étude avec le Ludox TM-50

---

Dans cette annexe, nous allons présenter quelques compléments de résultats sur les expériences avec les solutions très concentrées en nanoparticules : le Ludox TM-50.

### I. Rappel : calcul d'une fraction volumique à partir d'une fraction massique

Considérons une solution aqueuse contenant des particules de Ludox. La fraction volumique de Ludox est notée  $\phi$  et s'écrit :

$$\phi = \frac{V_l}{V_l + V_e} \quad (\text{E.1})$$

où  $V_l$  est le volume que prend le Ludox dans la solution et  $V_e$  le volume de l'eau. Par conservation, la fraction en eau est  $1 - \phi$ . Il en est de même pour la fraction massique  $C$  à partir des masses  $m$  :

$$C = \frac{m_l}{m_l + m_e} \quad (\text{E.2})$$

Il est alors possible de remplacer les volumes  $V_i$  de l'équation (E.1) par  $V_i = m_i / \rho_i$  où  $\rho_i$  est la masse volumique du composé  $i$  pur. Ainsi, l'équation (E.1) :

$$\phi = \frac{\frac{m_l}{\rho_l}}{\frac{m_l}{\rho_l} + \frac{m_e}{\rho_e}} \quad (\text{E.3})$$

Les fractions massiques peuvent alors apparaître dans cette équation en la multipliant par  $1 = m_l + m_e / m_l + m_e$  :

$$\phi = \frac{\frac{C}{\rho_l}}{\frac{C}{\rho_l} + \frac{1-C}{\rho_e}} = \frac{1}{1 + \frac{1-C}{C} \frac{\rho_l}{\rho_e}} \quad (\text{E.4})$$

---

Le rapport  $\rho_l/\rho_e$  est à calculer. La masse volumique du Ludox-50 est un paramètre à priori inconnu. Néanmoins, il est possible de l'estimer à partir de la masse volumique de la solution mère de Ludox :  $\rho_s$ . On peut approximativement écrire :

$$\rho_s \approx \rho_e(1 - C) + \rho_l C \quad (\text{E.5})$$

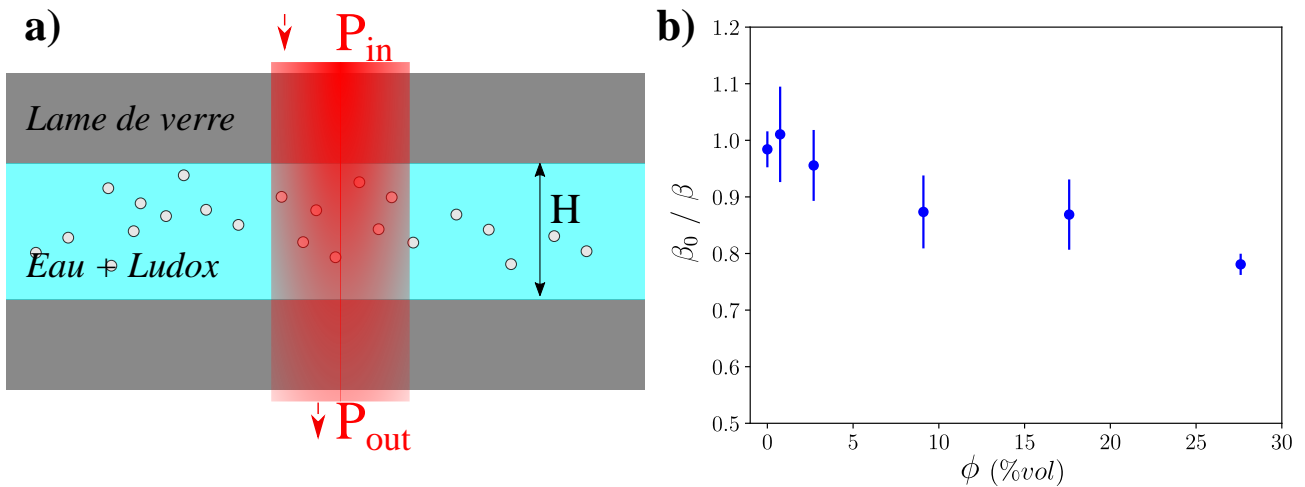
Soit :

$$\frac{\rho_l}{\rho_e} \approx \frac{d_l - (1 - C)}{C} \quad (\text{E.6})$$

où  $d_l = \frac{\rho_s}{\rho_e}$  est la densité initiale de la solution. Les données du fournisseur indiquent que  $d_l = 1.35$  quand  $C = 40 \text{ \%wt}$ , soit  $\frac{\rho_l}{\rho_e} \approx 1.875$  valeur qui doit être utilisée dans l'équation (E.4).

## II. Coefficient d'absorption d'une solution contenant du Ludox

Le coefficient d'absorption, à la longueur d'onde  $\lambda_0 = 1470 \text{ nm}$ , d'une solution contenant du ludox est susceptible d'être modifié à cause de la forte concentration volumique et éventuellement à cause de l'absorption résiduelle des particules elles-mêmes.



**Figure E.1** – Étude du coefficient d'absorption d'un film d'eau, d'épaisseur  $H = 310 \mu\text{m}$  contenant une concentration volumique  $\phi$  en Ludox TM-50. **a)** Schéma du montage expérimental et **b)** Inverse du coefficient d'absorption renormalisé par rapport à sa valeur sans particules en fonction de la concentration en particules.

Une expérience d'estimation du coefficient d'absorption d'une couche d'épaisseur constante a été réalisée pour plusieurs concentrations comme le montre la figure E.1-a. L'idée est de mesurer, à une épaisseur  $H$ , la puissance incidente  $P_{in}$  et la puissance sortante  $P_{out}$  de l'échantillon, et d'estimer le coefficient d'absorption  $\beta$  par la loi de Beer-Lambert :

$$\beta = \frac{1}{H} \ln \left( \frac{P_{in}}{P_{out}} \right) \quad (\text{E.7})$$

L'expérience est répétée pour plusieurs puissances incidentes afin de réaliser une étude statis-

tique. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure E.1-b et montrent une variation du coefficient d'absorption avec la concentration en particules par rapport au cas sans ludox :  $\beta_0 = 2354 \text{ m}^{-1}$ . Cette modification est prise en compte dans le traitement des données en transformant<sup>1</sup> :  $\beta_0 \approx \beta(1 - \phi)$ .

### III. Complément de données sur la taille et la dynamique du flambage

L'influence de la concentration initiale en Ludox TM-50 sur la taille finale du flambage est présentée sur la figure E.2 pour deux angles de contact initiaux différents. Pour un faible angle de contact, le diamètre du flambage est petit face à celui de la goutte et semble être peu dépendant de la concentration initiale en particules comme le montre la figure E.2-a. Un angle de contact plus grand permet d'obtenir un meilleur remplissage du diamètre de la goutte, une relation linéaire avec la puissance absorbée plus marquante ainsi qu'une démarcation des différentes concentrations plus marquée comme le montre la figure E.2-b.

En ce qui concerne la hauteur de flambage, il est possible d'observer le même comportement pour un petit angle de contact (figure E.2-c). Pour les forts angles de contact, les hauteurs obtenues sont plus petites comparées à celles des gouttes, mais la dépendance en puissance absorbée et en concentration en particules est plus marquante comme le suggère la figure E.2-d.

L'influence de la concentration initiale en particules sur la dynamique de flambage et d'évaporation est présentée sur les figures E.3 pour un petit angle de contact et E.4 pour un fort angle de contact. Comme vu dans le chapitre 6, la concentration initiale en particules et le flambage ne semblent pas influencer le temps d'évaporation global en présence de laser. Cette observation est moins vraie lorsque le laser est absent de l'expérience comme le montrent les figures E.3-a et E.4-a.

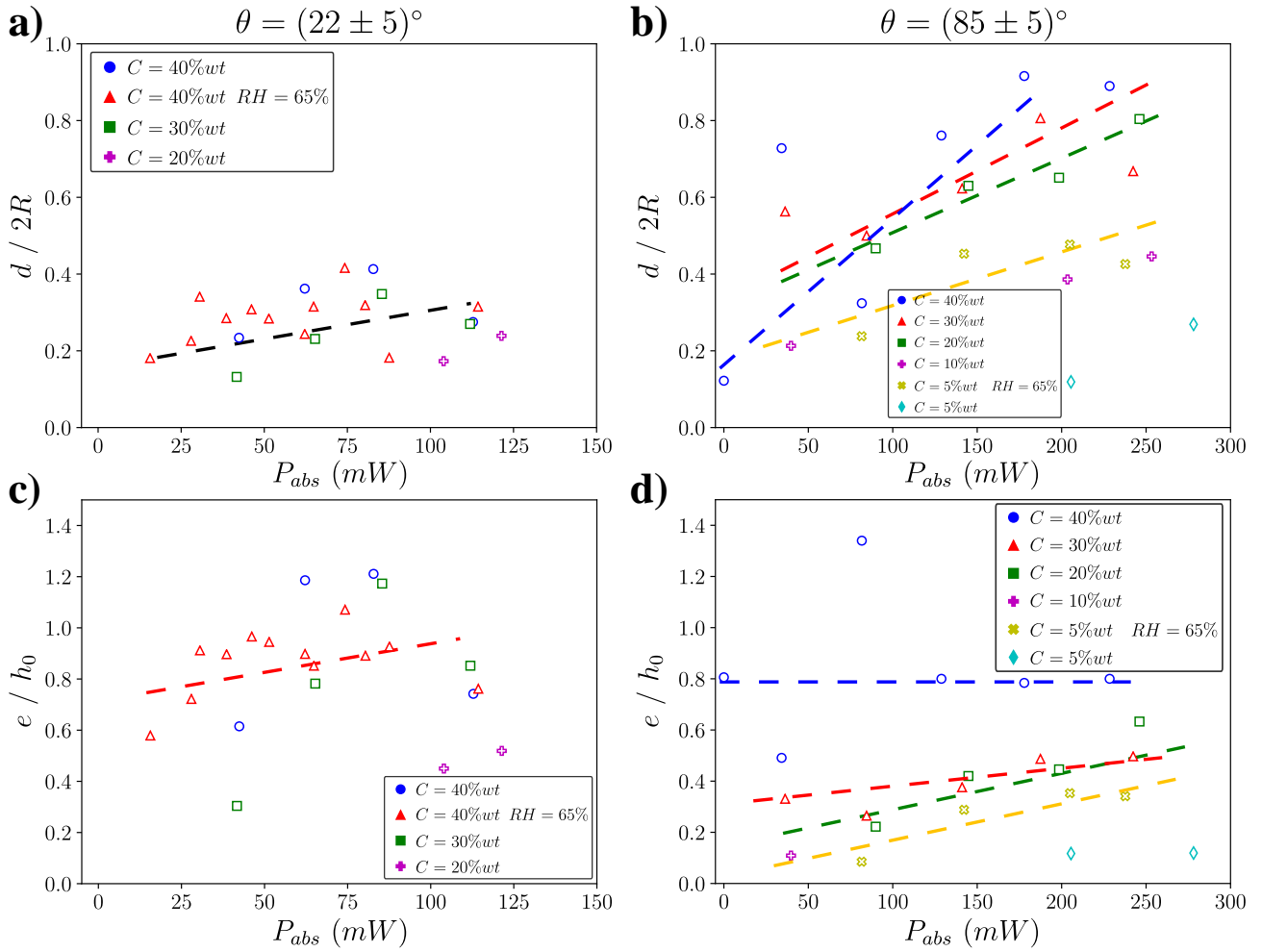
Le temps au bout duquel apparaît le flambage semble garder une relation linéaire décroissante avec la puissance absorbée lorsque ce temps est renormalisé par le temps d'évaporation pour un faible angle de contact (figure E.3-b). Les données sont bien plus dispersées à fort angle de contact (figure E.4-b).

Le temps de flambage continue d'avoir une décroissance avec la puissance absorbée (figure E.3-c) et continue d'être, une fois renormalisé par le temps d'évaporation, constant dans sa fraction du temps d'évaporation (figure E.3-d) pour les faibles angles de contact. Ces résultats reproduisent bien les comportements présentés dans le chapitre 6 pour des angles de contact aux alentours de  $50 - 60^\circ$ . En revanche, les données restent étrangement dispersées pour le cas à fort angle de contact (figures E.4-c et E.4-d).

La vitesse d'évaporation reste dans tous les cas indépendante de la présence de flambage ou non (évaluation de la pente moyenne  $dh/dt$  sur tout le temps d'évaporation ou sur tout le

---

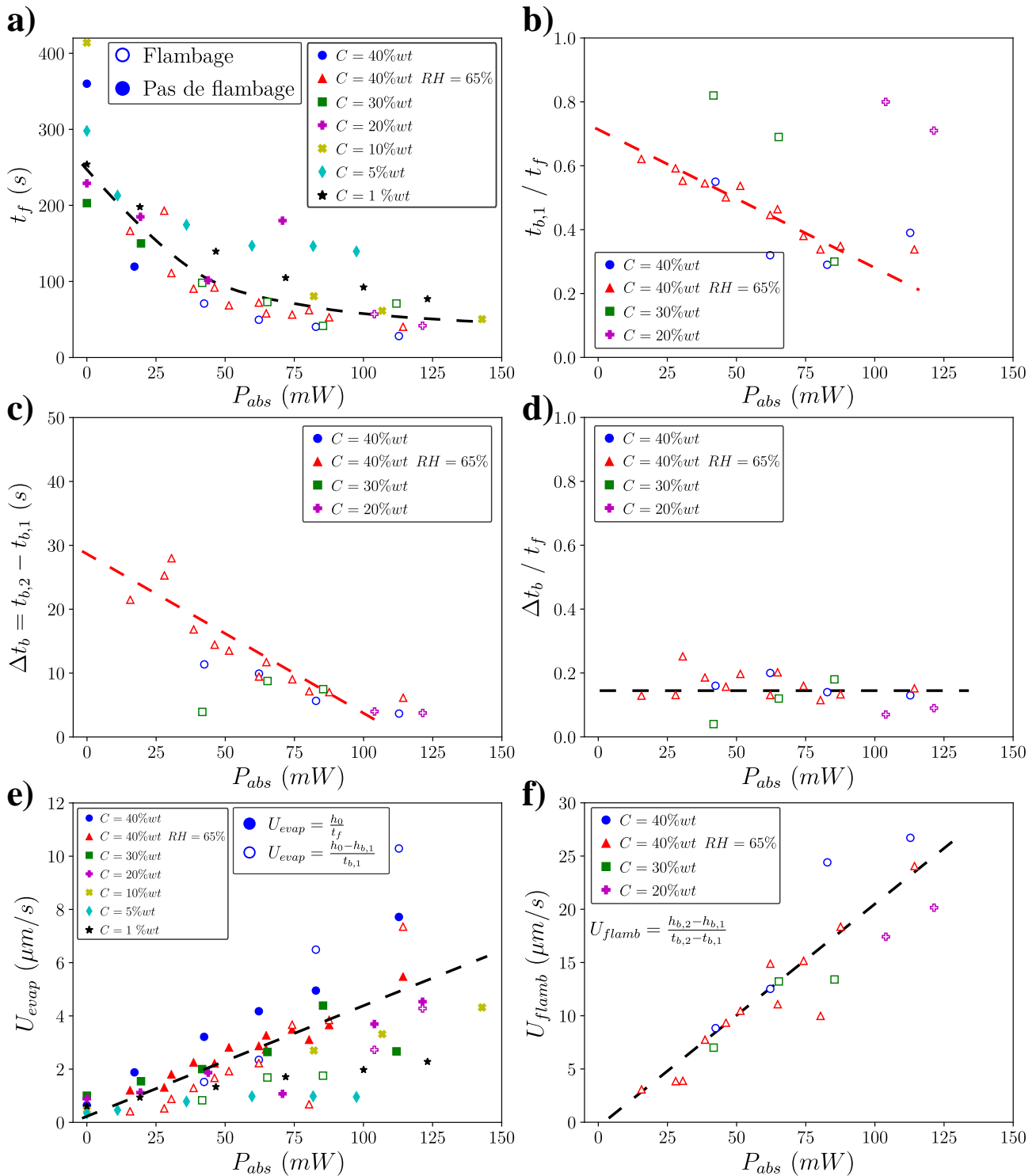
1. Remarque : ceci correspond à une approximation car des effets de diffusion de la lumière "scattering" apparaissent à forte concentration. Les solutions de fraction  $C > 10 \text{ } \%wt$  ont d'ailleurs un aspect "laiteux".



**Figure E.2** – Influence de la concentration initiale en Ludox sur la forme du dépôt après flambage pour deux angles de contact initiaux et une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$ . **a)** et **c)** Étude du diamètre renormalisé de la base du dépôt et de l'épaisseur du dépôt respectivement pour un angle de contact initial de  $\theta = (22 \pm 5)^\circ$ . **b)** et **d)** mêmes graphiques pour un angle de contact initial de  $\theta = (85 \pm 5)^\circ$ .

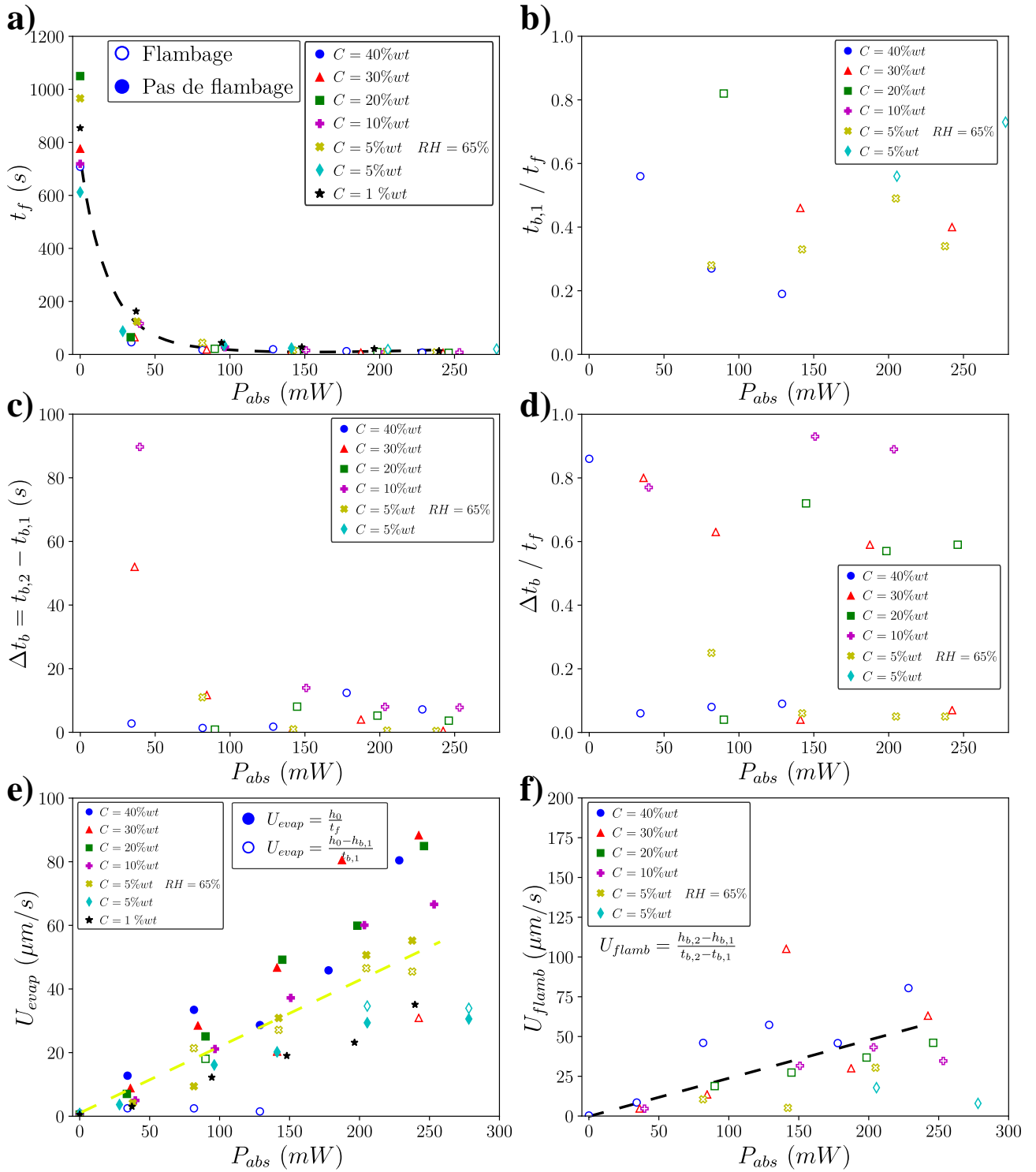
temps avant flambage) et garde sa linéarité avec la puissance absorbée. La vitesse d'évaporation reste malgré tout plus petite à faible concentration initiale en particules comme le montrent les figures E.3-e et E.4-e.

Enfin, à faible angle de contact, la vitesse de flambage est indépendante de la concentration en particules et varie linéairement avec la puissance absorbée comme l'indique la figure E.3-f. Les données à fort angle de contact semblent évoquer les mêmes tendances malgré une plus grande dispersion (figure E.4-f).



**Figure E.3** – Influence de la concentration initiale en Ludox sur la dynamique de flambage pour une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et un angle de contact initial de  $\theta = (22 \pm 5)^\circ$ . Étude en fonction de la puissance absorbée **a)** du temps d'évaporation, **b)** du temps renormalisé où le flambage apparaît, **c)** du temps sur lequel le flambage s'effectue, **d)** du temps de flambage renormalisé, **e)** de la vitesse d'évaporation globale comparée à la vitesse d'évaporation initiale (avant flambage), et **f)** de la vitesse de flambage.





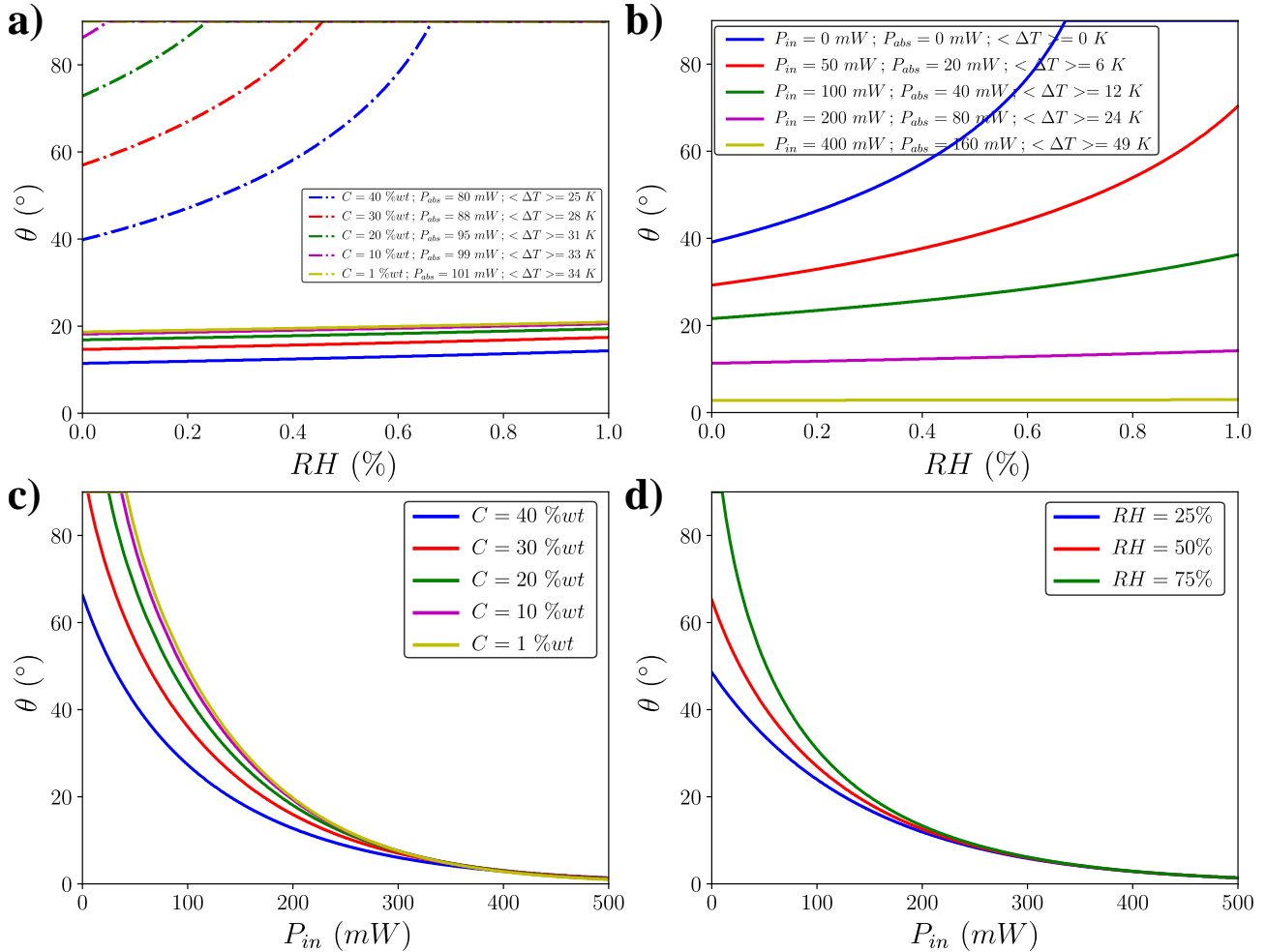
**Figure E.4** – Influence de la concentration initiale en Ludox sur la dynamique de flambage pour une exposition laser de taille  $w_0 = 320 \mu\text{m}$  et un angle de contact initial de  $\theta = (85 \pm 5)^\circ$ . Étude en fonction de la puissance absorbée **a)** du temps d'évaporation, **b)** du temps renormalisé où le flambage apparaît, **c)** du temps sur lequel le flambage s'effectue, **d)** du temps de flambage renormalisé, **e)** de la vitesse d'évaporation globale comparée à la vitesse d'évaporation initiale (avant flambage), et **f)** de la vitesse de flambage.

## IV. Compléments sur le modèle

Une étude numérique du modèle décrit par l'équation (6.9) est présentée sur la figure E.5.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la puissance laser sur le diagramme  $(\theta, RH)$  proposé par Pauchard et Allain [328]. L'effet de la concentration initiale en particules est présentée sur la figure E.5-a en présence et en absence de laser. Comme prévu, la diminution de la concentration initiale diminue la zone où le flambage existe en déplaçant verticalement et vers le haut la courbe. La présence du laser permet de compenser en augmentant la taille de la zone où le flambage est présent. En revanche, ce modèle ne semble par être adéquat pour décrire les données expérimentales puisque nous avons vu que le flambage était impossible, même à forte puissance, pour des gouttes contenant une fraction  $C = 1 \text{ \%wt}$  en particules comme le montre la figure 6.11-d. L'influence de la puissance injectée par le laser est présentée sur la figure E.5-b et confirme l'utilité du laser dans l'induction du flambage.

L'idée initiale de cette était de proposer une troisième dimension au diagramme  $(\theta, RH)$  en y ajoutant la puissance du laser. Une proposition du plan  $(\theta, P_{in})$  est montrée sur la figure E.5-c pour plusieurs concentrations et sur la figure E.5-d pour plusieurs taux d'humidité. Ces deux projections semblent garder les résultats précédents : le flambage est plus difficile à obtenir pour un fort taux d'humidité et une faible concentration. Néanmoins, à faible concentration, il semblerait que le flambage soit encore possible en l'absence de laser pour des gouttes ayant une concentration  $C = 1 \text{ \%wt}$  en Ludox TM-50 comme le montre la figure E.5-c.



**Figure E.5** – Modélisation de la limite de l'existence du flambage (équation (6.9)). **a)** Proposition d'un diagramme  $(\theta, RH)$  pour plusieurs concentrations en Ludox TM-50 et pour un cas sans laser (trait pleins) et avec laser de puissance  $P_{in} = 200 \text{ mW}$  (pointillés). **b)** Proposition d'un diagramme  $(\theta, RH)$  pour une solution de Ludox TM-50 en concentration initiale  $C = 40 \text{ \%wt}$ . **c)** Proposition d'un diagramme  $(\theta, P_{in})$  pour plusieurs concentrations en Ludox TM-50 et un taux d'humidité  $RH = 50\%$ . **d)** Proposition d'un diagramme  $(\theta, P_{in})$  pour plusieurs taux d'humidité avec une concentration en Ludox TM-50  $C = 40 \text{ \%wt}$ .