Nature de la transition de Landau-Levich

Giles Delon

▶ **To cite this version:**

Giles Delon. Nature de la transition de Landau-Levich. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2007. Français. NNT : . pastel-00518433

HAL Id: pastel-00518433
https://pastel.hal.science/pastel-00518433

Submitted on 17 Sep 2010

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

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

THÈSE DE DOCTORAT
UNIVERSITÉ PARIS 7 – DENIS DIDEROT

Spécialité
DYNAMIQUE DES FLUIDES ET DES TRANSFERTS

Présentée par
Giles DELON

Nature de la transition de Landau-Levich

Soutenue le 13 juin 2007 à l'ESPCI

JURY

Mme Michèle ADLER	Rapporteur
M. Christophe CLANET	Rapporteur
M. Thierry ONDARÇUHU	Examinateur
M. Elie RAPHAEL	Examinateur
M. Bruno ANDREOTTI	Codirecteur de thèse
M. Marc FERMIGIER	Directeur de thèse

A Baptiste et Lucie

"*L'utopie ce n'est pas de rêver, c'est de ne pas faire.*"
T. Monod

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire de Physique et Mécanique des Millieux Hétérogènes. Je tiens à remercier son directeur : José Eduardo Wesfreid qui m'y a intégré en me permettant d'effectuer d'abord mon stage de méthode expérimentale et appliquée. Ce stage m'a permis de prendre connaissance des sujets de thèses proposés au laboratoire l'année suivante. C'est ainsi que j'ai pu faire la connaissance de Marc Fermigier.

Je remercie donc Marc Fermigier qui m'a accepté d'abord en stage de DEA puis en thèse. Il m'a communiqué son goût pour les phénomènes de démouillage, les instabilités hydrodynamiques et autres écoulements aux interfaces, les élégantes méthodes de visualisation qui permettent de faire apparaître l'esthétique de certains phénomènes physiques. Je remercie Marc pour sa patience et son aide, entre autres pour les traitements d'images. A aucun moment je n'ai eu le sentiment d'être sur une fausse route au cours de cette thèse. Je n'oublie pas qu'il m'a aussi ouvert les portes de l'univers Macintosh.

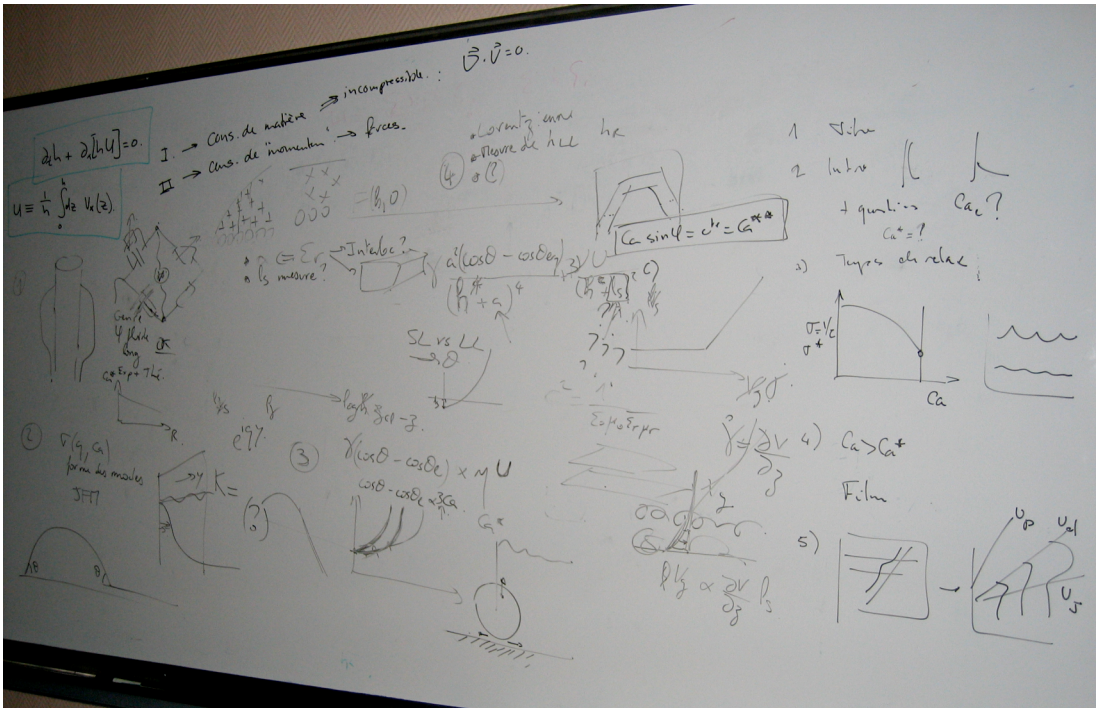


Figure 0.1 : … la physique des lignes de contact se raconte comme une belle histoire.

Je remercie celui qui a codirigé cette thèse et qui a fait souffler dessus un vent de rigueur et de perfectionnisme. Je veux parler de Bruno Andreotti. Il nous a fait partager son impressionnante et quasi prophétique vision de la science des lignes de contact. Avec lui, chaque brique de ma thèse a su trouver sa place dans un agencement clair et logique. Avec lui, la physique des lignes de contact se raconte comme une belle histoire.

Je remercie les membres du jury : Michèle Adler, Christophe Clanet, Thierry Ondarçuhu ainsi qu'Elie Raphaël, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, pour leur patience et leur flexibilité face aux imprévus qui ont accompagné la soutenance de ma thèse. Plus particulièrement, Michèle Adler pour avoir accepté de m'écouter parler de ma thèse,

Christophe Clanet pour les suggestions apportées au manuscrit, Thierry Ondarçuhu et Elie Raphaël pour avoir inspiré certaines expériences réalisées durant mes travaux.

Je remercie Dominique Langevin de m'avoir accepté en post-doc sur un beau sujet qui est celui des monocouches de particules alors que la soutenance n'avait pas encore eu lieu.

Je remercie Jacco Snoeijer qui m'a permis de comprendre les subtilités des lignes de contact. Il a fait preuve d'une très grande patience en répondant à toutes les questions que je lui posais plusieurs fois pour certaines. Toujours disponible pour des explications ou des encouragements.

Je remercie Laurent Limat, l'être humain par excellence, toujours encouragent et enthousiaste.

Je remercie mes deux gouttologues préférées : Nolwenn et Manue à qui je dois une reconnaissance éternelle. Merci pour les relectures, les conseils, les discussions scientifiques, le pistolet à eau, les entraînements au lancer de pingouins, les parties de chips-tennis, les concours de "p'tits lu", les parties de loup-garou et tant d'autres événements qui ont rythmé ces années de thèses.

Je remercie Avin qui a su honorablement succéder aux gouttologues et qui m'a permis de devenir "bilingue" en Perse. Je lui souhaite bon courage pour sa troisième année.

Je remercie Christophe Chevalier pour ses macarons incomparables, sa complicité, ses liens internet, ses sms. On se revoit Lundi ?

Je remercie José Bico pour son amitié, son soutien et sa disponibilité.

Je remercie Sandra Firmin pour sa sympathie et les franches rigolades que l'on a pu avoir.

Je remercie les membres très actifs de la section exobiologie du PMMH : Ectoplasme, Amnesiak et J….. qui m'ont initié à cette science passionnante. Grâce à eux, beaucoup de travail a pu être abattu.

Je remercie la famille Reyssat : Etienne, Mathilde et Jeanne pour en désordre : leur humour, les fous-rire, le pull vert, les sourires.

Je remercie les thésards : Claire, Julia, Claire, Rim, Anne, Maniya, Natacha, Antoine, Kevin, Pierre, Lénaïc, Joachim, Harunori, Mehdi, Yannis, Julien, Jean-Sébastien, Guillaume.

Je remercie Patrice Jenfer pour l'aspect technique inestimable qu'il a apporté à mes expériences. Grâce à lui, j'ai pu m'abstenir (presque) d'utiliser le scotch double-face ainsi que la patafix. David Renard n'y est pas étranger.

Je remercie Frédérique Auger, pour sa gentillesse qui est toujours aux petits soins pour nous.

Je remercie en vrac : Pedro Reis, Benoît Roman, Charlotte Py, Olivia du Roure, Etienne Guyon, Michel Barquins, Sophie Goujon-Durand, David Quéré, Evelyne Kolb, Anke Lindner, Eric Clément, Philippe Claudin, Philippe Petitjeans, Pascal Kurowski, Mauricio Hoyos, Denis Bartolo, DenisValet, Michel Martin, Vadim Nikolaiev, Daniel Beyssens, Michel de Saint Aubert, Antonio Kin Foo

Je remercie Hervé Willaime, Guillaume Degré et Pierre Joseph du laboratoire de micro-fluidique pour leur aide en matière de micro-réalisation et silanisation.

Je remercie Annette Hosoï du MIT et son équipe : Angelina, Daniel, Tony, Songyong, Trévor, Randy, Debbie, Brian, Roman, pour leur accueil plus que chaleureux.

Je remercie les gars de l'atelier : David Renard, Olivier Brouard, Daniel Pradal, Laurent Quartier qui font un beau métier.

Je remercie Salima qui m'a fait progresser, Anne-Laure, Annissa, Jeanne, Awatef, Marie, Lionel, Ahmed, Alex, Nadir, Brice, Philippe, Anne et Olivier, Marie-Catherine et Traï, Nanou et Jeliet, Julian et Bojana.

Je remercie Hélène, Joël et leurs enfants qui nous ont permis de nous oxygéner et nous ressourcer.

Je remercie Atif et sa famille.

Je remercie mes parents et ma sœur qui ont été présents depuis le début et qui ont si bien su prendre soins de nos enfants chaque fois que nécessaire.

Je remercie Chantal Bastianelli sans qui nous ne connaîtrions pas la situation d'aujourd'hui.

Je remercie Philippe Bastianelli qui aurait bien voulu être là.

Je remercie Nadège et Benoît qui ont suivi l'histoire depuis longtemps.

Je remercie de manière générale tous ceux qui y ont cru.

Je remercie mes enfants toujours heureux et généreux.

Je remercie Clotilde pour son amour, sans qui bien des choses n'auraient pas été possibles, et qui mériterait l'écriture d'un autre tome, uniquement de remerciements.

Je remercie tous ceux que j'ai oubliés de citer.

Table des matières

Nature de la transition de Landau-Levich 1
1. Introduction. 11
1.1. Préambule. 12
1.2. Statique. 13
1.2.1. Tension de surface 13
1.2.2. Loi de Laplace et longueur capillaire. 14
1.2.3. Loi de Young. 15
1.3. Dynamique 15
1.3.1. Echelle de régularisation. 15
1.3.2. Angle effectif ou dynamique. 17
1.3.3. Transition de mouillage dynamique. 18
1.3.4. Relaxation de la ligne de contact 21
1.4. Position du problème : de quelle nature est la transition ? 24
1.5. Moyens mis en œuvre pour déterminer la nature de la transition. 25
2. Montages expérimentaux. 29
2.1. Montage. 30
2.1.1. Principe de l'expérience 30
2.1.2. Cuve 30
2.1.3. Motorisation 31
2.2. Choix du couple liquide-substrat. 31
2.2.1. Le liquide 31
2.2.2. Le substrat 35
2.2.3. Les défauts 37
2.2.4. Défauts en relief. 38
2.3. Visualisation et mesures de formes. 40
2.3.1. Acquisition des images. 40
2.3.2. Eclairages. 40
2.3.3. Visualisation du film liquide. 42
2.3.4. Déformation de l'image du fil. 45
2.3.5. Visualisation de la ligne de contact perturbée 49
2.4. Mesure et analyse de la ligne de contact. 50
2.4.1. Position de la ligne de contact 50
2.4.2. Dynamique du film liquide. 52
2.4.3. Mesure des temps de relaxation. 53
3. Etats stationnaires. 59
3.1. Objectif. 60
3.2. Résultats. 60
3.2.1. Etats stationnaires et transition de mouillage. 60
3.2.2. Angles de contact apparent. 61
3.3. Autres transitions. 64

3.4. Comparaison avec les modèles. 66
4. Relation de dispersion de la ligne de contact. 73
4.1. Relation de dispersion 74
4.1.1. Réponse à une perturbation localisée. 75
4.1.2. Déformations périodiques. 78
4.1.3. Perturbation globale de la ligne de contact. 82
4.1.4. Relation de dispersion. 82
4.2. Dépendance en nombre capillaire du taux de relaxation. 83
4.2.1. Régime à petite longueur d'onde 83
4.2.2. Régime à grande longueur d'onde. 85
5. Modélisation hydrodynamique multi-échelles 89
5.1. Résumé. 90
5.2. Reproduction de l'article. 91
5.3. Comparaison avec l'expérience. 112
6. Nature du point de transition de Landau-Levich. 117
6.1. Observations qualitatives. 118
6.1.1. Observations qualitatives. 118
6.2. Caractérisation du bourrelet. 122
6.2.1. Cinématique du bourrelet. 122
6.2.2. Mesures de la forme du bourrelet 124
6.3. Discussion. 126
6.3.1. Modèle de lubrification. 126
6.3.2. Conditions aux limites. 128
6.3.3. Ressaut capillaire. 130
6.3.4. Comparaison avec l'expérience 131
6.4. Mise en évidence du point critique. 133
6.4.1. Evolution quasi-statique au delà du seuil 133
6.4.2. Relaxation des perturbations au voisinage du point critique 134
6.5. Conclusion. 135
7. Conclusion 139
7.1. Nature de la transition de mouillage dynamique 140
7.2. Problèmes ouverts. 141
8. Annexes. 143
8.1. A : Programme de détection de la ligne de contact. 144
8.2. B : Programme de détection du reflet déformé du fil . 151
8.3. C : Relaxation of a dewetting contact line Part 2: Experiments. 157
8.4. D : Avoided Critical Behavior in Dynamically Forced Wetting. 179
Bibliographie générale. 183

1. Introduction.

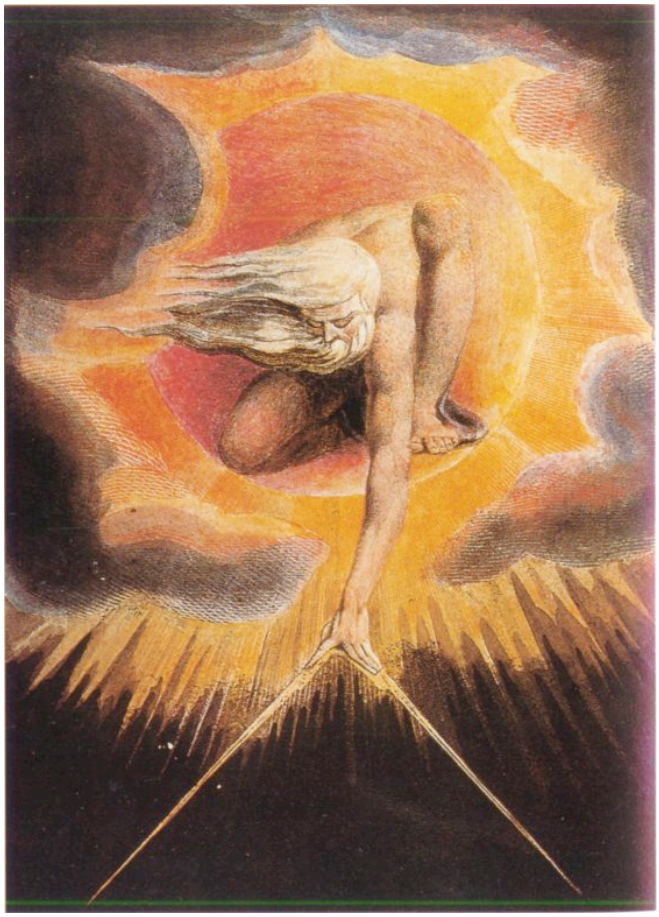


Figure 1.1 : Naissance de la ligne triple. : Genèse 1,7 – 10 : Deuxième jour de la création : *"[…] Il en fut ainsi : Dieu fit le firmament et il sépara les eaux qui sont au-dessous du firmament d'avec les eaux qui sont au-dessus du firmament. Dieu appela le firmament "ciel". Il y eut un soir, il y eut un matin : deuxième jour. Dieu dit : " Que les eaux de dessous le ciel s'amassent en un seul lieu et qu'apparaisse ce qui est sec." Il en fut ainsi : ce qui était sec, Dieu l'appela " terre ", et l'amas des eaux, il l'appela "mers". Dieu vit que cela était bon. […]*". Tableau : Blake W. : "The Ancient of Days" (1824).

1.1. Préambule.

Quand on parle de mouillage, on s'imagine avec plus ou moins d'exactitude ce que ce terme désigne et des images d'objets ou de surfaces mouillés viennent rapidement à l'esprit. Les phénomènes qui relèvent du mouillage sont extrêmement nombreux dans l'industrie (enduisage de surfaces) ainsi que dans la vie quotidienne. En revanche, le terme "démouillage", étroitement lié au premier, semble plus mystérieux car moins présent dans la vie quotidienne. On peut toute fois citer pour exemples la cas du pare-brise de la voiture en temps de pluie, le cas des assiettes qu'on laisse s'égouter ou bien celui des surfaces sur lesquelles il est difficile d'écrire avec un feutre non adapté. La première occupation d'une personne sortant de son bain est de se sécher ou de répondre au téléphone en "inondant" le sol. Ces deux situations découlent d'une sortie de l'eau à des vitesses ne permettant pas d'être sec. La sortie sèche du bain implique que le liquide reste captif du bain et pour cela le corps doit en sortir à une vitesse inférieure à 50 cm/sec. Elle vaut généralement deux à quatre fois plus. Sortir sec du bain est une expérience que peu de personnes ont donc réussie. Il s'agit de démouillage.

Les expériences décrites ici relèvent du démouillage et consistent à sortir à vitesse constante un solide en dehors d'un liquide. Le solide est une plaque de silicium traitée au fluor pour la rendre non-mouillante et le liquide est de l'huile silicone. Ce système a été choisi pour simplicité avec laquelle il permet d'accéder au démouillage de façon bien contrôler. Trois situations sont possibles. A très faible vitesse, le ménisque qui relie le liquide et la plaque se déforme et sa hauteur augmente jusqu'à une hauteur d'équilibre. La plaque sort sèche du bain. A grande vitesse, le liquide ne parvient pas à retenir le ménisque et celui-ci finit prend la forme d'un film liquide qui recouvre la plaque. Il y a entraînement de liquide et la plaque sort mouillée. La situation intermédiaire correspond à une sortie de plaque à une vitesse seuil : celle qui sépare le domaine des vitesses qui permettent des sorties sèches et le domaine des vitesses qui provoquent des sorties mouillées. Ces expériences vont permettre d'une part de tester certains modèles se décrivant la dynamique des fronts de démouillage et qui restent partiellement incomprise et d'autre part d'étudier la compatibilité des conditions de raccordement du film de mouillage à la ligne de contact et au bain.

On rappelle tout d'abord quelques définitions de la physique des interfaces fluides.

1.2. Statique.

1.2.1. Tension de surface

Considérons le cas d'un fluide pur, composé d'un seul type de molécules. Chacune des molécules subit de la part des autres molécules des interactions attractives. Ces forces d'attractions peuvent être des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène, des liaisons ioniques ou métalliques suivant la nature du liquide. Il est énergétiquement favorable pour une molécule d'un liquide d'être en contact avec des molécules de même nature. Un liquide est toujours en contact avec du vide, du gaz, un solide, un autre liquide ou alors avec une combinaison de ces éléments. L'interface est la frontière entre le liquide et l'un de ces éléments. Une molécule de liquide qui se trouve à l'interface, subit un déficit de liaisons intermoléculaires, du fait de l'absence de molécules de même nature au-delà de l'interface.

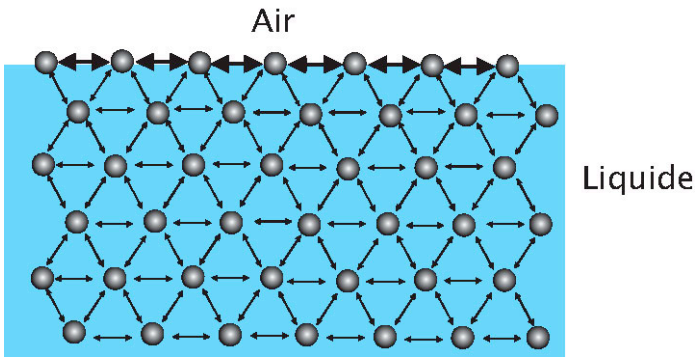


Figure 1.2 : représentation des interactions existant entre les molécules d'un liquide, expliquant la tension de surface comme un défaut d'interactions.

Cette molécule est en situation de surplus énergétique qui lui est défavorable. Pour le liquide, augmenter sa surface de contact avec un autre élément coûte alors de l'énergie. Pour cette raison, le liquide ajuste sa surface en la minimisant, de manière à réduire sa dépense énergétique. Quand le système est en équilibre thermodynamique, la surface de l'interface est minimisée. Cette énergie est décrite par l'énergie de surface notée γ_{ls} à l'interface liquide/solide, γ à l'interface liquide/air. γ, appelée tension superficielle, traduit cette énergie de cohésion par unité de surface et le fait que l'interface se comporte comme une membrane tendue par l'effet de cohésion.

Quand une goutte est posée sur un solide : trois énergies sont à considérer pour le système liquide-gaz-solide. Il y a le terme $\gamma_{ls,}$, γ et γ_{sg} pour la tension de surface de l'interface solide/gaz. Quand la goutte s'étale sur le solide, ce dernier terme représente un gain d'énergie pour le système dans le sens où le solide voit sa surface de contact avec le gaz diminuer. Mais dans le même temps les interfaces liquide/gaz et liquide/solide augmentent. On doit donc considérer ces trois grandeurs que l'on peut regrouper dans le paramètre d'étalement S : énergie du système liquide-gaz-solide :

$$S = \gamma_{sg} - \gamma - \gamma_{sl} \qquad (1.1)$$

Si ce paramètre est positif, le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle, et forme un film mince, c'est la situation de mouillage total. Si S est négatif, le liquide ne s'étale pas et forme une goutte ou une flaque : on est en situation de mouillage partiel :

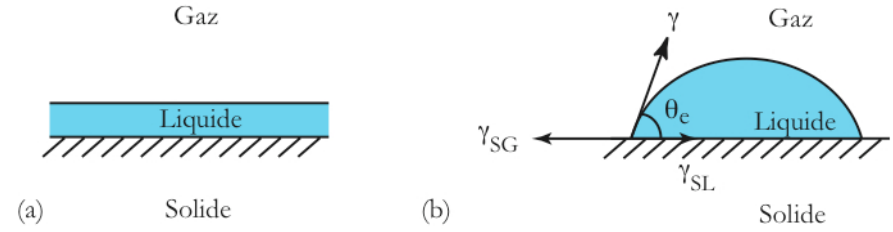


Figure 1.3 : (a) Mouillage total : le liquide s'étale totalement. (b) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact θ_e avec le solide.

Dans le cas du mouillage partiel, le liquide rejoint le solide avec une pente égale à l'angle de contact d'équilibre : θ_e.

1.2.2. Loi de Laplace et longueur capillaire.

La tension superficielle est à l'origine de la différence de pression entre l'intérieur du liquide et le gaz ambiant que Laplace (1805) exprime de la façon suivante dans la loi qui porte son nom :

$$\Delta P = p_{\text{int}} - p_{ext} = \gamma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \qquad (1.2)$$

R et R' sont les rayons de l'interface des fluides mis en contact. Il existe une longueur au-delà de laquelle les effets de gravité dominent sur les effets capillaires. Nous noterons l_c cette grandeur. Elle s'obtient en remplaçant R par l_c et en égalisant la pression hydrostatique $\rho g l_c$, due à la gravité, et la pression de Laplace γ/l_c due à la capillarité :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \qquad (1.3)$$

Une grande quantité de liquide reposant sur une surface va former une flaque. La distance l_γ entre la ligne de contact est l'endroit où le liquide commence à s'aplatir est la longueur capillaire :

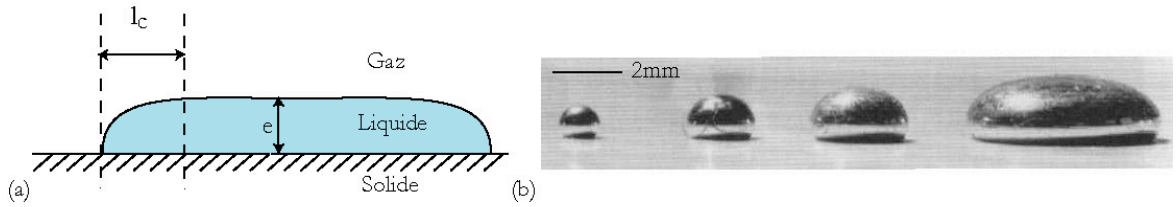


Figure 1.4 : (a) Flaque de liquide et longueur capillaire. (b) : Gouttes de mercure de volume croissant.

La longueur capillaire est de l'ordre du millimètre pour la plupart des liquides usuels et fixe aussi la valeur de l'épaisseur de la flaque :

$$e = 2l_c \sin\left(\frac{\theta_e}{2}\right) \qquad (1.4)$$

1.2.3. Loi de Young.

On a vu précédemment que l'interface était la frontière entre deux phases : liquide/solide, liquide/gaz et solide/gaz. Il s'agit d'une surface. La frontière qui sépare les trois domaines est appelée ligne triple ou ligne de contact. Il s'agit du périmètre de la flaque ou de la goutte. Quand on regarde la figure 1.3b, on s'aperçoit que le liquide rencontre le solide et le gaz au niveau de la ligne triple avec un angle que l'on appelle angle de contact à l'équilibre (le liquide est au repos) θ_e. Sa valeur peut être obtenue en projetant sur le plan solide, les forces qui agissent sur la ligne de contact. Ces forces sont les tensions interfaciales entre les phases. La projection nous donne la relation de Young (1805) [Young1805] :

$$\gamma \cos\theta_e = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \qquad (1.5)$$

1.3. Dynamique

1.3.1. Echelle de régularisation.

Le déplacement d'un liquide sur une surface entraîne le mouvement de sa ligne de contact. Les conditions aux limites habituelles de non glissement consistent à imposer une vitesse nulle du fluide au contact du solide.

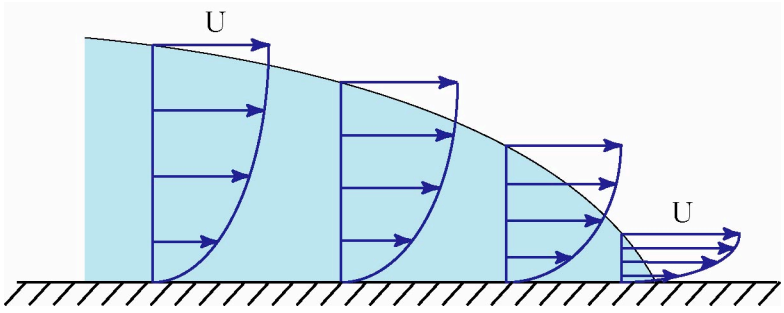


Figure 1.5 : Champ de vitesse d'un liquide qui avance vers la droite sur une surface. Le liquide se déplace à la vitesse U à la surface du liquide et à vitesse réduite sur la surface, du fait de la condition de non glissement à la paroi.

En s'approchant de la ligne de contact, le passage d'une vitesse non nulle à une vitesse nulle du fait de la viscosité, s'effectue sur une distance de plus en plus réduite : la hauteur du liquide tend vers zéro, le gradient de vitesse diverge et induit une divergence des contraintes visqueuses [Dussan (1979), Huh *et al* (1971)]. Les contraintes visqueuses s'écrivent :

$$\sigma = \eta \frac{\partial U}{\partial z} \sim \eta \frac{U}{h} \qquad (1.6)$$

La divergence des contraintes visqueuses devrait alors bloquer tout mouvement de la ligne de contact. Le paradoxe est levé en introduisant une longueur de glissement l_s, représentant la distance au solide en deçà de laquelle la vitesse du fluide s'annule [De Gennes (1979), Cox (1986), Lauga *et al* 2003]. Pour les liquides dont l'angle de contact avec le solide est inférieur à 90°, la longueur de glissement est de l'ordre de quelques longueurs moléculaires et peut dépendre aussi de la rugosité du substrat [Pit *et al* 2000, Cottin-Bizzonne *et al* 2005]. Il faut donc que l'équilibre entre forces visqueuses et capillaires s'effectue entre le millimètre et la dizaine de nanomètres. Dans cette gamme de longueurs, la pente ou l'angle de contact de l'interface devient une fonction qui dépend de la distance à la ligne de contact, fait confirmé expérimentalement même à grande distance [Rame *et al* 2004] et la courbure de l'interface tend à diverger. Ainsi la distance à laquelle on se trouve de la ligne de contact détermine quelles forces prédominent et influent sur la forme de l'interface :

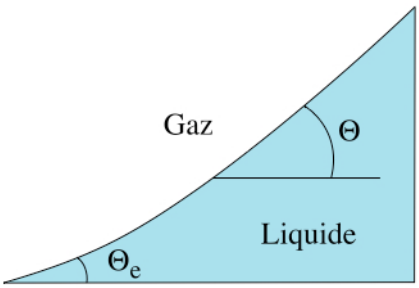


Figure 1.6 : Angle de contact vu comme pente de l'interface, égal à l'angle de Young à une distance microscopique de la ligne de contact, égal à un angle de contact apparent à une distance macroscopique. La pente de l'interface dépend de la distance à laquelle on se trouve de la ligne de contact.

On peut se demander alors ce que vaut l'angle de contact à l'échelle moléculaire. Dans la littérature, il est usuel de considérer l'angle de contact microscopique égal à l'angle de contact de Young [Hocking (2001), Eggers (2004)].
Quand on se rapproche de la ligne de contact, la hauteur du liquide diminue. Quand les molécules de la surface se trouvent à une hauteur inférieure à 100 nanomètres au dessus du substrat, elles commencent à "sentir" celui-ci. Autrement dit, les forces de Van der Waals du substrat font ressentir leurs effets à partir d'une distance d'une centaine de nanomètres. Plus on se rapproche de la ligne de contact, plus on se trouve près du substrat et donc plus les forces de

Van der Waals deviennent importantes. A de si petites distances ces forces divergent beaucoup plus rapidement que les contraintes visqueuses [Israelachvili, (1992)]. Proche de la ligne de contact, ce sont donc les forces de Van der Waals qui vont donner sa valeur à l'angle de contact. L'angle de contact dynamique microscopique est donc déterminé par les mêmes ingrédients que l'angle de contact statique θ_e de l'équation de Young 1.5. Pour un liquide en mouvement on considérera donc que l'angle de contact dynamique à l'échelle moléculaire est égal à l'angle de contact de Young: $\theta_\mu=\theta_e$. Quand on veut décrire la forme de l'interface, il faut spécifier à quelle distance de la ligne de contact on se trouve pour pouvoir justifier l'angle que l'on prend comme condition aux limites : se place-t-on à une distance moléculaire, macroscopique ou intermédiaire ? Par la suite, on ne traitera pas explicitement des forces de Van der Waals, et on prendra comme condition aux limites l'angle de contact de Young.

1.3.2. Angle effectif ou dynamique.

On a vu ci-dessus que la pente de l'interface dépendait de la distance à la ligne de contact. Les phénomènes qui impliquent le mouvement de celle-ci, revêtent souvent des aspects macroscopiques en raison du déplacement d'une quantité macroscopique de liquide à une échelle macroscopique. Expliquer un phénomène à une échelle macroscopique présente plusieurs avantages : d'une part, les forces de Van der Waals de très courte portée deviennent très vite négligeables et d'autre part il n'y a plus divergence des contraintes visqueuses. A cette échelle, comprise entre la longueur de glissement et la longueur capillaire, on arrive dans un domaine où les forces capillaires sont alors en compétition avec les forces visqueuses. On considère alors qu'un angle macroscopique ou effectif suffira à décrire les phénomènes que l'on veut expliquer sans remonter jusqu'à l'échelle microscopique. Pour les liquides en mouvement par rapport à un substrat, on prendra cet angle effectif qui peut prendre deux valeurs différentes suivant le type de mouvement de la ligne de contact. Celle-ci peut se trouver en avancée ou en reculée, à l'avant où à l'arrière d'une goutte et on parlera d'angle de contact d'avancée ou de reculée :

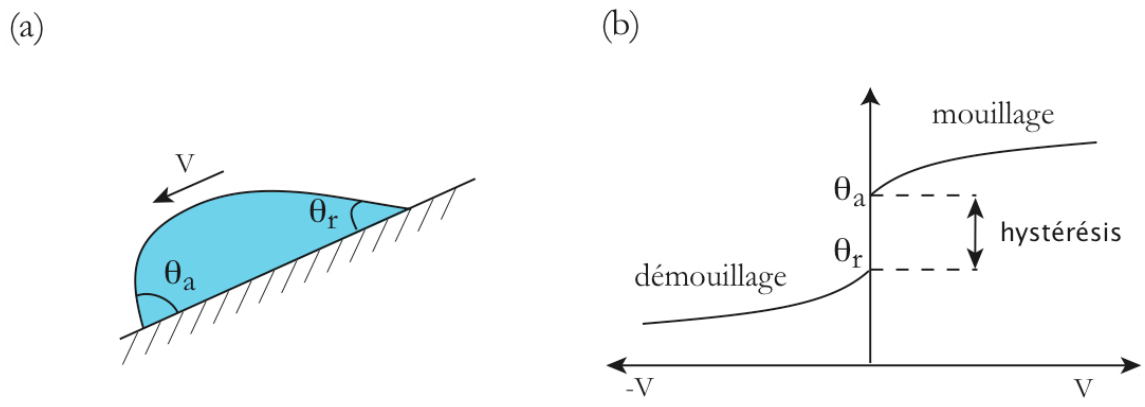


Figure 1.7 : Hystérésis de l'angle de contact pour le liquide. (a) : déformation de la goutte statique due à l'inclinaison de la plaque, (b) variation des angles de contact d'avancée et de reculée en fonction de la vitesse : L'angle d'avancée augmente et l'angle de reculée diminue.

Si la vitesse de la ligne de contact a pour valeur V à l'avant de la goutte, elle a pour valeur –V à l'arrière de celle-ci, le substrat s'éloignant alors de la goutte.
L'hystérésis est la différence que l'on mesure entre les angles de contact statiques d'avancée et de reculée d'une goutte posée sur un plan incliné et à la limite de la mise en mouvement. Il s'agit d'angles macroscopiques.
Pour le liquide en mouvement, on a pu vérifier à plusieurs reprises la validité des descriptions tenant compte des angles macroscopiques, en particulier lorsqu'il s'agit d'exprimer la relation entre l'angle de contact et le nombre capillaire : $\theta(Ca)$ [Podgorski et al (2001), Rio et al (2005), Le Grand et al (2005)].

1.3.3. Transition de mouillage dynamique.

L'angle de contact à l'équilibre est l'angle que fait un liquide avec une surface sur laquelle il est posé. Quand un solide trempe dans ce liquide, l'angle de contact est le même. La surface du liquide est déformée par la présence du solide sur une distance égale à la longueur capillaire et forme avec celui-ci un ménisque :

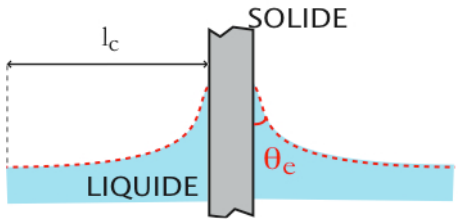


Figure 1.8 : Angle de contact à l'équilibre et longueur capillaire.

Que se passe-t-il quand on tire le solide hors du liquide ? Le système peut adopter différents comportements qui dépendent de la vitesse de sortie. Ainsi, pour de faibles vitesses, les effets de la tension de surface vont dominer sur ceux de la viscosité en s'opposant à la déformation de la surface du liquide et à la création de surface de contact supplémentaire. Le ménisque va cependant subir une légère déformation, gagner en hauteur et l'angle de contact à l'équilibre θ_e va diminuer pour devenir un angle de contact de reculée. Pour des nombres capillaires plus importants, les effets des forces visqueuses et les conditions de non glissement (ou presque) à la paroi vont provoquer un entraînement du liquide par la plaque. Dans ce cas, le ménisque continue son ascension mais ne se stabilise plus à une hauteur d'équilibre comme précédemment. Il y a entraînement d'un film liquide par la plaque. On voit qu'il existe une vitesse seuil qui sépare le domaine des solutions de ménisque stationnaire et celui des solutions d'entraînement d'un film liquide. Ward et Goucher ont été les premiers à mener des expériences sur le sujet [Goucher & Ward 1922] et se sont aperçus que l'épaisseur du film est reliée à la vitesse de tirage. Ils ont identifié les forces qui pilotent le problème : la viscosité et la tension de surface. Ils ont créé pour cela un nombre adimensionné qui met en compétition les deux effets, le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\eta U}{\gamma} \qquad (1.7)$$

où U est la vitesse de tirage de la plaque. Landau et Levich [Landau & Levich (1942)] puis Derjaguin [Derjaguin (1943)] sont les auteurs des premières théories qui donnent une expression de l'épaisseur du film en fonction du nombre capillaire de la plaque. Ces théories ne tiennent pas compte de la ligne de contact mais uniquement du raccordement entre les effets visqueux et les effets capillaires. Pour de faibles nombres capillaires, Ca < 10^{-3}, le système se trouve dans un régime visco-capillaire. La figure 1.9 montre dans les trois cas, en dessous du seuil, seuil et au-delà, un ménisque statique matérialisé par les pointillés :

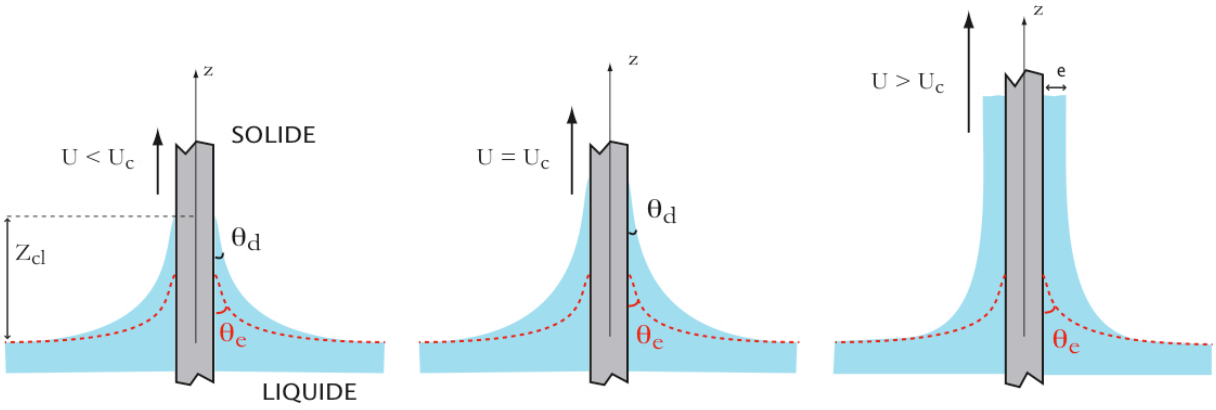


Figure 1.9 : Tirage d'une plaque en dehors d'un liquide pour trois vitesses différentes. Pour une vitesse inférieure à la vitesse seuil, le ménisque se stabilise à une hauteur Z_{cl}. La figure de droite correspond à la prédiction de Landau et Levich pour l'entraînement d'un film liquide au delà de la vitesse seuil.

Dans le dernier cas le ménisque statique est perturbé par l'entraînement du film et on appelle ménisque dynamique le raccordement entre le ménisque statique et le film. Sa hauteur l est inconnue. L'épaisseur du ménisque dynamique est notée e. Les forces visqueuses s'écrivent $\eta U/e$. Les forces capillaires sont reliées à la courbure du ménisque dynamique. Landau et Levich ont supposé le ménisque statique peu perturbé et donc la courbure de l'interface à l'endroit où l'on passe du ménisque statique au ménisque dynamique est pratiquement celle du ménisque statique. Elle est d'ordre κ, l'inverse de la longueur capillaire. Le gradient de pression associé à cette courbure vaut $\gamma\kappa/l$. L'équilibre des forces s'écrit :

$$\frac{\eta U}{e^2} \sim \frac{\gamma \kappa}{l} \qquad (1.8)$$

La coexistence du ménisque statique et du ménisque dynamique impose une égalité des pressions, et donc des courbures, à leur frontière. Le ménisque dynamique étant presque plat puisque raccordé au film, a une courbure qui se confond avec la dérivée seconde de son profil qui s'écrit dimensionnellement : e/l^2. L'équilibre de pressions s'écrit :

$$\frac{e}{l^2} \sim \kappa \qquad (1.9)$$

Cette dernière équation nous permet d'éliminer l dans l'équation 1.8 et on obtient ainsi l'épaisseur du dépôt à faible nombre capillaire :

$$e \sim l_c Ca^{2/3} \qquad (1.10)$$

Plus la plaque sort rapidement de l'huile, plus le film liquide est épais. Quand le nombre capillaire se rapproche de 1, les effets de la gravité ne peuvent plus être négligés comme pour l'équation (1.11). ρg est alors de l'ordre de $\gamma\kappa / l$ et le régime devient visco-gravitaire. Il y a alors équilibre des forces visqueuses et gravitaires :

$$\frac{\eta U}{e^2} \sim \rho g \qquad (1.12)$$

Dans ce cas, l'épaisseur est donnée par la loi de Derjaguin [Derjaguin (1964)] :

$$e \sim l_c Ca^{1/2} \qquad (1.13)$$

Les études d'épaisseur de dépôt sont importantes, notamment pour les industries qui effectuent des traitements de surfaces par dépôt de liquide et qui peuvent être amenées à rechercher de grandes vitesses de déposition.

La plupart des modèles théoriques décrivant la transition d'entraînement dans une approche quasi-statique, considèrent la dissipation visqueuse comme étant localisée au niveau de la ligne de contact. L'étude se réduit à un problème d'interface qui tente de réduire son énergie libre et la dynamique est entièrement gouvernée par un angle de contact apparent [Voinov 1976, Cox 1986, Joanny & de Gennes 1984, Golestanian & Raphael 2001, Nikolayev & Beyssens 2003]. Ces modèles malgré leurs différences s'accordent pour donner un angle de contact qui diminue avec la vitesse pour la ligne de contact en reculée.

Récemment, le problème a été étudié en utilisant un modèle qui inclut les effets visqueux à toutes les échelles [Hocking 2001, Eggers 2004, Eggers 2005]. Selon ce modèle, le ménisque stationnaire cesse d'exister à partir d'un nombre capillaire critique Ca_c pour donner naissance au film liquide entraîné.

Blake et Ruschak [Blake & Ruschak (1979)] ont étudié expérimentalement une configuration proche de celle décrite par Landau et Levich, en retirant un ruban de pellicule photographique d'un bain de liquide. Pour de fortes vitesses, un film liquide est dans ce cas aussi déposé. Ils ont révélé que l'on ne pouvait pas augmenter indéfiniment la vitesse de tirage de la pellicule. En effet, au-delà d'une certaine vitesse, la ligne de contact du liquide qui se trouve en reculée se met en pointe et se met à émettre des gouttelettes.

Ce type d'instabilité de la ligne de contact a aussi été observé par Podgorski, Rio et Le Grand pour des gouttes ruisselant sur un plan incliné [Podgorski *et al* (1999), Rio *et al* (2005), Le Grand *et*

al (2005)]. L'arrière de la goutte se trouve en reculée et la ligne de contact se déforme pour former un coin qui se met à perler si on augmente encore l'inclinaison du plan.
Dans notre cas, qui consiste à retirer la plaque hors du liquide à vitesse constante, une large gamme de nombres capillaires est explorée et la structure du film entraîné est d'une géométrie encore jamais observée.
Dans ces trois cas : la transition de Landau-Levich, celle de Blake puis celle observée par Podgorski, Rio et Le Grand, il s'agit de transitions de mouillage dynamique. Ces trois transitions qui utilisent les mêmes systèmes chimiques et qui mettent en jeu une ligne de contact en reculée, apparaissent à des nombres capillaires différents. La nature de la transition souffre d'imprécisions que nous allons tenter de lever.

1.3.4. Relaxation de la ligne de contact.

La ligne de contact est soupçonnée de jouer un rôle fondamental dans la manière dont le ménisque stationnaire va transiter vers l'état de film entraîné. L'étude de la déstabilisation de la ligne de contact en reculée a été poussée d'un cran en la déformant périodiquement. L'identification du mécanisme de relaxation de la ligne de contact devrait donc être déterminante dans la connaissance de la transition vers l'entraînement. Pour cela on étudiera la relation de dispersion qui donne le taux de relaxation σ, l'inverse du temps nécessaire à la ligne de contact pour redevenir droite, en fonction du nombre d'onde q.
Dans la description de Joanny [Joanny & de Gennes (1984)], la ligne de contact possède une élasticité particulière. L'énergie de la ligne de contact est en q^2 comme pour la plupart des autres distorsions de ligne. Mais dans cette description, l'énergie s'intègre sur une distance $|q|^{-1}$. Il apparaît donc une dépendance linéaire entre σ et q et ce système contraste alors avec la plupart des autres systèmes élastiques qui ont une énergie proportionnelle à q^2.

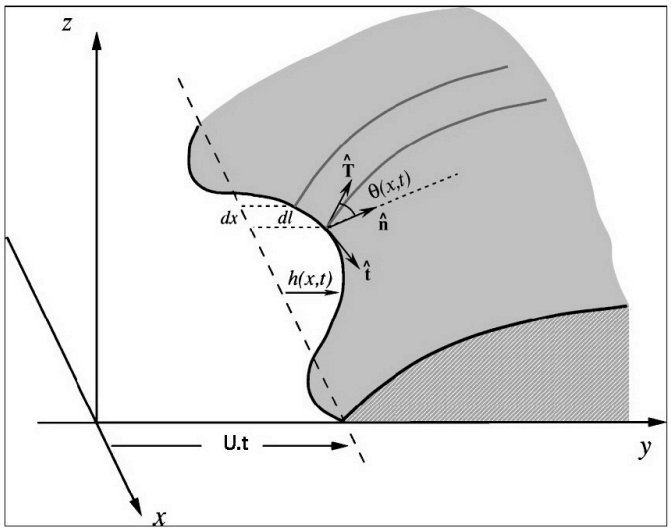


Figure 1.10 : Déformation sinusoïdale de la ligne de contact.

La figure 1.10 représente en gris un liquide en contact avec un plan (x, y) solide. Les pointillés montrent la position de la ligne de contact non déformée. La position de la ligne de contact est donnée par $h(x,t)$. Quand on déforme la ligne de contact sinusoïdalement dans le plan (x, y), l'enveloppe de l'interface satisfait la condition de Laplace de courbure totale nulle :

$$\left(\partial_x{}^2 + \partial_y{}^2\right) z(x,y) = 0 \qquad (1.14)$$

et la solution qui satisfait les conditions aux limites est :

$$z(x,y) = \theta_d \left[y - \int \frac{dq}{2\pi} \hat{h}(q,t) e^{iqx - |q|y} \right] \qquad (1.15)$$

où $\hat{h}(q,t)$ est la transformée de Fourier de $h(x,t)$, θ_d l'angle de contact dynamique et q le nombre d'onde de la déformation.
La déformation sinusoïdale génère alors une déformation de l'interface perpendiculairement au plan (x, y) et ce jusqu'à une distance $|q^{-1}|$ de la ligne de contact. Cette seconde déformation relaxe de manière exponentielle en espace. En tenant compte d'une dissipation visqueuse, la relation de dispersion montre alors cette dépendance linéaire entre σ et q :

$$\sigma \propto q \frac{\gamma}{\eta} \theta^3 = q\, c(\theta) \qquad (1.16)$$

ici, $c(\theta)$ est la vitesse de relaxation de la ligne de contact.
Ondarçuhu [Ondarçuhu & Veyssie, Nature (1991)] a testé cette relation de dispersion pour une ligne de contact immobile et a retrouvé cette dépendance linéaire entre les taux de relaxation et le nombre d'onde et ce pour des liquides de viscosité différentes :

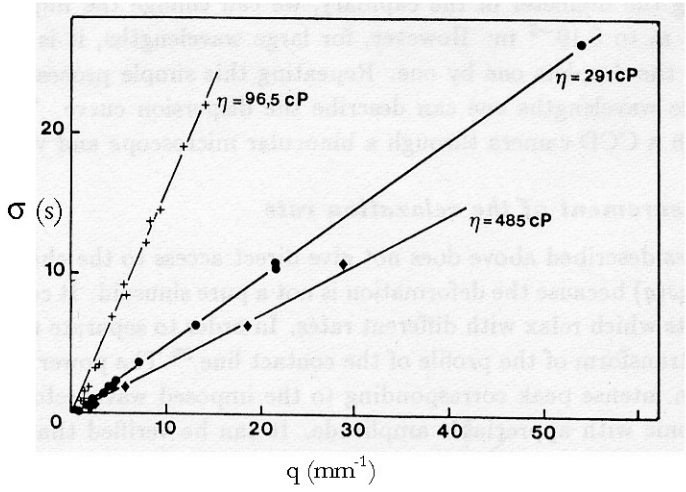


Figure 1.11 : Taux de relaxation obtenus pour une ligne de contact statique déformée sinusoïdalement, pour plusieurs nombres d'ondes et différentes viscosités, [Ondarçuhu & Veyssie, Nature (1991)].

Ce comportement implique qu'une déformation relaxe à une vitesse constante, contrairement aux systèmes présentant une élasticité plus classique.
L'étude de la relaxation a été étendue aux lignes de contact en mouvement par rapport au substrat par Golestanian et Raphael [Golestanian & Raphael (2001)]. L'étude compare deux théories de mécanismes de dissipations encore controversés. Le premier s'appuie sur le rôle des sauts moléculaires de la phase liquide sur le solide dans le voisinage de la ligne de contact [Blake & Haynes, (1969)].
La seconde théorie développée par de Gennes, Cox et Voinov, suppose, à condition que l'on soit dans la limite des petits angles, une dissipation essentiellement visqueuse répartie à l'intérieur du coin liquide mobile [De Gennes (1985)] ou localisée au niveau de la ligne de contact [Voinov 1976, Cox 1986]. Le modèle de de Gennes relie le carré de l'angle de contact dynamique au nombre capillaire :

$$\left(\theta_d^{\,2} - \theta_e^{\,2}\right)\theta_e \propto Ca \qquad (1.17)$$

alors que le modèle de Cox et Voinov donne plutôt :

$$\theta_d^{\,3} - \theta_e^{\,3} \propto Ca \qquad (1.18)$$

Ces deux modèles seront explicités ultérieurement.
Les deux mécanismes, sauts moléculaires et dissipation visqueuse, entrent en conflit pour ce qui est des prédictions au sujet de la transition d'un film de mouillage.
Dans la première théorie, l'angle de contact diminue continûment quand on augmente la vitesse U de tirage de la plaque et finit par s'annuler quand on approche de la vitesse limite d'entraînement. La transition est dans ce cas une transition de second ordre et la vitesse de relaxation c(U) est donnée par :

$$c(U) = c_0 - 2U \qquad (1.19)$$

où c_0 est la vitesse de relaxation de la ligne de contact pour une vitesse nulle de la plaque.
Dans la seconde théorie, l'angle de contact diminue aussi avec la vitesse, mais quand la transition est atteinte l'angle varie brutalement d'une valeur non nulle à une valeur nulle. La transition est alors de premier ordre et la vitesse c(U) de relaxation s'exprime cette fois :

$$c(U) \simeq c_0 - 4U \qquad (1.20)$$

Dans les deux cas, la vitesse et les taux de relaxation s'annulent quand la vitesse de la plaque atteint la vitesse critique d'entraînement d'un film de mouillage :

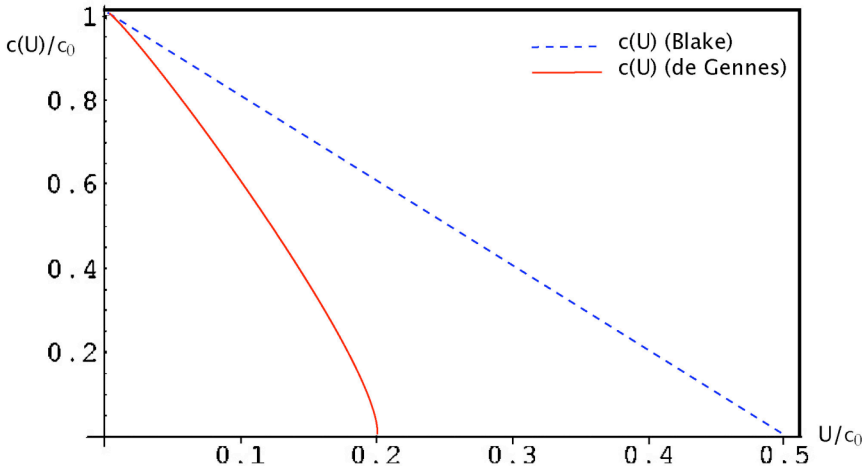


Figure 1.12 : Vitesses de relaxation pour les deux mécanismes de dissipation. Les vitesses sont adimensionnées par c_0, la vitesse de relaxation pour une plaque statique.

Au moment de la transition, l'annulation des vitesses de relaxation dans les deux cas implique que la ligne de contact devient rugueuse. Cela veut dire que toute perturbation de celle-ci, quel que soit le nombre d'onde, cesse de relaxer. Les temps de relaxation divergent alors.
L'étude expérimentale de la relaxation de la ligne de contact est un des outils que l'on utilisera pour déterminer la nature de la transition.

1.4. Position du problème : de quelle nature est la transition ?

L'état actuel des connaissances concernant la nature de la transition de Landau-Levich est un peu flou. Les études de l'angle de contact de reculée en fonction du nombre capillaire pour diverses géométries, débouchent sur des résultats homogènes. Cependant les transitions observées n'apparaissent jamais pour un même nombre capillaire et sont toutes de forme différente : le développement d'un coin dans le cas de Blake, le perlage des gouttes glissant sur un plan incliné ou l'entraînement d'un film liquide. Dans chaque cas il y a transition de mouillage dynamique et les théories effectives l'interprètent uniquement comme une transition critique alors que les courbes expérimentales ne montrent pas toutes des pentes infinies de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire. L'étude de cette dernière relation ne semble donc pas être le principal critère pour qualifier une transition de critique. Le second critère de criticité est la divergence des temps de relaxation. Il paraît alors important d'étudier la relaxation d'une ligne de contact en reculée et périodiquement perturbée et la relation de dispersion qui s'y rapporte (les taux de relaxation sont-ils proportionnels au nombre d'onde ou à son carré comme dans la plupart des systèmes diffusifs ?). On verra que seule une théorie multi-échelles semble décrire convenablement les mécanismes de la transition : dès qu'un liquide est en mouvement par rapport à un substrat, c'est toute une gamme d'échelles qui est mobilisée : de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. On s'attachera aussi à étudier de plus près la structure

du film liquide entraîné par la plaque sortie du bain. En effet, quand on se place dans le cadre de l'approximation de la lubrification et que l'on essaye de raccorder un film partant de la ligne de contact à un film partant du bain, on s'aperçoit qu'il n'est pas possible de tirer un film d'épaisseur uniforme.

1.5. Moyens mis en œuvre pour déterminer la nature de la transition.

Selon les modèles théoriques, la transition peut être de premier ou de second ordre suivant les mécanismes de dissipation considérés. Certains prévoient une annulation de l'angle de contact, mais tous annoncent une divergence des temps de relaxations lorsque le nombre capillaire critique est atteint. Pour l'instant aucune donnée expérimentale n'est venue confimer telle ou telle théorie. Nous allons dans ce manuscrit décrire la mise en œuvre d'expériences qui vont permettre de déterminer la nature de la transition de mouillage dynamique prévue par Landau et Levich. Ce sera l'objet du premier chapitre.

Le deuxième chapitre sera consacré à la détermination de la vitesse critique de la transition et sera l'occasion de fournir des mesures de l'angle de contact de reculée en fonction du nombre capillaire de la ligne de contact. Nous pourrons d'ores et déjà constater que la transition ne présente pas certaines caractéristiques attendues et qu'elle diffère des autres transitions observées dans des situations similaires.

Les expériences menées dans le chapitre III sont inspirées des articles de Golestanian et Raphaël. Nous y étudions la dynamique de la ligne de contact déformée périodiquement dans une configuration semblable à celle décrite par Landau et Levich. Nous fournirons alors des mesures expérimentales des temps de relaxation et nous ferons l'étude de la relation de dispersion qui relie vitesses, taux de relaxation et nombre d'onde.

Le chapitre IV produit le dernier modèle théorique qui décrit les mécanismes mis en jeu à toutes les échelles : depuis la ligne de contact jusqu'au raccordement avec le bain. Il nous permettra d'expliquer les données expérimentales obtenues à ce stade-là.

Enfin, nous étudions dans le chapitre V, la structure du film liquide entraîné pour une gamme de vitesses supérieures à la vitesse d'entraînement. Nous y achevons la mesure des temps de relaxation de la ligne de contact pour cette même gamme de vitesse. Nous y voyons que le film adopte une géométrie encore jamais observée et qui pourrait expliquer la nature particulière de la transition.

Bibliographie de l'introduction

La Bible de Jérusalem, traduite en français sous la direction de l'Ecole biblique de Jérusalem, aux éditions du Cerf.

Blake T. D., Ruschak K. J., 1979, "A maximum speed of wetting". *Nature* **282**: 489-91.

Blake T. D. & Haynes J. M., 1969, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 421.

Cottin-Bizzonne C., Cross B., Steinberger A., & Charlaix E., 2005, Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102.

Cox R.G., 1986, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1 : Viscous flows, *J. Fluid Mech.*, **168**, p. 169-194.

Derjaguin B.V., 1943, On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. Acta Physicochim. USSR **20**:349-52.

Derjaguin B.V. et Levi S.M., 1964, Film coating theory, The Focal Press, Londres.

Dussan E.B., 1979, On the spreading of liquids on solide surfaces : static and dynamic contact lines. Ann. Rev. Fluid Mech., **11** :371-400.

Eggers, J., 2004, Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502.

Eggers, J., 2005, Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids* **17**, 082106.

de Gennes P. G., 1979, Écoulements viscométriques de polymères enchevêtrés, *C. R. Acad. Sci.*, **288 (IIb)**, p. 219

de Gennes P. G., 1985, Wetting : Statics and Dynamics, Rev. Mod. Phys. **57**, 827.

Goucher F. S. & Ward H., 1922, A problem in viscosity : The thickness of liquide films formed on solid surfaces under dynamic conditions. *Phil. Mag.* **44**: 1002-14.

Golestanian R. & Raphael E., 2001, Dissipation in dynamics of a moving contact line*Phys. Rev. E* **64**, 031601

Golestanian R. & Raphael E., 2001, Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect *Europhys. Lett.* **55**, 228.

Hocking, L.M., 2001, Meniscus draw-upand draining. *Euro. J. Appl. Math* **12**, 195-208

Huh C. & Scriven L.E., 1991, Hydrodynamic model of steady movement of solid/liquid/fluid contact line. *J. Coll. Int. Sc.* **35**(1) : 85-101.

Israelachvili, J., 1992, Intermolecular and Surface Forces. *Academic.*

Joanny J.F. & de Gennes P.-G., 1984, A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.*, **81 (1)**, p. 552-562

Landau L.D., Levich B, 1942, Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim.* USSR **17**:42-54

Lauga E. & Stone H.A., 2003, Effective slip in pressure-driven Stokes flow, *J Fluid Mech.* **489**, 55(2003)

Le Grand N., Daerr A., Limat L., 2005, Shape and motion of drops sliding down an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, **541**, p. 293-315

Nikolayev,V.S. & Beyssens D.A. Equation of a motion of the triple contact line along an inhomogeneous interface. *Europhys. Lett.* **64**, 763-768 (2003).

Ondarçuhu T. & Veyssie M., 1991, Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature* **352**, 418-420.

Pit R., Hervet H., & Leger L., 2000, Interfacial properties on the Submicron Scale, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 980.

Podgorski T., Flesselles J.-M. & Limat L., 2001, Corners, cusps and pearls in running drops, *Phys. Rev., Lett.*, **87**, p. 036102-036105

Ramé E., Garoff S. & Willson K.R., 2004, Characterizing the microscopic physics near moving contact lines using dynamic contact angle data. *Phys. Rev. E* **70**, 0301608.

Rio E., Daerr A., Andreotti B. & Limat L., 2005, Boundary conditions in the vincinity of a dynamic contact line : experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, p. 0245031-4

Young T., 1805, An Essay on the Cohesion of Fluids, Philos. Trans. Soc., London 95, 65 .

Voinov O. V., 1976, Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn.* **11**, 714.

2. Montages expérimentaux.

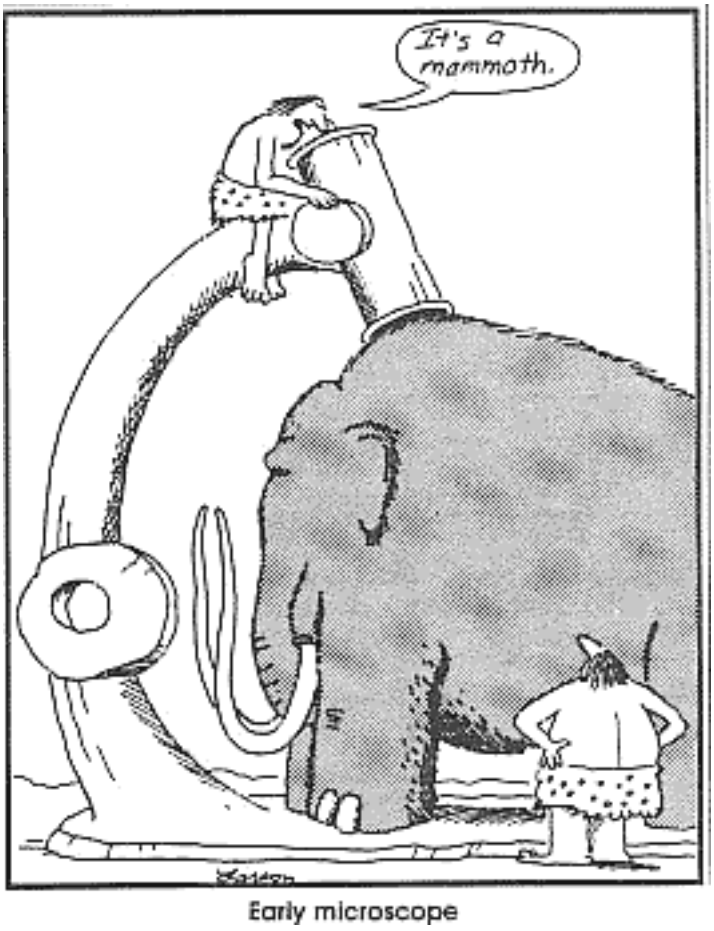


Figure 2.1 : Depuis la nuit des temps… (dessin de Gary Larson : Tales of the Far Side).

2.1. Montage.

2.1.1. Principe de l'expérience.

Les dispositifs que nous avons mis au point pour caractériser la transition de mouillage dynamique présentent tous une même géométrie quelque soit l'aspect de la transition étudié. A chaque fois, une plaque non mouillante est retirée d'un bain de liquide à vitesse constante. Le bain est choisi de taille grande devant la longueur capillaire, la plaque est rendue non mouillante pour se placer en situation de mouillage partiel, des défauts mouillants sont régulièrement alignés sur cette plaque pour l'étude des temps de relaxation et la vitesse de sortie du substrat est soigneusement ajustée de façon à se trouver en dessous de la transition pour l'étude du ménisque stationnaire ou au dessus pour l'étude du film entraîné.

2.1.2. Cuve

Pour la plaque non-mouillante qui sort du bain, le liquide doit pouvoir être assimilé à un bain de taille infinie. Les dimensions de la cuve ont été choisies dans ce but. La courbure du film liquide en contact avec la plaque joue un rôle primordial dans le mécanisme étudié. Il est alors important que cette courbure provienne uniquement de la présence de la plaque. L'influence des bords ne doit pas se faire ressentir, et ceux-ci doivent être suffisamment éloignés de la zone observée. Une cuve de 10 cm de côté semble être une cuve de taille raisonnable. La distance entre les bords et la plaque est de 50 longueurs capillaires, soit 50 fois la distance sur laquelle les effets capillaires se font ressentir. On peut donc considérer les effets de bord comme négligeables, car ceux-ci décroissent exponentiellement.
L'importante surface libre du liquide présente un deuxième avantage. Certaines longueurs mesurées sont de l'ordre du millimètre ou de la longueur capillaire. Or quand la plaque plonge ou sort de la cuve il y a une variation du niveau. Cette variation est proportionnelle à la profondeur de plongée de la plaque et au rapport des sections : section de la plaque divisée par la section de la cuve. Notre plaque de section : L = 25 mm sur l = 1 mm, est plongée de H = 50 mm dans l'huile. Le volume de plaque immergée égale le volume de liquide déplacé dont le niveau varie de h. Donc si la cuve fait a = 10 cm de côté, le volume de liquide déplacé est :

$$V = H.L.l = a^2.h \qquad (2.1)$$

et donc dans notre cas, la variation maximale de niveau sera de h = 0.125 mm soit environ 10% de la longueur capillaire du liquide. Cette grandeur est acceptable pour les mesures qui seront faites aussi bien sur les hauteurs que sur les vitesses : le rapport entre la vitesse de la plaque et celle de la surface libre du bain est égal au rapport des surfaces S/s qui vaut 400.

2.1.3. Motorisation

Plusieurs caractéristiques de notre système requièrent une grande précision dans le réglage des déplacements et des vitesses. Tout d'abord, la viscosité de l'huile choisie pour notre système impose des vitesses très faibles, inférieures au mm/sec. D'autre part, les expériences de perturbation de la ligne de contact nécessitent d'une part un positionnement de la plaque très précis par rapport au liquide ou au champ de la caméra et d'autre part un ajustement fin de la vitesse de la plaque. Les réglages des déplacements et des vitesses doivent donc se faire au μm et μm/sec près. Pour cela, on utilise une table micro-contrôle (Newport Corp., linear stage M-UTM50, contrôleur ESP300) qui permet des déplacements de 50 mm à des vitesses comprises entre 1 μm/s et 10 cm/s.

2.2. Choix du couple liquide-substrat.

2.2.1. Le liquide

Le souci de reproductibilité des expériences nous a conduit à choisir des liquides et des surfaces peu sensibles aux conditions extérieures. Les liquides utilisés sont des poly-diméthyl-siloxanes (PDMS) appelés aussi huiles silicones. Ce sont des polymères flexibles linéaires de formule $Si_{n+2}(CH_3)_{2n+6}O_{n+1}$:

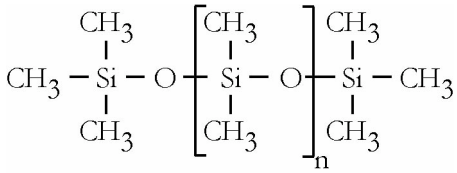


Figure 2.2 : Molécule du poly-diméthyle-siloxane (PDMS).

Nous avons utilisé deux huiles faisant partie de la série 47V fournie par Rhodorsil. : 47V1000 et 47V5000. Elles font partie d'une série d'huiles utilisées par Rio et Le grand [Rio *et al* (2005), Le Grand *et al* (2005 et 2006)] à des viscosités différentes. La comparaison de nos expériences avec celles de Rio et Le Grand en est facilitée. Le peu de sensibilité de ces huiles aux influences extérieures provient de la nature très stable des liaisons Si-O. De ce fait, cette huile possède une grande résistance aux agents atmosphériques (oxygène, lumière, U.V.). Sa molécule apolaire lui donne une tension de surface faible de 20,3 mN/m quelle que soit la masse moléculaire ou la viscosité du liquide choisi. De ce fait le liquide ne se laisse pas contaminer par les polluants contenus dans l'air, contrairement à l'eau. Sa faible tension de surface lui confère un caractère mouillant quasi total et sa longueur capillaire est de 1,46 mm (pour les deux viscosités). La gamme des viscosités en fonction de la masse moléculaire (figure 2.3, ci-dessous) est très étendue :

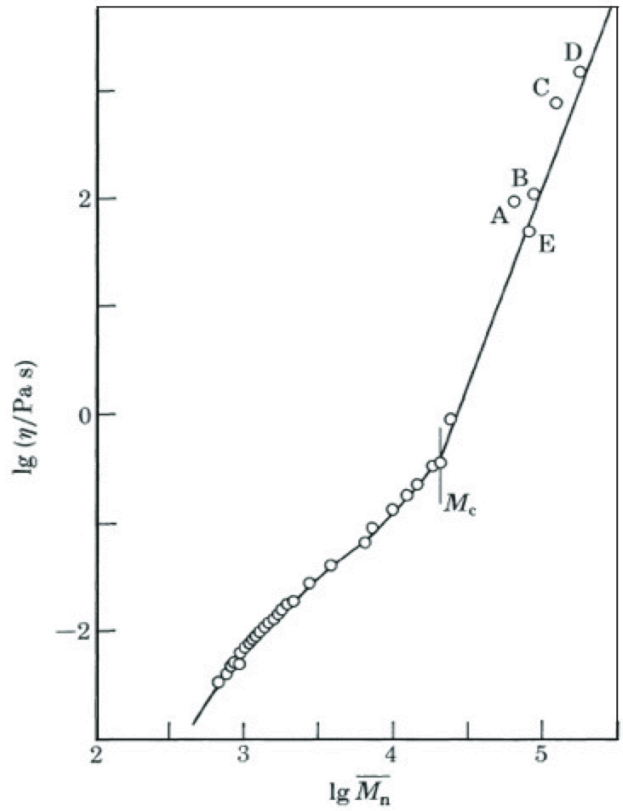


Figure 2.3 : Viscosité du PDMS en fonction de la masse moléculaire. Figure tirée de Rahalker *et al,* (1984). Les huiles que l'on a utilisées se placent dans la seconde partie du diagramme (η>0,4 Pa.s ou Mn>21000). Dans ce régime, l'écoulement du fluide est gouverné par la reptation des molécules au sein d'un réseau enchevêtré et la viscosité varie comme $M_n^{7/2}$.

On a fait référence dans le chapitre précédent aux problèmes liés à la divergence des contraintes visqueuses au niveau de la ligne de contact. Ils avaient été résolus en introduisant une longueur de glissement. Malgré cela le taux de cisaillement reste important et il faut donc vérifier que la viscosité de l'huile reste inchangée même pour de tels taux de cisaillement. Déterminons la gamme de cisaillements auxquels est soumise l'huile. Proche de la longueur de glissement, on considère une longueur caractéristique égale à la longueur de glissement. Dans le cas de l'huile silicone 47V5000, on la prend égale à deux fois la taille des pelotes de polymère, soit 15 nanomètres. La vitesse maximale à laquelle la ligne de contact se déplace sur la plaque est de 35 microns par seconde. Ces données nous donnent un cisaillement maximal de :

$$\dot{\gamma}_{\max} \sim \frac{U_{\max}}{h_{\min}} \sim 2,3.10^{3} s^{-1} \qquad (2.2)$$

On peut faire le même raisonnement pour connaître son plus faible cisaillement, enregistré pour une vitesse minimale de 5 microns par seconde et une épaisseur de film de 100 microns :

$$\dot{\gamma}_{\min} \sim \frac{U_{\min}}{h_{\max}} \sim 5.10^{-2} s^{-1} \qquad (2.3)$$

On peut maintenant se référer aux données de Lee qui a mesuré les viscosités apparentes de plusieurs huiles silicones en fonction du taux de cisaillement [Lee *et al* (1970)] :

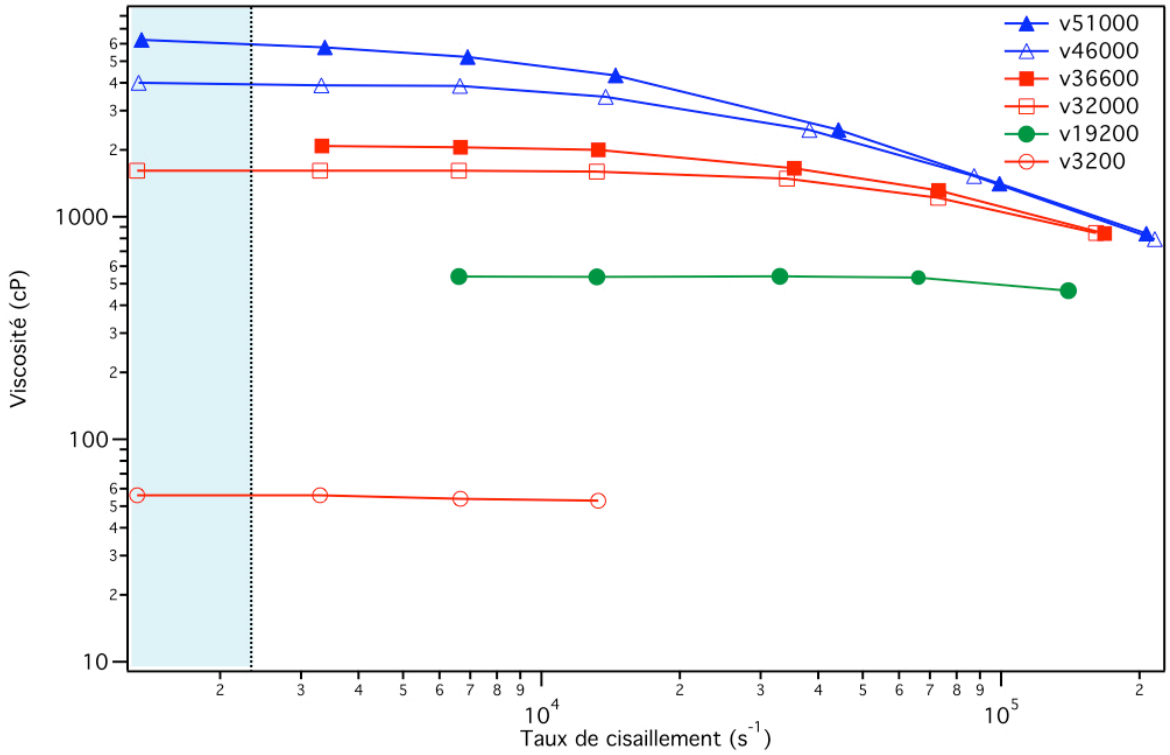


Figure 2.4 : Viscosité apparente des huiles silicones en fonction du taux de cisaillement. Nos huiles de masses moléculaires voisines 50000 et 19000 pour la 47V5000 et la 47V1000 se situent respectivement dans le voisinage des courbes à triangles et à ronds. Dans le domaine de cisaillement qu'on leur applique (zone colorée), leur viscosité est relativement stable.

Le domaine de cisaillement qui concerne les huiles utilisées est la zone colorée de la figure 2.4. L'huile 47V5000 a une masse moléculaire de 50000. Sa viscosité se trouve encadrée par les deux courbes aux triangles qui présentent une viscosité stable pour les cisaillements rencontrés. La masse moléculaire de l'huile 47V1000 est de 19000, donc très proche de la courbe aux ronds pleins dont la viscosité n'a même pas été mesurée pour la zone qui nous intéresse mais qui présente une bonne constance dans le domaine des forts cisaillements.
L'influence de la température peut être un facteur de variation de la viscosité. La viscosité des huiles 47V1000 et 47V5000 a été mesuré pour une gamme de températures rencontrées dans le laboratoire, variant entre 23°C et 28°C. Les mesures ont été faites pour de petits taux de cisaillements, étant avéré que la viscosité est constante pour ceux-ci :

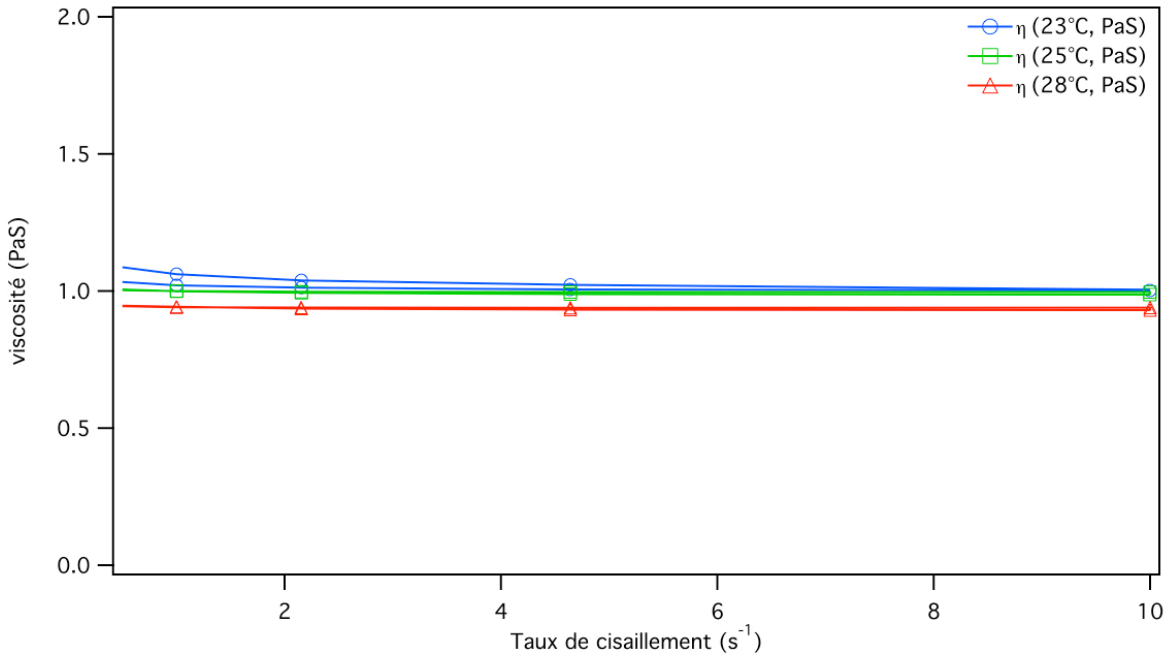


Figure 2.5 : Viscosité de l'huile silicone 47V1000 à 23, 25 et 28°C. On peut constater le peu de variation de la viscosité vis à vis de la température.

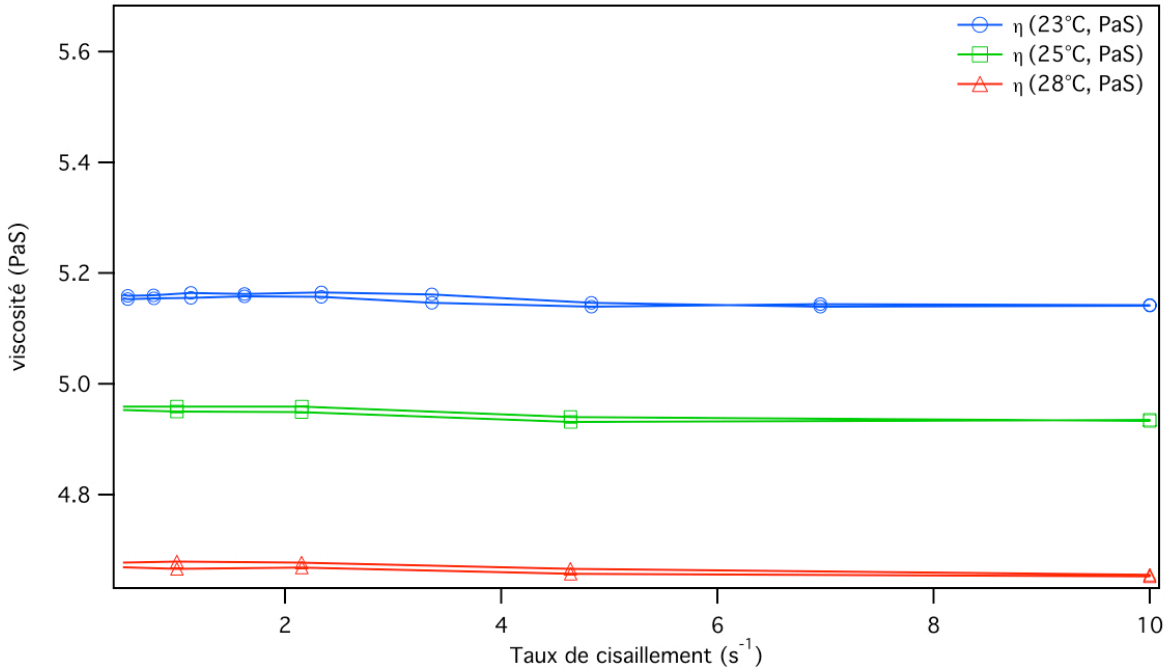


Figure 2.6 : Viscosité de l'huile silicone 47V5000 à à 23, 25 et 28°C. La viscosité varie légèrement avec la température.

Globalement on peut considérer la viscosité des huiles 47V5000 et 47V1000 comme constante , la température de l'huile étant le plus souvent proche de 25°C.
Les propriétés de ces huiles, pour une température de 25°C, température moyenne du laboratoire, peuvent être résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Huile 47V1000	Huile 47V5000
Viscosité cinématique ν (mm^2/s)	1060	4820
Masse volumique ρ (g/cm^3)	0.970	0.973
Viscosité dynamique η (Pa.s)	1.03	4.95
Tension superficielle γ (mN/m)	20.3	20.3
Longueur capillaire l_c (mm)	1.46	1.46

Tableau 2.1 : Caractéristiques des huiles silicones utilisées.

Les tensions de surface sont mesurées par la méthode de Du Noüy, ou méthode de l'anneau, d'après le dispositif décrit par Du Noüy en 1919. Les mesures sont effectuées par arrachement d'un anneau horizontal placé au contact de l'interface liquide-air.
Pour résumer, l'huile utilisée présente l'avantage d'être peu sensible à la pollution atmosphérique, et d'avoir une viscosité très peu dépendante de la température. Sa grande viscosité permet de ralentir la dynamique des phénomènes observés et donc de faciliter l'acquisition vidéo sans utilisation de caméra rapide.

2.2.2. Le substrat

La vitesse d'entraînement du film liquide a été mesurée sur deux solides différents mais au revêtement identique. Le premier est une lame de verre pour microscope de 75x25 mm, le deuxième est une plaque de silicium de mêmes dimensions, découpée au moyen d'une pointe en diamant dans un wafer fourni par Siltronix. Ces deux plaques ont été plongées dans un bain de FC725, fabriqué par 3M sous la marque Fluorad, qui les a rendues non mouillantes en déposant une couche de polymère acrylique fluoré.

Plusieurs raisons nous ont amené à faire ces choix. Tout d'abord, la géométrie du problème impose l'utilisation de surfaces parfaitement planes, ce qui est le cas des lamelles de verre et des wafers de silicium. Ainsi, l'entraînement de liquide est indépendant du relief de la plaque. Ensuite, parmi les diverses possibilités de traitement de surface, comme la silanisation, le traitement au FC725 est celui qui a fourni la plus petite hystérésis : 7°. Le dépôt de ce produit se fait par entraînement dynamique et séchage rapide (quelques secondes) du film déposé. Il procure une surface géométriquement plane. En effet, quand on regarde le wafer en lumière blanche on s'aperçoit que l'on est sur la même frange interférentielle bleue sur toute la largeur du wafer :

Figure 2.7 : Photo d'une partie du wafer de silicium recouvert de FC725. Une même couleur est visible sur la quasi totalité de sa surface.

L'hystérésis est donc très faible et vient de quelques inhomogénéités chimiques et non géométriques.

Le FC725 est dilué dans l'acétate d'éthyle (dilution 1/6). Les plaques subissent au préalable un nettoyage à l'eau savonneuse puis un rinçage à l'eau. Elles sont ensuite décapées à la solution "piranha" : solution créée à partir de deux tiers d'acide sulfurique pur et d'un tiers d'eau oxygénée à 65%. Elles subissent alors un nouveau rinçage à l'eau ultra pure MilliQ (test de conductivité : 17 MΩ), un séchage à l'air comprimé sec (servant à l'entretien d'ordinateurs : Powerclean) et un passage à la flamme d'un chalumeau pour éliminer les dernières poussières. Les plaques sont alors prêtes à l'enduisage. On observe alors un mouillage total de l'eau sur de telles surfaces.

L'enduisage se fait par entraînement dynamique. La plaque est fixée verticalement sur un support pouvant se déplacer verticalement et piloté par une table micro-contrôle La plaque est descendue dans une cuve remplie de solution fluorée puis retirée à vitesse constante : 1 mm/s. Le liquide sèche en quelques secondes et laisse un vernis oléophobe. On obtient ainsi une surface non mouillante de 50 mm sur 25mm qui doit être protégée de tout contact mécanique.

Le qualité du revêtement est caractérisée par la mesure des angles de contact statiques. Pour cela, une goutte est déposée sur la plaque. Elle est ensuite photographiée en mode de croissance pour la mesure de l'angle d'avancée puis en mode de vidage pour l'angle de reculée. Les modes de remplissage et de vidage sont obtenus par injection puis aspiration de liquide au moyen d'un capillaire qui reste connecté à la goutte déposée. La figure 2.8 montre deux photos d'un coin de la goutte dans chacune des situations :

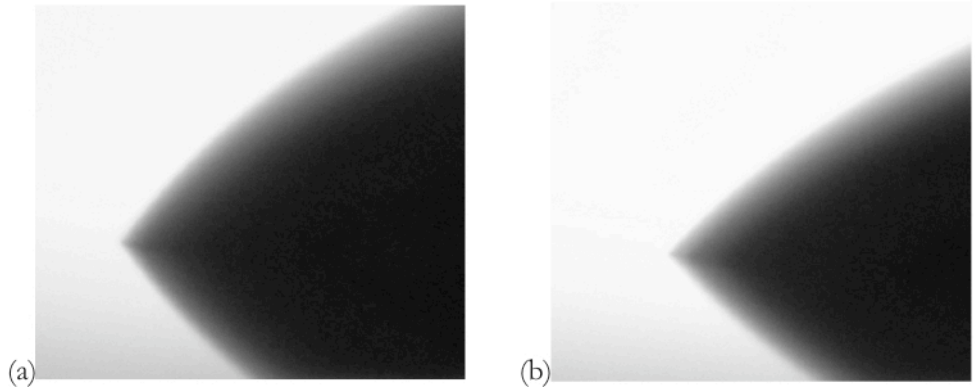


Figure 2.8 : Photos du coin de la goutte (a) en avancée, (b) en reculée.

Les angles mesurés sont de 50 ± 1° pour l'angle d'avancée et de 43 ± 1° pour l'angle de reculée. On dispose donc d'une surface non mouillante de très faible hystérésis et géométriquement plane. La présence de quelques inhomogénéités chimiques sont responsables de l'hystérésis observée et de la dérive chimique enregistrée lors d'expériences de mesure de vitesse d'entraînement.

2.2.3. Les défauts

Les mesures de temps de relaxation de la ligne de contact ont été faites sur les surfaces décrites ci-dessus. Le passage de défauts régulièrement espacés a permis de créer une perturbation périodique de la ligne de contact. Ces défauts sont de deux natures : les défauts chimiques et les défauts en relief.

Les défauts chimiques vont perturber la ligne de contact en accrochant celle-ci. Les défauts chimiques doivent présenter une énergie de surface plus grande que le revêtement fluoré afin qu'ils soient mouillés par l'huile. Les défauts ont simplement été créés en déposant des gouttes d'encre sur les plaques fluorées. L'encre utilisée est de l'encre Rotring noire utilisée dans les stylos Rapidograph de la même marque. Ce sont ces mêmes stylos qui ont été utilisés pour le dépôt des gouttes d'encre. Ils présentent l'avantage d'avoir des pointes de diamètres variables allant de 100 microns à 1 millimètre. Une pointe Rotring est faite d'un cylindre métallique creux à l'intérieur de laquelle se déplace une masselotte. Lorsque la pointe n'est en contact avec aucune surface la masselotte sort du cylindre de quelques dizaines de microns et ferme donc l'extrémité de celui-ci. Une fois en contact avec la plaque la masselotte rentre et libère le passage à l'encre qui vient occuper sur la plaque une surface de diamètre égal à celui du cylindre de la pointe. Les photos montrent le dispositif utilisé pour la création des défauts chimiques :

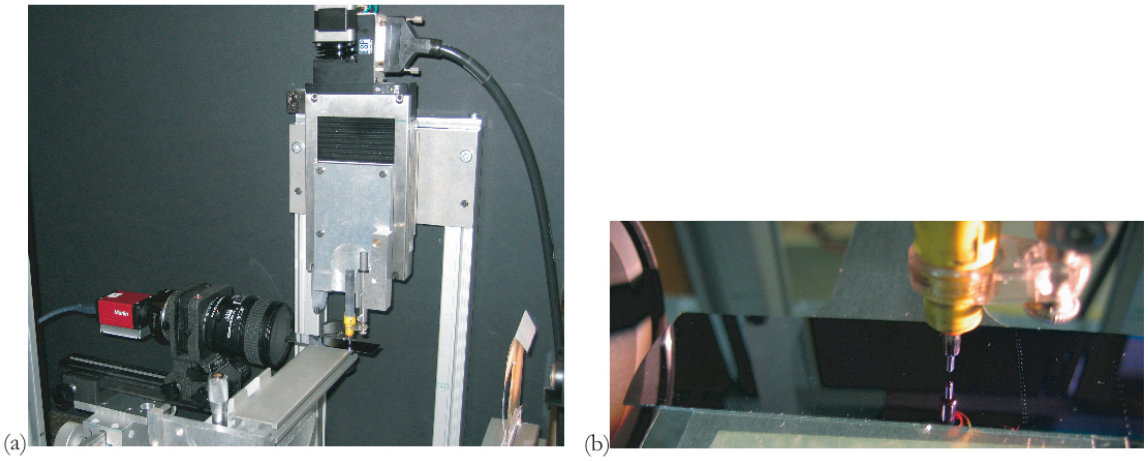


Figure 2.9 : (a) vue d'ensemble du dispositif, (b) vue agrandie d'une pointe ayant servie à la création des défauts chimiques.

La plaque est non-mouillante pour l'huile donc pour l'encre aussi. Par conséquent, il importe de maîtriser la façon dont on retire la pointe. Pour cela on utilise la même table micro-contrôlée utilisée depuis le début. Celle-ci va servir à contrôler les mouvements verticaux. Une autre table micro-contrôlée sert à déplacer la plaque horizontalement sous la pointe. Enfin le dépôt des gouttes est surveillé par le type de visualisation déjà mentionné.
La pointe est positionnée à une hauteur d'un millimètre au dessus de la plaque fluorée et descendue à une vitesse de 100 µm/sec jusqu'à ce que le contact soit fait et qu'une goutte se soit formée. Un lent retrait de la pointe métallique aurait pour effet de capturer la goutte d'encre qui a

une plus grande affinité pour le métal que pour la surface fluorée. Le retrait est effectué à une vitesse de 1 mm/s. A cette vitesse la liaison entre la goutte et la pointe est insuffisante pour retenir le liquide. La goutte formée crée en séchant une zone de tension d'énergie de surface bien plus élevée que dans les zones fluorées. L'huile silicone ne rencontre aucune difficulté à mouiller cette zone et un alignement de gouttes régulièrement espacées provoquera donc les fluctuations attendues de la ligne de contact. Une fois la goutte déposée, la plaque est déplacée de la distance nécessaire.

Plusieurs problèmes ont été rencontrés. Le premier et peut-être le plus important est celui de la régularité des défauts. En effet, il arrive que la ligne de contact de la goutte s'accroche au hasard sur un point de son périmètre. En séchant la goutte diminue son volume ainsi que la surface qu'elle occupe et se rétracte en direction du point d'ancrage. Ceci a pour effet de créer une ligne de défauts dont l'espacement varie autour d'une valeur moyenne qui est la longueur d'onde choisie, et leur hauteur fluctue quelque peu. Pour les expériences, il a fallu choisir parmi la centaine de défauts créés des zones de la plaque qui regroupaient trois ou quatre défauts présentant les bonnes propriétés, comme on peut le voir sur la photo ci-dessous :

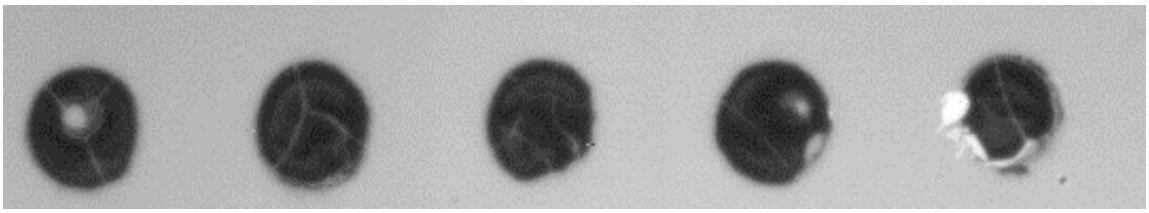


Figure 2.10 : Défauts chimiques espacés de 600 μm.

2.2.4. Défauts en relief.

Afin de s'affranchir de la relative irrégularité des défauts chimiques, un autre procédé a été utilisé pour créer des défauts qui cette fois sont en relief sur la plaque. Les défauts sont faits de résine photosensible négative de type Epoxy : SU8-2100 (Michrochem). Le procédé est couramment utilisé dans les laboratoires de micro-fluidique pour la fabrication de micro-canaux. La première étape consiste à dessiner le motif que l'on veut créer sur le wafer de silicium :

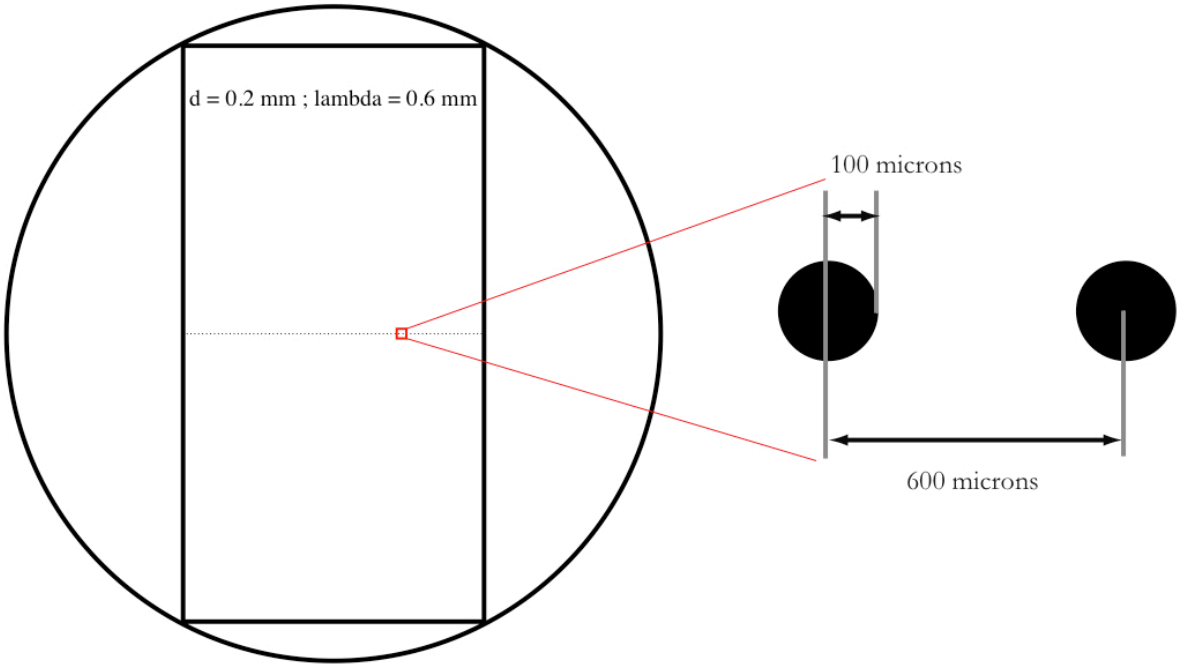


Figure 2.11 : Négatif du masque (échelle : 80%) utilisé pour la création des défauts, avec à droite le détail de deux défauts.

Ensuite, la résine photosensible est déposée sur le wafer au moyen d'une tournette dont la vitesse de rotation est choisie en fonction de l'épaisseur désirée, ici : 100 microns. Le masque fabriqué chez Selba (imprimeur spécialisé en photolithographie) à partir du dessin fourni, est apposé sur le wafer. Le tout est alors exposé aux ultraviolets. Les parties exposées aux U.V. réticulent et s'ancrent au wafer lors d'une cuisson de quelques minutes à 95°C. La résine non réticulée est retirée en plongeant le wafer dans un solvant. Il suffit maintenant de fluorer la surface avec la méthode déjà décrite. On finit par obtenir des plots d'une hauteur de 100 microns et d'un diamètre de 200 microns :

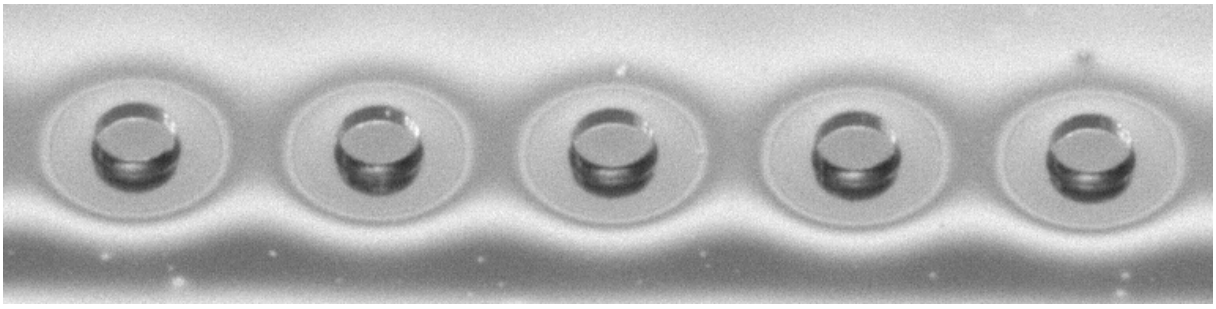


Figure 2.12 : Défauts de 200 microns de diamètre, 100 microns de hauteur, espacés de 600 microns. L'auréole provient du traitement de surface : créée par le séchage de la solution de FC725.

Sur la figure ci-dessus on peut observer des auréoles autour des plots. Elles ont été crées lors du dépôt de FC725. Il s'agit de zones fluorées dont l'épaisseur est de quelques longueurs d'onde. Les défauts ont eux aussi été fluorés et n'accrochent donc pas chimiquement la ligne de contact. Les

fluctuations de la ligne de contact seront alors crées par le passage de ces objets "massifs" à travers la ligne triple.

2.3. Visualisation et mesures de formes.

2.3.1. Acquisition des images.

L'acquisition d'images est faite par des caméras numériques CCD (Basler A602f, 491x656 pixels, jusqu'à 100 im/s ou Marlin F131B 1280x1024 pixels, jusqu'à 15 im/s. Les caméras sont équipés d'optiques Nikon pour la macrophotographie (Objectif 2,8/60 mm et soufflet PB6). Les caméras ont des interfaces IEEE 1394 et l'acquisition est pilotée par un logiciel écrit sous LabView.

2.3.2. Eclairages.

2.3.2.1. Hauteur du ménisque et angle dynamique.

Pour les mesures de montée du ménisque, il est important que la hauteur de la ligne de contact soit bien mesurée. La surface de liquide servira de référence pour cette mesure. Cette référence n'étant pas accessible une fois la plaque plongée dans l'huile, elle a été déterminée au moment où la plaque surplombait le liquide d'une fraction de millimètre. A cet instant on peut à la fois observer le bas de la plaque et son reflet dans le liquide. Le niveau de référence se situe alors au milieu des deux.

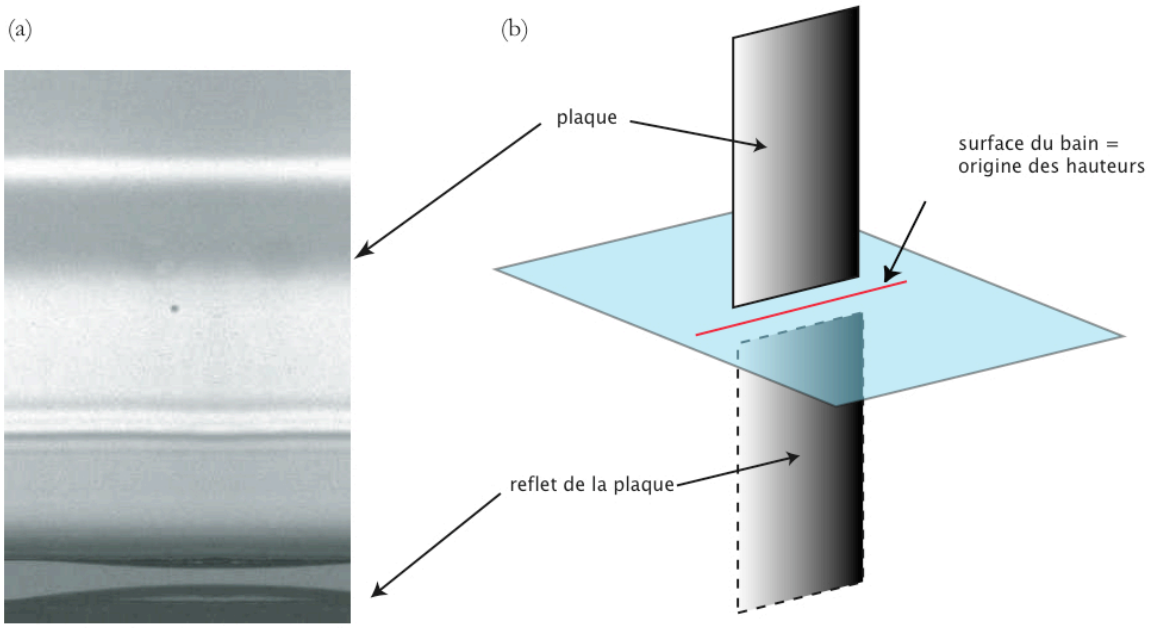


Figure 2.13 : (a) photo du bas de la plaque et son reflet, (b) description de la détermination de l'origine.

Une fois le niveau de référence déterminé, la plaque est plongée de 50 mm dans le liquide. A la fin de la plongée une remontée rapide de 2 mm est effectuée afin que les mesures débutent à partir du ménisque statique en reculée. La hauteur atteinte par le ménisque correspond à l'emplacement de la ligne de contact.
La visualisation consiste à ce que le liquide apparaisse plus contrasté que le fond. Le cas de la plaque de verre, transparente, est le plus simple. Une lampe à incandescence est placée derrière un écran diffuseur blanc, lui même placé derrière la plaque de verre. Cet éclairage produit alors une source lumineuse suffisamment étendue pour fournir un fond lumineux autour du ménisque. Les rayons lumineux captés par la caméra ont traversé la partie sèche de la plaque : ils ne sont pas déviés et proviennent directement de la source lumineuse. Les rayons qui traversent le ménisque ont été déviés et proviennent de régions obscures situées autour de la source lumineuse.

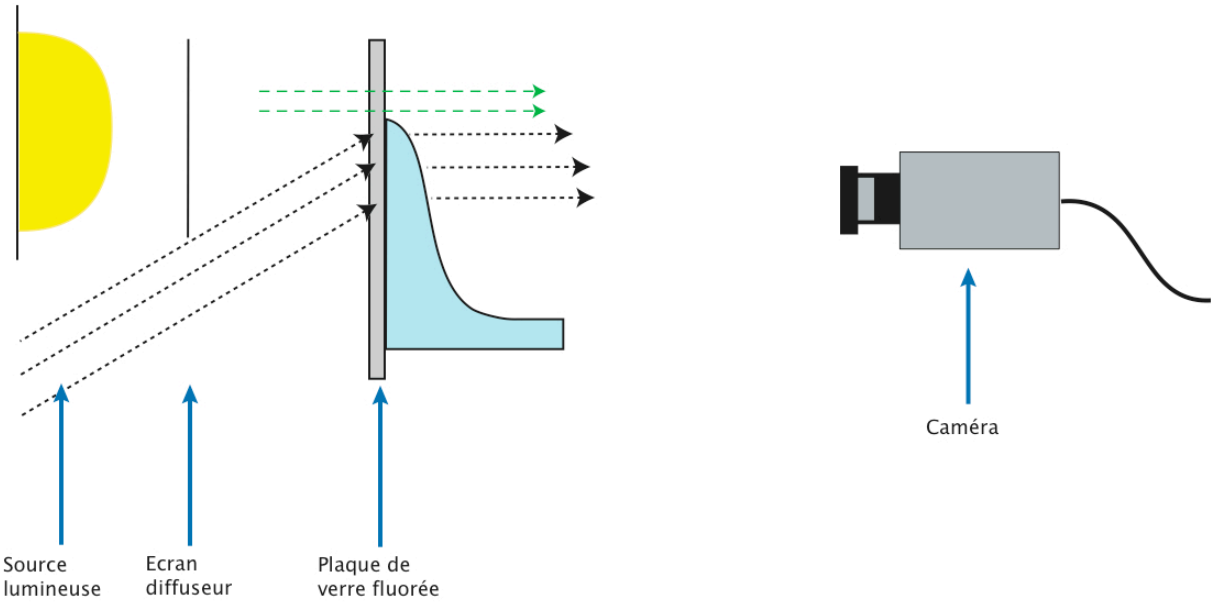


Figure 2.14 : Schéma du montage permettant de visualiser la ligne de contact sur la plaque de verre.

Le ménisque apparaît alors en noir sur fond blanc comme le montre la figure 2.15 :

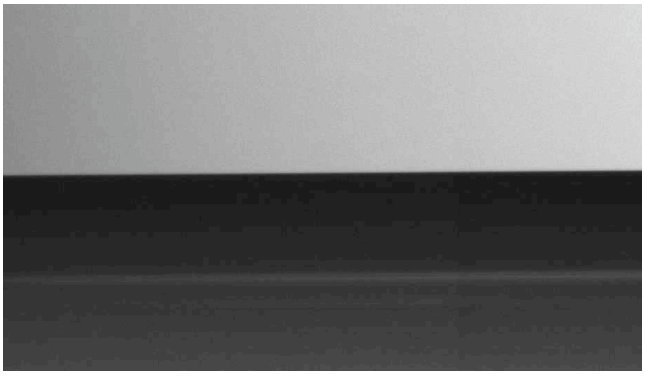


Figure 2.15 : Visualisation du ménisque en noir.

Dans le cas de la plaque de silicium, l'éclairage précédent est inopérant du fait de l'opacité du wafer. L'éclairage se fait alors par devant au moyen de deux fibres optiques placées symétriquement par rapport à l'axe de la caméra. Un cache semi-circulaire en téflon blanc est placé sur l'objectif photographique de manière à remplacer l'écran diffuseur utilisé précédemment. L'axe de l'objectif est incliné verticalement de 5° et on regarde le reflet du cache en téflon dans le wafer. Les fibres optiques éclairent le cache et non la plaque, un éclairage uniforme est alors créé. La mise au point est naturellement faite sur le wafer.

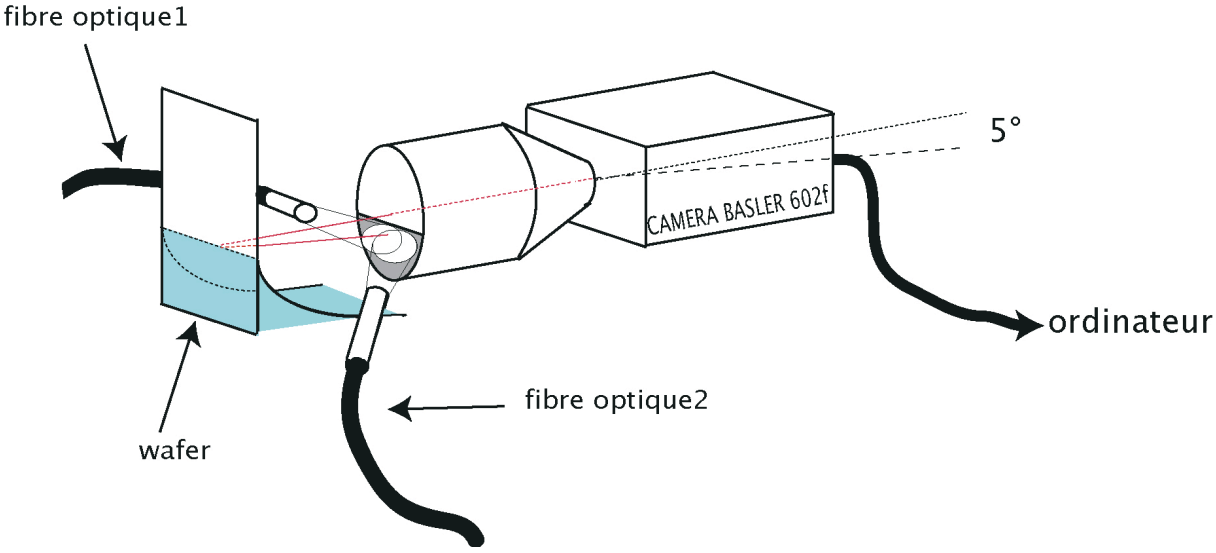


Figure 2.16 : Schéma du montage permettant de visualiser la ligne de contact sur wafer de silicium.

La tache lumineuse produite sur le cache en téflon semble provenir de derrière la ligne de contact et celle-ci se retrouve donc éclairée à contre-jour, comme dans le cas précédent. La ligne de contact apparaît à nouveau en noir sur fond blanc.

2.3.3. Visualisation du film liquide.

Au-delà de la vitesse critique, un film liquide est entraîné par la plaque. Nous allons chercher à caractériser le profil de ce film dans le régime transitoire, avant qu'un film de Landau-Levich d'épaisseur uniforme ne soit formé. La mesure doit naturellement être sans contact pour ne pas perturber l'interface. L'épaisseur du film peut varier de quelques microns à une centaine de microns et nous souhaitons résoudre les variations locales d'épaisseur.

On a alors essentiellement le choix entre des techniques optiques et une mesure capacitive. Nous avons fait un essai avec un capteur capacitif : le principe est le suivant : on mesure la capacité entre deux électrodes concentriques ; si un matériau de constante diélectrique différente de l'air s'approche des électrodes, la capacité est modifiée.

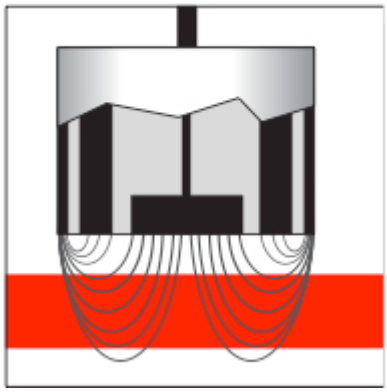


Figure 2.17 : Représentation du capteur capacitif et des lignes de champ modifiées par la présence d'un film liquide. Dessin extrait de la fiche technique disponible en ligne sur le site de Micro-Epsilon.

Ce type de capteur s'est avéré inadapté : il faut approcher le capteur extrêmement près de la surface liquide pour avoir une sensibilité suffisante et si la variation d'épaisseur est importante, l'interface vient en contact avec le capteur.

L'interférométrie est utilisée classiquement pour caractériser des films minces, mais ici la variation d'épaisseur du film liquide, d'environ 100 microns, 200 fois la longueur d'onde optique, est trop grande et on ne peut pas résoudre simplement le défilement des franges d'interférence. Nous nous sommes donc tournés vers des techniques utilisant la déflection des rayons lumineux par l'interface liquide : "l'ombroscopie" pour visualiser la forme globale du film, la déflectométrie pour déterminer son profil et sa dynamique.

"Ombroscopie"

Il s'agit ici d'une méthode se rapprochant de l'ombroscopie classique [Goldstein, Fluid Mechanics Measurements] qui consiste à observer la déviation des rayons par un gradient d'indice de réfraction.
Pour ce type de visualisation, un écran opaque occulte en partie une table lumineuse placée en face du wafer. Cet écran projette une ombre qui est déformée par la plaque enduite d'huile et fait apparaître le relief du film. Cette méthode manque de précision mais permet d'avoir une bonne appréciation qualitative du phénomène

Déflectométrie.

Le déflectométrie est la méthode qui a fourni avec le plus de précision des informations à la fois sur le profil et sur la dynamique du film liquide. La détermination du profil du film est rendue possible grâce à un fil métallique très fin, de 100 microns de diamètre, placé juste en face du wafer de silicium. En raison de sa réflexion, seul le wafer peut être choisi comme substrat pour cette méthode de mesure. La figure 2.18 montre le type de déformation que subit le reflet du fil. La déformation du fil est très nette et va nous permettre une reconstruction précise du profil du film :

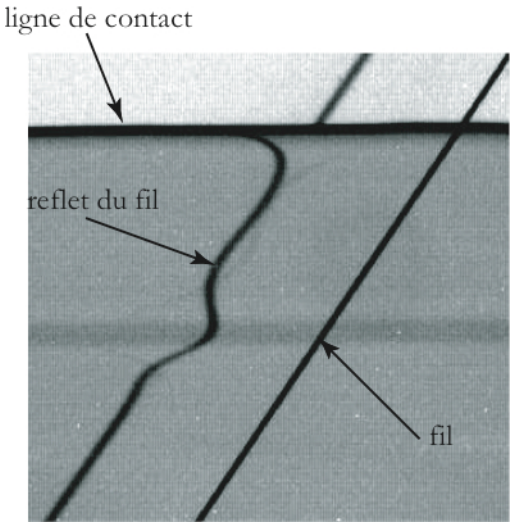


Figure 2.18 : Photo d'une partie du wafer, du film liquide, du fil métallique et de son reflet déformé.

La figure 2.19 montre un schéma du dispositif final qui a servi au mesures dynamiques. Le fil est incliné de 58° par rapport à l'horizontale.

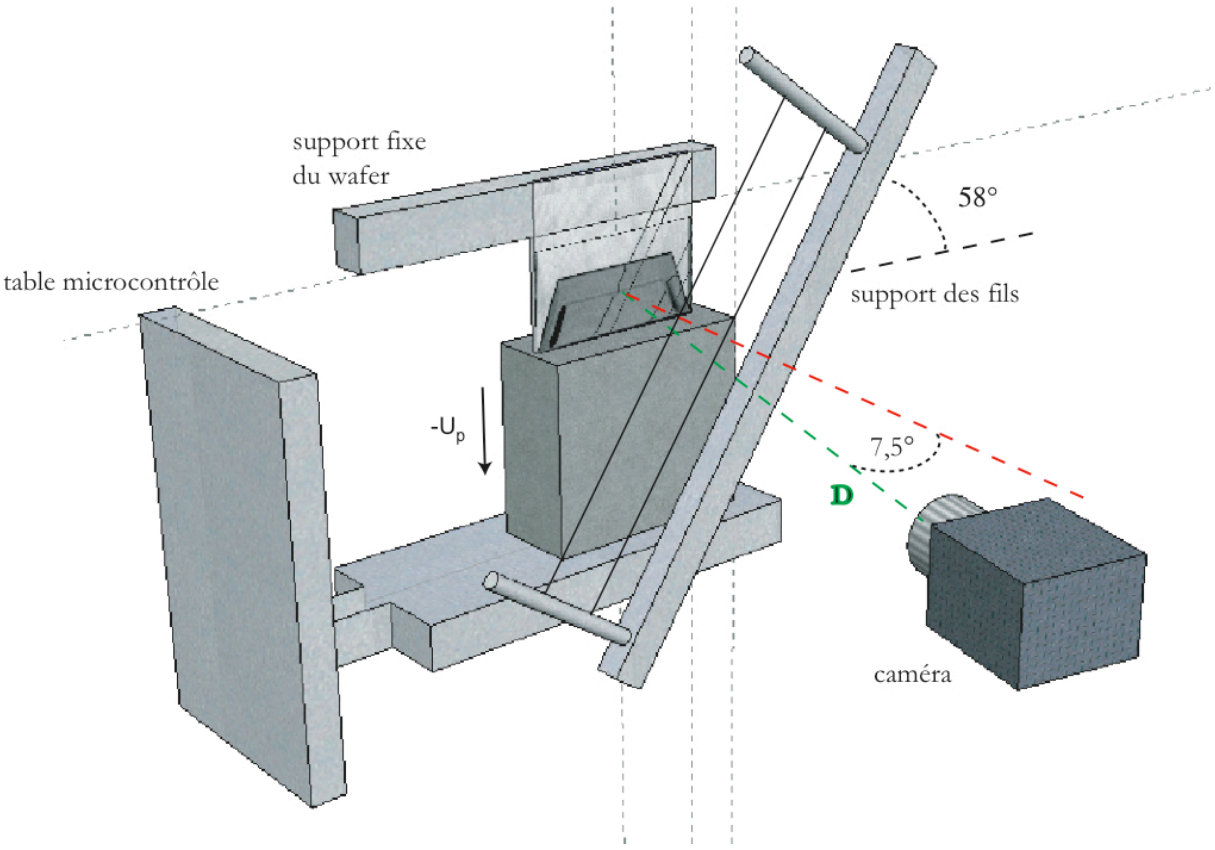


Figure 2.19 : Schéma du montage expérimental de la méthode "du fil".

L'angle entre la caméra et l'axe perpendiculaire au plan du wafer vaut 7,5°. Il permet au fil matériel de ne pas se superposer à son reflet. Les supports des fils et du wafer sont fixes. Seule la cuve est mobile, pilotée par la platine micro-contrôle. Le choix d'une cuve mobile nous permet de travailler à fort grossissement tout en conservant le bourrelet dans le champ de la caméra. L'éclairage est réalisé au moyen d'une table lumineuse située à un mètre du wafer.
La dynamique du film sera fourni par le mouvement de la déformation du reflet et le profil du film nous sera donné par la mesure de cette déformation. Le calcul qui suit exprime la relation entre la déviation du reflet du fil et le profil du film liquide.

2.3.4. Déformation de l'image du fil.

On analyse ici la déformation de l'image du fil vue dans le miroir constitué par le wafer de silicium. Les visualisations en ombroscopie ont montré que la partie centrale du film liquide est bidimensionnelle et on suppose donc que l'épaisseur h du film ne dépend que de la coordonnée verticale z.

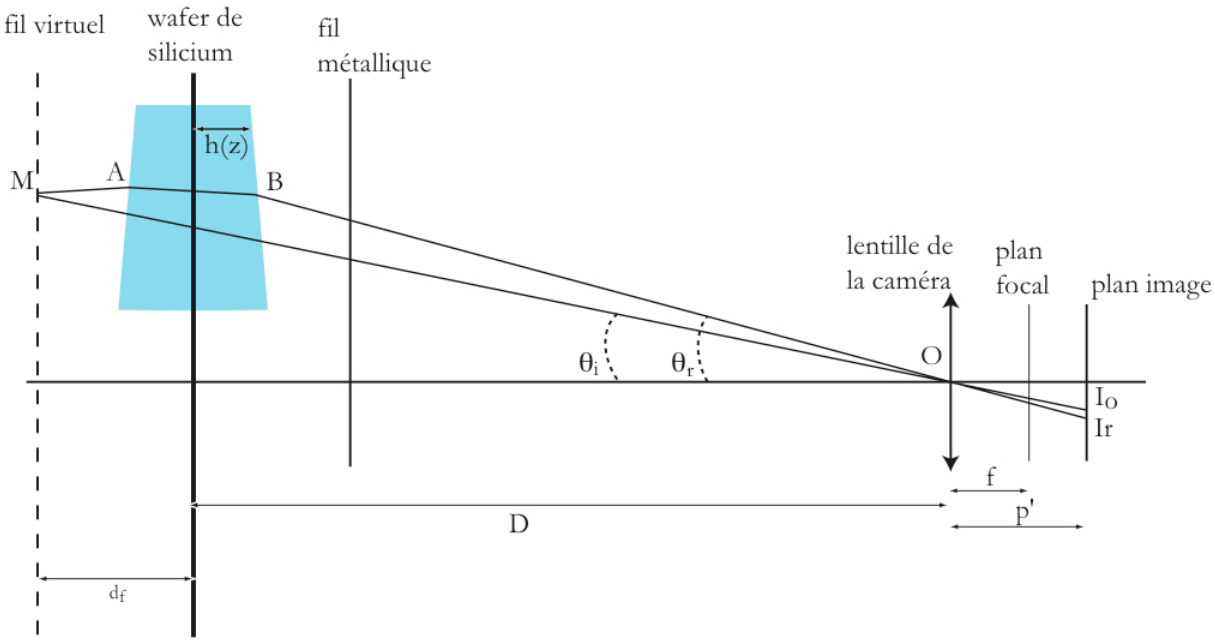


Figure 2.20 : Schéma du système optique vu de profil.

Un point du fil métallique se reflète dans le wafer et apparaît en M pour le capteur placé dans le plan image de la caméra. En réalité, le chemin optique a subi plusieurs réfractions provoquées par la traversée de deux interfaces liquide-air, réelle et image (trapèze bleu sur la figure 2.20). Le film liquide joue le rôle d'une lentille du fait d'une part de la courbure du film et d'autre part de son reflet dans le wafer. Le rayon optique traverse un film d'une épaisseur égale à deux fois celle du film déposé sur le wafer. Le rayon provenant d'un point du fil est dévié une première fois en B à l'interface air/huile puis chemine à l'intérieur du liquide jusqu'au wafer où se reflète le film. Le rayon est réfléchi par le wafer et retraverse le film liquide en sens inverse. Sur le schéma, nous le représentons en train de traverser le ménisque et son image dans le wafer, comme s'il traversait

un ménisque d'épaisseur double. Ensuite, il sort du film liquide en étant dévié par l'interface et constitue un objet virtuel. On relie ensuite la déviation d'un point du fil virtuel par rapport à un point du fil réel pour obtenir le relief du film. On a représenté en détail ci-dessous le chemin optique à l'intérieur des différentes interfaces :

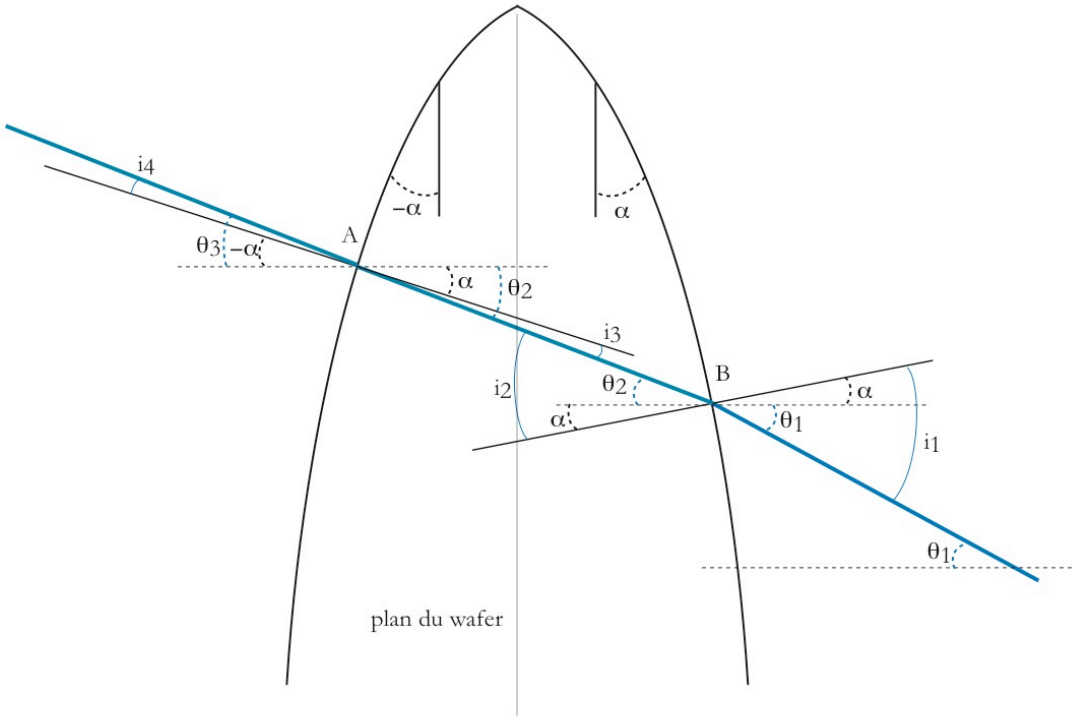


Figure 2.21 : Détail du chemin optique emprunté par le rayon provenant d'un point du fil et traversant le double film d'huile.

La structure en forme d'ogive représente le double film liquide. Certains angles ont été exagérés pour faciliter la représentation comme i_1 et i_2. Pour la suite du calcul, on fait l'approximation des petits angles. La relation de Snell-Descartes devient donc :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \Leftrightarrow n_1 i_1 = n i_2 \qquad (2.4)$$

Ici l'air a pour indice n_1=1 et l'huile a pour indice $n_2 = n = 1,4$. Les angles θ sont les angles entre les différentes parties du chemin optique et l'horizontale. On trouve graphiquement $i_1 = \theta_1 + \alpha$ et $\theta_2 = i_2 - \alpha$. Par conséquent, en conjuguant avec l'équation(2.4 on obtient :

$$\theta_2 = \frac{\theta_1 + \alpha}{n} - \alpha \qquad (2.5)$$

On a aussi : $i_3 = \theta_2 - \alpha$. La relation de Snell-Descartes nous donne : $n i_3 = i_4$. De plus : $i_4 = \theta_3 - \alpha$ donc θ_3 s'écrit :

$$\theta_3 = n(\theta_2 - \alpha) + \alpha \qquad (2.6)$$

A partir de l'équation 2.5 , on peut maintenant exprimer θ_3 en fonction de θ_1 et α :

$$\theta_3 = \theta_1 - 2(n-1)\alpha \qquad (2.7)$$

Toujours en utilisant l'approximation des petits angles, on peut considérer que α et sa tangente sont égaux. α est alors aussi égal à la pente locale du film liquide : $\frac{dh}{dz}$ notée ci-dessous h_z. Si on reprend les notations de la figure 2.20, l'équation 2.7 se réécrit :

$$\theta_r = \theta_i - 2(n-1)h_z \qquad (2.8)$$

Cette équation exprime la rotation du rayon incident après la traversée des deux interfaces.
Le rayon non dévié arrive sur le plan image en $z_{I_0} = -p'\tan\theta_0 = -p' z_M / (D + d_f)$, où z_{I_0} et z_M expriment les hauteurs des points M et I_0, D et d_f sont les distances entre la lentille et le wafer et entre le wafer et l'image du fil .
Le faisceau dévié fait un angle θ_r avec l'axe optique et arrive sur le plan image en $z_{Ir} = -p'\tan\theta_r$.
Il traverse le film en $z_B = D\tan\theta_r$.
On suppose que l'épaisseur du film est négligeable devant les autres distances. De ce fait les points A et B sont quasiment à la même hauteur. Donc : $z_A \approx z_B$. Après la traversée du film, le rayon fait un angle $\theta_i = \theta_r + 2(n-1)h_z$ avec l'axe optique, d'où :

$$\begin{aligned} z_M &= z_A + d_f \tan\theta_i \\ z_M &= D\tan\theta_r + d_f \tan\left(\theta_r + 2(n-1)h_z\right) \end{aligned} \qquad (2.9)$$

On peut aussi écrire : $z_M = (D + d_f)\tan\theta_0$. Toujours dans l'approximation des petits angles :

$$(D + d_f)\theta_0 = (D + d_f)\theta_r + 2d_f(n-1)h_z \qquad (2.10)$$

Par conséquent :

$$\theta_r = \theta_0 - \frac{2d_f(n-1)h_z}{D + d_f} \qquad (2.11)$$

Comme $z_{Ir} = -p'\tan\theta_r \simeq -p'\theta_r$ alors l'équation 2.11 est équivalente à :

$$z_{Ir} - z_{I_0} = p'\frac{2(n-1)h_z}{D/d_f + 1} \qquad (2.12)$$

Le déplacement vertical dans l'image est donc proportionnel à la pente de l'interface.
Le système d'acquisition est constitué d'un objectif Nikon 2/8 de 60 mm et une caméra Marlin F131B. Le capteur de la caméra se trouve à 537 mm du wafer. La mise au point est faite sur le

wafer donc les relations de conjugaison objet/image donnent p=D=468 mm et p' = 69 mm. Le grandissement choisi est de g = p'/D=0,147. La distance entre le wafer et le fil est d_f = 16 mm. D'autre part la hauteur de l'image est de l'ordre de 50 mm et l'angle θ_0 maximal est de l'ordre de 0,1. Ramené sur l'objet, le déplacement apparent est :

$$\Delta z_{obj} = -\frac{1}{g}(z_{Ir} - z_{I_0}) = -D\frac{2(n-1)h_z}{D/d_f + 1} \qquad (2.13)$$

Le déplacement vertical dans l'image est donc de signe opposé à la courbure h_z. En effet, comme le montre l'image 2.22 : sur le ménisque, h_z <0 et l'image est déplacée vers le haut alors que plus bas, la courbure est inversée et l'image du fil est déformée vers le bas :

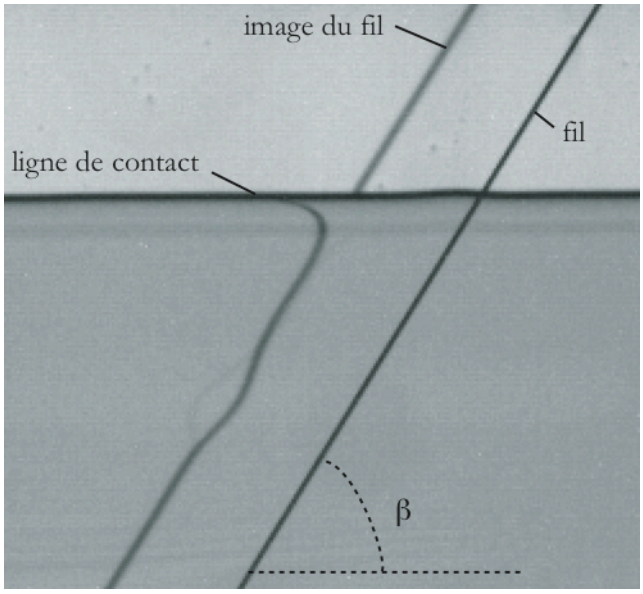


Figure 2.22 : Détail d'une photo montrant la déformation de l'image du fil : le relief du film déforme l'image du fil vers le bas par rapport à la position qu'il est supposé occuper en l'absence de déformation.

Le déplacement horizontal de l'image se mesure plus facilement que son déplacement vertical. Il suffit ensuite de relier les deux : $\Delta x_{obj} = \Delta z_{obj} \tan\beta$. La relation entre la pente du film et le déplacement mesuré est :

$$h_z = -\frac{\Delta x_{obj}}{\tan\beta}\frac{D/d_f + 1}{2D(n-1)} = -\frac{\Delta x_{obj}}{\tan\beta}\frac{1 + d_f/D}{2d_f(n-1)} \qquad (2.14)$$

Le déplacement mesuré est en pixels : $\Delta x_{pix} = N_p \Delta x_{obj}$ donc :

$$h_z = -\Delta x_{pix}\frac{1}{N_p \tan\beta}\frac{1 + d_f/D}{2d_f(n-1)} \qquad (2.15)$$

Les caractéristiques du capteur font que le grandissement vertical n'est pas le même que le grandissement horizontal (N_{px} = 221 pixels/cm et N_{py}=239 pixels/cm). L'inclinaison du fil est mesurée sur les images donc : $\tan\beta_{vrai} = (\partial x/\partial y)_{vrai} = (\partial x/\partial y)_{image}(N_{px}/N_{py})$. D'où finalement :

$$h_z = -\Delta x_{pix} \frac{N_{py}}{N_{px}{}^2 \tan\beta} \frac{1 + d_f / D}{2 d_f (n-1)} \qquad (2.16)$$

Avec $\tan\beta$=0,61, n=1,4, d_f = 16 mm et D =468 mm :

$$h_z = -6,5.10^{-3} \Delta x_{pix} \qquad (2.17)$$

Le déplacement de l'image du fil est mesuré par le même algorithme que celui utilisé pour localiser la ligne de contact.

Pour reconstituer le profil du film, la pente est intégrée depuis une zone plate d'épaisseur uniforme. En effet, près de la ligne de contact, où h est nul, le film est très courbé et les approximations utilisées dans le calcul de réfraction ci-dessus ne sont plus valides. Ce calcul donne une mesure assez précise de la forme du film. Par contre l'épaisseur du film ne peut être donnée avec autant de précision étant donnée l'absence de référence absolue.

2.3.5. Visualisation de la ligne de contact perturbée.

La taille des objets observés est bien inférieure à celle des objets précédents, que ce soit la montée du ménisque sur environ un millimètre ou la formation du bourrelet sur un film de liquide haut de quelques centimètres. Les plus gros défauts sont ceux en résine et font 200 microns de diamètre. Il faut donc augmenter le grossissement de nos appareils.
A cet effet, un soufflet a été intercalé entre l'objectif macro photographique et la caméra. Il s'agit d'un appareil ne comportant aucune optique, permettant de faire varier la distance séparant l'objectif du capteur de la caméra et donc de jouer sur le grossissement. Le soufflet utilisé a un allongement maximal de 170 mm.
L'utilisation de plaques transparentes en verre ou opaques en silicium, va à nouveau influer sur les modes d'éclairage. Un éclairage par fibre optique et écran diffuseur se fera par derrière pour les défauts sur plaque transparente. Pour les plaques de silicium, on utilise la même technique d'éclairage que pour la visualisation du ménisque sur le wafer. Les fibres optiques sont dirigées vers un cache semi-circulaire en téflon placé sur l'objectif. Ce cache fait office de diffuseur. On oriente le système objectif-soufflet-caméra vers le reflet du diffuseur en faisant la mise au point sur le wafer et en s'arrangeant que le ménisque perturbé se trouve sur le chemin optique de notre dispositif. Ci-dessous, on peut voir en a) une vue générale de notre système : le wafer et son support métallique se trouve juste en face de l'objectif fixé au bout du soufflet. En b), on voit au

centre le reflet dans le wafer du diffuseur en téflon éclairé par les fibres optiques. L'une d'entre elles est visible à gauche.

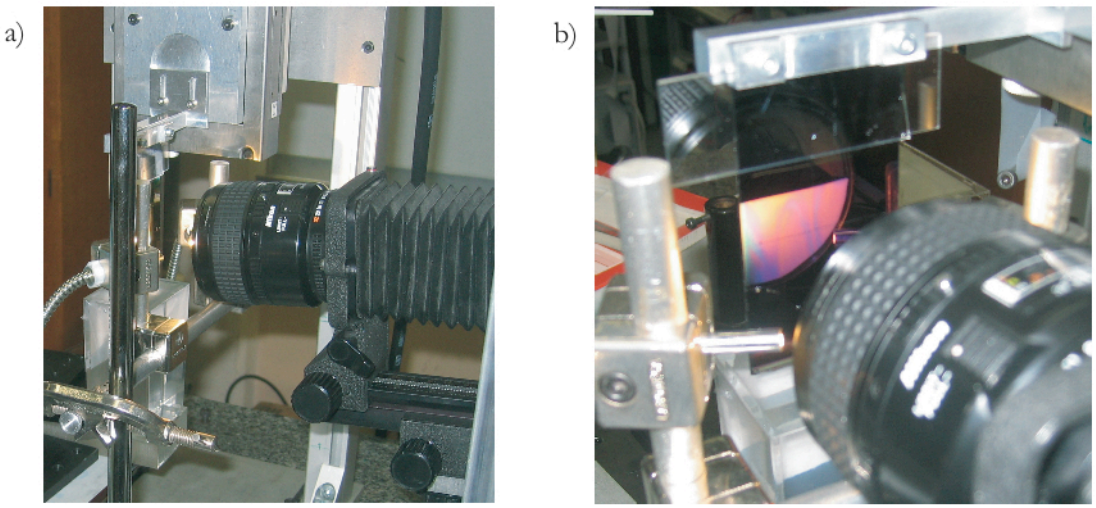


Figure 2.23 : Photos du système de visualisation utilisé pour les expériences effectuées sur plaque de silicium : a) l'objectif et son soufflet, b) le reflet du cache en téflon dans le wafer

2.4. Mesure et analyse de la ligne de contact.

Trois situations différentes se sont présentées : i) la détection de la position de la ligne de contact dans l'optique de déterminer sa hauteur d'équilibre, son angle dynamique et sa vitesse d'entraînement, ii) le suivi du mouvement du reflet déformé du fil pour accéder à la dynamique présente à l'intérieur du film liquide et iii) une détection fine de la forme de la ligne de contact quand il s'est agit de la déformer pour mesurer son temps de relaxation en fonction du nombre d'onde.

2.4.1. Position de la ligne de contact

Le ménisque est filmé avec une caméra CCD Basler A 602f fournissant des images de 491x656 pixels et un objectif de macrophotographie (Nikon 2,8/60 mm). Le tout est relié à un ordinateur. La fréquence d'acquisition est ici fixée à une image par seconde. La taille d'un pixel correspond à 2 μm.

Le type d'image obtenue par la méthode de contre-jour décrite plus haut, est le même pour la plaque de verre comme pour le silicium :

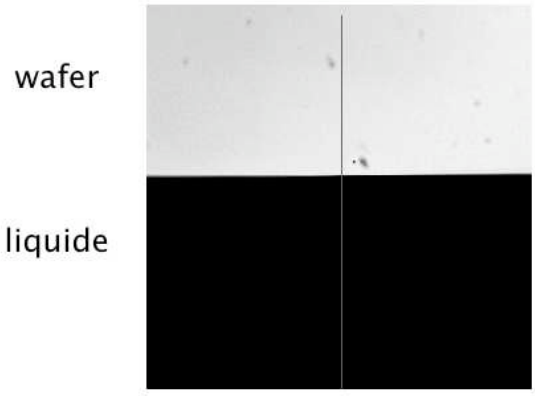


Figure 2.24 : Photo du ménisque apparaissant en noir, avec la ligne d'acquisition du diagramme spatio-temporel.

Les images enregistrées forment une séquence ouverte ensuite avec le logiciel ImageJ. La figure 2.24 montre le type d'images obtenues. Un diagramme spatio-temporel qui permet de rendre compte de l'évolution temporelle de la position de la ligne de contact est effectué sur la suite d'images. On mesure les niveaux de gris sur une ligne volontairement choisie verticale et ceci sur toutes les images de la séquence. La figure 2.25a montre un diagramme spatio-temporel brut. Les opérations suivantes sont alors effectuées : détection de contours par calcul de gradient de niveaux de gris, binarisation et squelettisation. Cette suite d'étapes permet de transformer l'image du diagramme spatio-temporel en une ligne d'un pixel de large, figure 2.25b, dont on sauvegarde les coordonnées. L'intérêt d'avoir réussi à bien contraster l'image d'origine se fait ici ressentir : plus le contraste est important plus l'image traitée est fidèle à l'image originale.

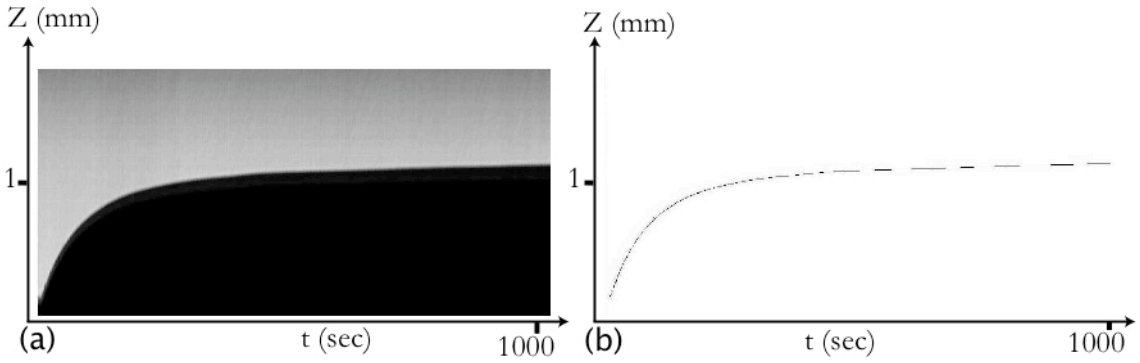


Figure 2.25 : (a) exemple de diagramme spatio-temporel et (b) son image traitée après squelettisation.

L'entraînement d'un film liquide s'identifie à partir du diagramme spatio-temporel. En dessous de la vitesse seuil, on assiste à une montée du ménisque puis à sa stabilisation sur un plateau. Au dessus du seuil, ce plateau n'est plus visible.

2.4.2. Dynamique du film liquide.

La connaissance de la dynamique du film liquide et de sa ligne de contact nous permettra de la comparer avec celle présente dans la mise en coin de la ligne de contact observée par Blake ou par Rio et Le Grand.

La technique du diagramme spatio-temporel a été réutilisée pour obtenir les vitesses de la ligne de contact et de la déformation du film. En utilisant le logiciel ImageJ, une ligne droite parallèle au reflet du fil est crée et vient couper la déformation de celui-ci :

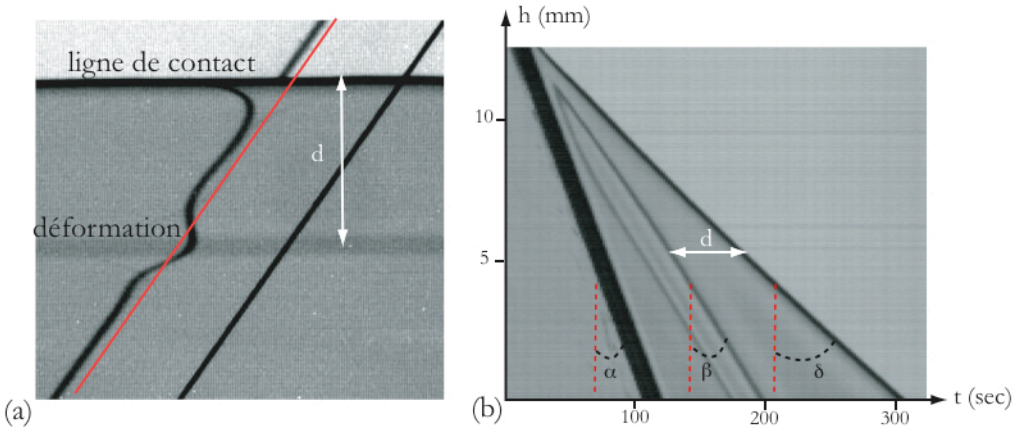


Figure 2.26 : (a) Détail de la déformation du reflet du fil et ligne d'acquisition du diagramme spatio-temporel, (b) diagramme spatio-temporel obtenu.

Sur la figure 2.26a, la ligne rouge est la ligne suivant laquelle on fait le diagramme spatio-temporel. Cette ligne intercepte à la fois le bord de la cuve (non visible sur la photo) : vitesse U_p, la ligne de contact : vitesse U_{cl} et la déformation en deux endroits : vitesse U_j. A droite, le diagramme montre des lignes avec des angles α, β et δ associées respectivement à U_p, U_j et U_{cl}. Ces vitesses sont données par les tangentes des angles mesurés de la même façon qu'au début de ce chapitre.

On rappelle que dans cette expérience, la plaque est fixe et la cuve descend. C'est pour cela que les lignes du diagramme spatio-temporel descendent du coin supérieur gauche vers le coin inférieur droit. Sur la figure 2.26c les vitesses ont été représentées dans le repère de la cuve : celle-ci est immobile et la plaque est tirée hors du bain. Il s'agit de la même configuration que celle utilisée par Landau et Levich. Le diagramme spatio-temporel qui y apparaît, a été réalisé dans cette configuration. La trajectoire de la plaque y est matérialisée par la fine ligne.

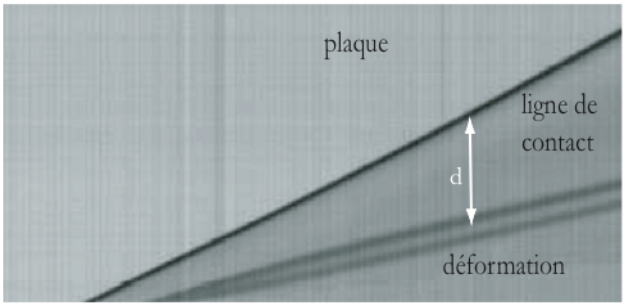


Figure 2.27 : Vitesses de la plaque, de la ligne de contact et de la déformation, représentées dans le repère fixe de la cuve.

Cette dernière représentation est plus naturelle.
Sur la figure 2.26a, les deux points d'intersection de la ligne avec le reflet déformé sont visibles sur les diagrammes : ce sont les deux lignes grises parallèles qui apparaissent plus tardivement que celles de la cuve et de la ligne de contact.

2.4.3. Mesure des temps de relaxation.

Deux types de traitement sont effectués sur les films. Le premier est assez simple et sert à fournir les premières informations qualitatives. Il s'agit à nouveau du diagramme spatio-temporel, que l'on effectue sur une ligne perpendiculaire à la ligne de contact. Cette opération nous renseigne sur la vitesse locale de la ligne de contact au niveau d'une zone traversée par un défaut ou au niveau d'une zone non perturbée.

Le second type de traitement nous permet d'avoir une analyse plus fine de la dynamique de la ligne de contact. Nous déterminons la position de la LC avec une résolution subpixellaire grâce à une détection par corrélation.
C'est une technique classique d'identification de motifs dans les images numériques [Jain, Fundamentals of Digital Image Processing] : on calcule la fonction de corrélation entre l'image (ici une matrice d'entiers Im(i,j)) et l'objet recherché Ob(i,j) sous la forme :
$C(k,l) = \Sigma i,j\ Ob(i,j)\ Im(i-k,j-l)$. Si l'objet est présent dans l'image, on doit avoir un maximum local de la fonction de corrélation à la position de l'objet recherché.

L'objet que nous recherchons est la ligne de contact, peu déformée par rapport à une horizontale. Nous caractérisons donc la ligne de contact par son profil de niveau de gris dans la direction verticale. Sur l'image brute, ce profil est voisin d'une tangente hyperbolique. La corrélation entre deux fonctions tanh donne effectivement un maximum, mais celui-ci n'est pas très « piqué ». Pour obtenir une meilleure robustesse de détection (le contraste de la ligne changeant de point en point et au cours du temps), nous calculons d'abord la dérivée verticale des niveaux de gris, ce qui donne une ligne de contact avec un profil voisin d'une gaussienne. La fonction de corrélation a alors l'allure d'une gaussienne et son maximum est identifié plus aisément en présence de bruit.

Pour effectuer la détection, sur une expérience donnée, on mesure le profil vertical de gris de la ligne non déformée et ce profil est moyenné sur toute la largeur pour donner un profil de référence lissé. Ce profil de référence est ensuite corrélé, colonne par colonne, à toute l'image. On repère la position du maximum de corrélation à un pixel près. Cette localisation est raffinée par un ajustement parabolique du sommet de la fonction de corrélation. L'ensemble de ces opérations est effectué dans le logiciel Image J par un sous-programme écrit spécifiquement et qui est listé en annexe.

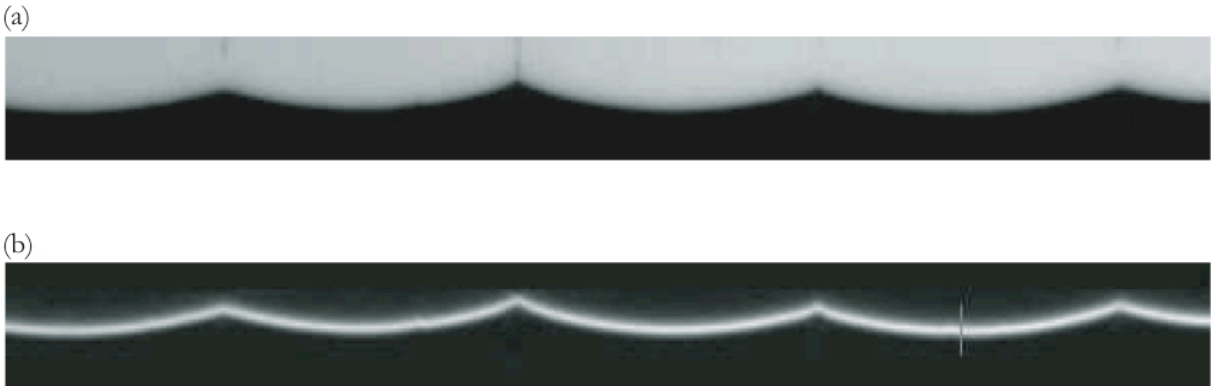


Figure 2.28 : (a) Image brute sur laquelle on applique le plugin FJDerivative dans le sens vertical, (b) image obtenue après dérivation avec à droite la sélection du profil de convolution.

On produit ci-dessous les profils en niveaux de gris des deux images précédentes :

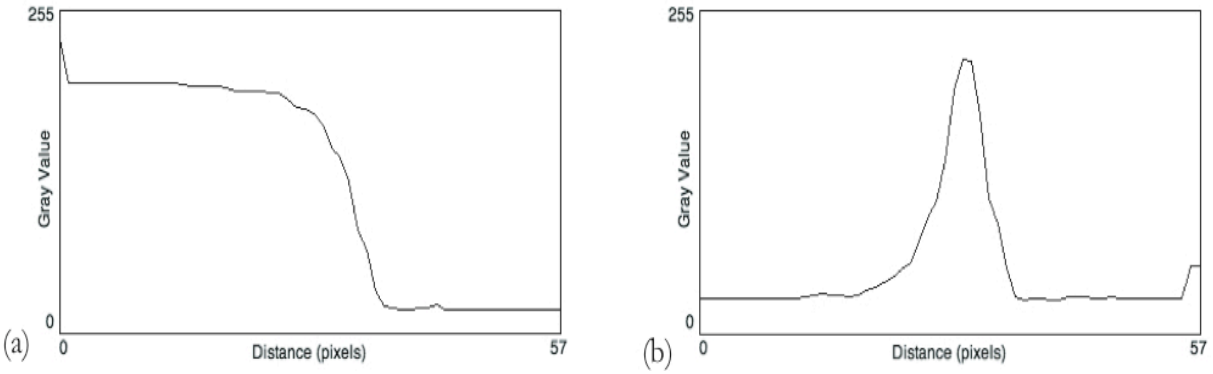


Figure 2.29 : Profils brut à gauche obtenu à partir de l'image brute et profil de la ligne de contact dérivée.

Sur la figure 2.30, on peut voir une superposition de profils de ligne de contact pour deux vitesses de tirage différentes :

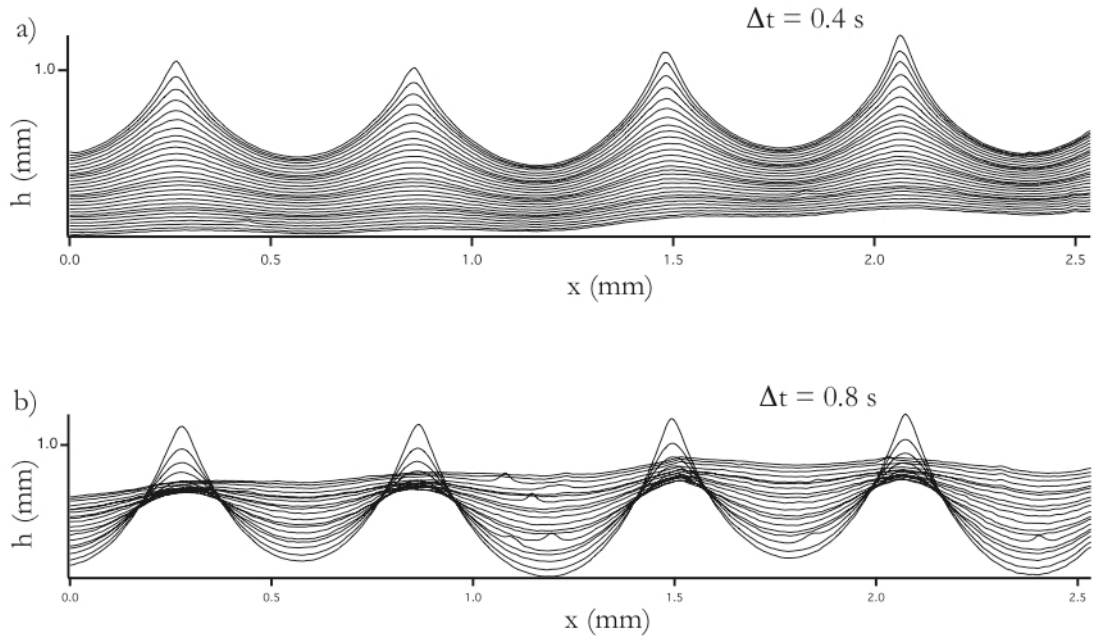


Figure 2.30 : Superposition des profils de la ligne de contact pour deux vitesses de plaque différentes : a) Up = 30 μm/s, 0,4 s entre chaque ligne, b) Up = 36 μm/s juste après la transition, avec 0,8 s entre chaque ligne.

Les profils visibles sur la figure 2.30 sont périodiques et on peut tenter de les analyser en les comparant à une fonction cosinus de même période. On se rend comte en affichant le résidu de l'opération, que la fonction cosinus ne s'ajuste pas sur les courbes des profils. On ne peut pas non plus effectuer une transformée de Fourier conventionnelle : on dispose de trop peu de périodes, trois ou deux, pour que celle-ci soit efficace. Il faut aller jusqu'à la superposition de trois modes périodiques pour obtenir un ajustement correct. La fonction choisie est donnée par l'équation 2.18 :

$$f(x) = a_0 + \theta x + a_1 \cos(q_0(x-\varphi)) + a_2 \cos(2q_0(x-\varphi)) + a_3 \cos(3q_0(x-\varphi)) \qquad (2.18)$$

On suppose pour cela que la modulation de la ligne de contact est la superposition de trois perturbations périodiques : $a_1 \cos(q_0(x-\varphi))$ $a_2 \cos(2q_0(x-\varphi))$ et $a_3 \cos(3q_0(x-\varphi))$. Dans l'équation 2.18, a_0 représente la position moyenne de la ligne de contact. a_1, a_2 et a_3 sont les amplitudes de chaque modulation. q_0 est le nombre d'onde de la perturbation égal à $2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde de la perturbation. φ est le déphasage, θ est la pente de la ligne moyenne : il se peut que la ligne de défauts ne soit pas parfaitement horizontale et accuse une légère pente de quelques pixels. La figure 2.31 montre l'ajustement d'un profil avec une sinusoïde et avec notre courbe à trois modes. La deuxième partie du graphique représente les résidus de chaque ajustement : celui de la sinusoïde unique est nettement supérieur à celui de l'ajustement choisi.

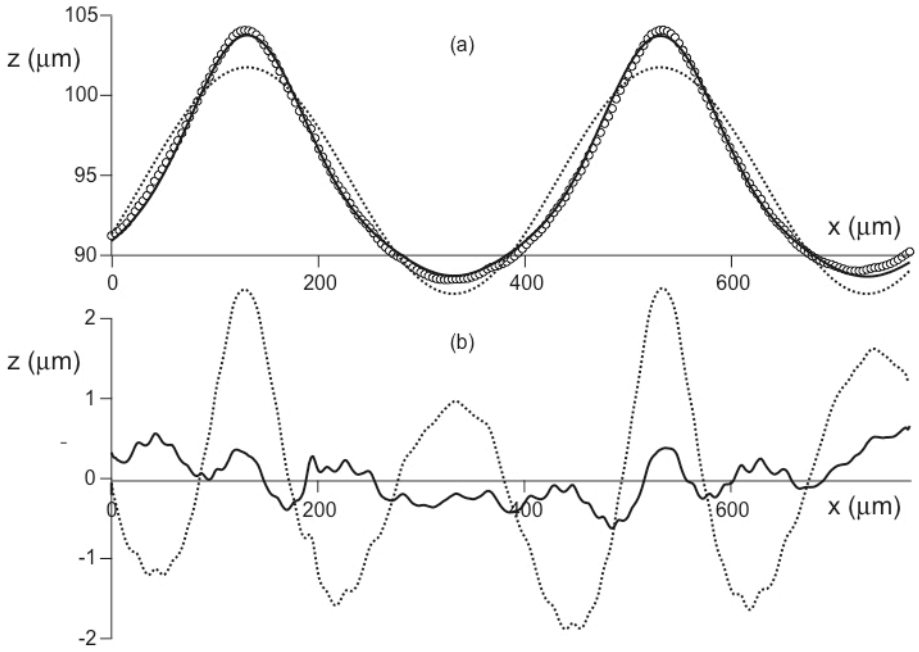


Figure 2.31 : (a) Exemple d'ajustement d'un profil avec la fonction à trois modes et une simple sinusoïde ,(b) résidus des ajustements : avec la sinusoïde en pointillés, avec la fonction à trois modes en trait plein.

Le paramètre a_0 qui donne la position de la ligne de contact en fonction du temps, est un outil supplémentaire de détection du seuil d'entraînement.

Bibliographie du Chapitre II

Goldstein R. J., 1996, Fluid Mechanics Measurements, Taylor &Francis, Washington.

Lee C. L., Polmanteer K. E. & King E. G., 1970, Flow behavior of narrow-distribution polydimethylsiloxane, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1909-1916.

Le Grand N., Ruissellement avec effets de mouillage : gouttes et méandres sur un plan incliné, thèse de doctorat, Université Paris 7, 222 pages.

Le Grand N., Daerr A., Limat L., 2005, Shape and motion of drops sliding down an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, **541**, p. 293-315

Le Grand-Piteira N., Daerr A., Limat L., 2006, Meandering rivulets on a plane : a simple balance between inertia and capillarity ?, accepté à *Phys. Rev. Lett.*

3. Etats stationnaires.

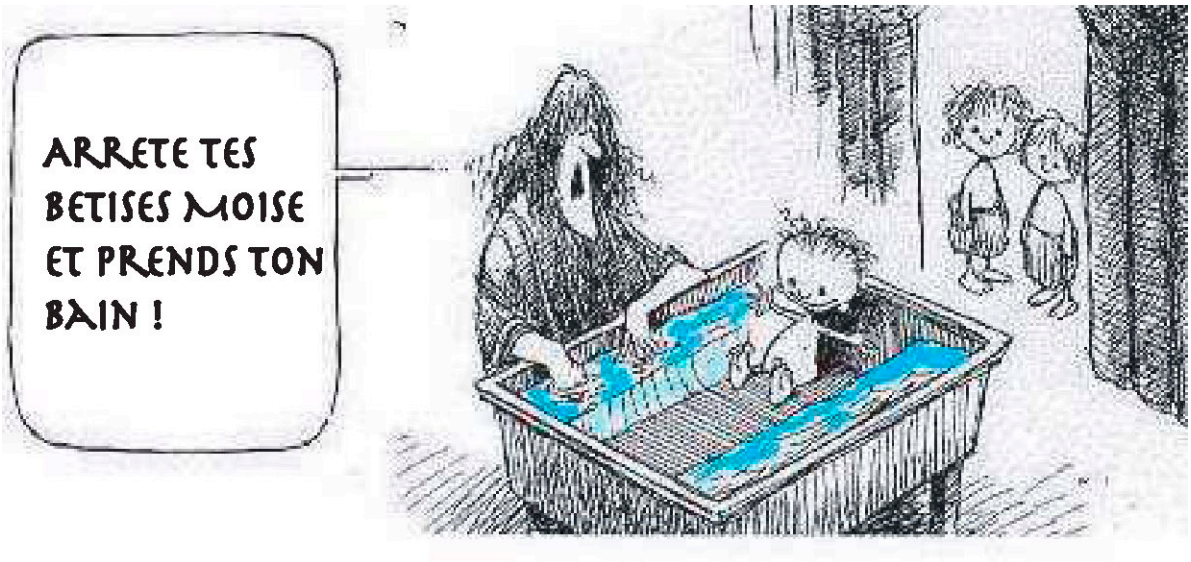


Figure 3.1 : 2448 ans après le deuxième jour de la création : première expérience de démouillage à grande échelle. Exode 14, 21: *"[…] Moïse étendit la main sur la mer, et Yahvé refoula la mer toute la nuit par un fort vent d'est ; il la mit à sec et toutes les eaux se fendirent.*" Dessin d'un auteur inconnu trouvé sur internet.

3.1. Objectif.

Cette partie de l'étude a pour objectifs d'une part de déterminer pour quel nombre capillaire et quel angle de contact la transition de mouillage dynamique apparaît et d'autre part de décrire le comportement du système quand on approche de celle-ci. On comparera ensuite notre transition à d'autres transitions de mouillage puis aux différents modèles qui prédisent un angle de contact nul et la criticité de la transition.

3.2. Résultats.

3.2.1. Etats stationnaires et transition de mouillage.

Quand la plaque est mise en mouvement, on observe une lente montée du ménisque. Pour exemple, ces deux diagrammes spatio-temporels et leur ajustement pour des nombres capillaires de 0,9 Ca* et 1,1 Ca* :

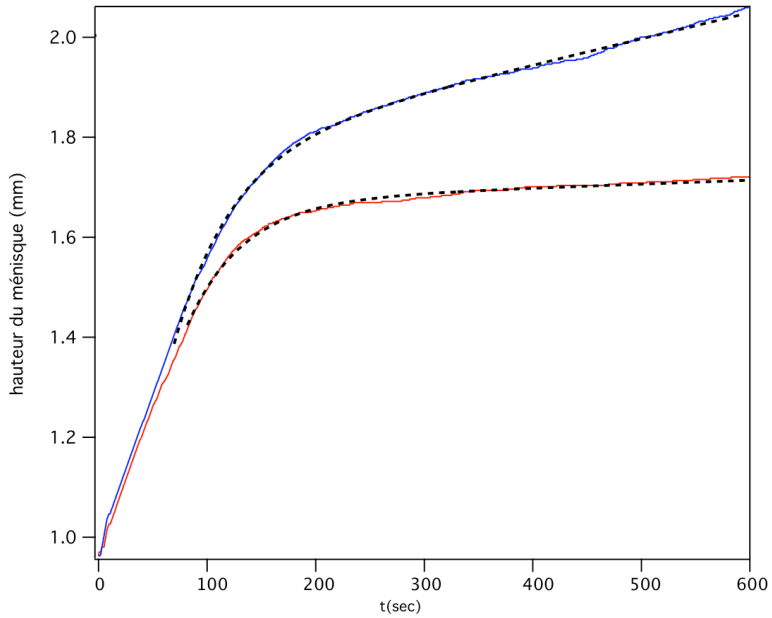


Figure 3.2 : Les lignes continues représentent les diagrammes spatio-temporels, la plus basse à Ca = 0,9 Ca* et la plus haute à Ca = 1,1 Ca*.

Pour une vitesse de plaque inférieure à la vitesse de transition, la hauteur du ménisque augmente et se stabilise quand le ménisque atteint sa hauteur d'équilibre. C'est ce que l'on voit sur la figure 3.2 : la courbe enregistrée à un nombre capillaire de 0,9Ca* montre une évolution très lente de la hauteur du ménisque. Au-dessus de la transition, le ménisque n'atteint plus de position d'équilibre et sa hauteur ne cesse d'augmenter. Il y a entraînement d'un film liquide. La vitesse de

la ligne de contact n'est plus nulle et tend asymptotiquement vers une vitesse limite constante. La relaxation du ménisque peut être exprimée par l'équation suivante :

$$Z_{cl}(t) = [Z_{cl}(t_0) + U_{cl}.(t - t_0 - \tau)](1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}) \qquad (3.1)$$

On peut comparer chaque courbe de diagramme spatio-temporel à l'équation 3.1, c'est ce que matérialisent les courbes en pointillés sur le graphique 3.2. Z_{cl} est la position de la ligne de contact, U_{cl} sa vitesse. La partie de l'équation entre crochet correspond à une fonction affine et donne son caractère asymptotique à la courbe. Le second facteur exprime sa relaxation exponentielle avec un taux de relaxation τ. En dessous de la transition, U_{cl} est nulle et on assiste seulement à une relaxation exponentielle.

3.2.2. Angles de contact apparent.

On cherche à caractériser un écoulement qui relève des phénomènes de mouillage dynamique. Une méthode classique consiste à mesurer l'angle de contact apparent, qui est un angle de contact dynamique. Dans notre cas qui consiste à retirer une plaque non-mouillante d'un bain, il s'agit de l'angle de contact de reculée. Plusieurs méthodes existent pour le mesurer.
L'une d'elles a été utilisé dans le cas de gouttes ruisselant sur un plan incliné. Cette méthode suppose les effets visqueux concentrés dans une petite zone proche de la ligne de contact. La forme que prend le liquide dans cette région est alors une forme d'équilibre qui correspond à une calotte sphérique. L'enveloppe du liquide à l'avant et à l'arrière sont comparées indépendamment à des cercles : objet géométriques les plus proches des calottes sphériques. On mesure alors l'angle entre le substrat et l'arc de cercle qui le coupe. Cette méthode fournit une mesure de l'angle apparent à une échelle macroscopique.
Une seconde méthode, utilisée pour la mesure d'angle de contact à l'arrière de gouttes ruisselantes [Rio (2005)], consiste à observer la réfraction d'un rayon-laser par la présence de la ligne de contact. L'angle de contact est ainsi mesuré à une échelle mésoscopique (à une distance de 30 μm de la ligne de contact dans le meilleur des cas). Cette méthode a été écartée pour des raisons optiques : dans notre cas, le rayon traverse deux ménisques et rend la mesure trop incertaine.
La méthode que l'on a choisie suppose que la forme de l'interface est celle d'un ménisque statique. Quand une plaque verticale plongée dans un liquide est au repos, le liquide en contact avec la plaque s'élève pour prendre la forme d'équilibre d'un ménisque. On peut relier la pression de Laplace à la courbure du ménisque pour exprimer sa hauteur en fonction de l'angle de contact et la longueur capillaire :

$$Z_{cl} = l_c\sqrt{2\left(1 - \sin\theta_{app}\right)} \qquad (3.2)$$

On voit ainsi que la hauteur du ménisque ne peut pas dépasser $l_c\sqrt{2}$. La forme du ménisque statique est l'homologue de la forme de la calotte sphérique dans le cas des gouttes ajustées par des arcs de cercles à ceci près que l'accès à la forme de l'interface n'est pas direct. La première

phase de notre étude consiste à étudier l'angle de contact et la hauteur du ménisque en fonction de la vitesse de tirage ou du nombre capillaire.

Quand on met la plaque en mouvement, la ligne de contact se trouve en reculée par rapport à la plaque, l'angle de contact apparent est alors un angle de contact de reculée inférieur, à l'angle de contact que l'on avait au repos. Par conséquent, tant que la vitesse reste inférieure à la vitesse critique d'entraînement, les valeurs des hauteurs d'équilibre atteintes par le ménisque et données par l'équation 3.2 sont de plus en plus grandes au fur et à mesure que la vitesse de la plaque augmente.

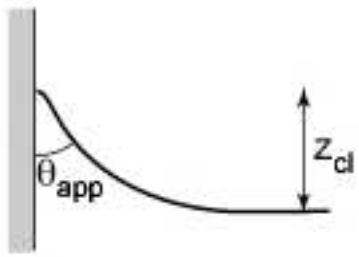


Figure 3.3 : Angle de contact apparent.

Il est possible d'inverser l'équation 3.2. pour obtenir l'angle de contact et l'exprimer ensuite en fonction du nombre capillaire. Le fait que l'on se situe dans un régime de faibles nombres capillaires autorise l'utilisation de cette relation. De ce fait, à l'échelle du ménisque, si les angles de contact sont assez grands (de l'ordre du radian, ou une fraction de radian), les contraintes dues à la viscosité restent petites devant la pression capillaire. La forme du ménisque reste alors très proche de celle du ménisque statique, fait confirmé par Sedev et Petrov pour un cylindre sortant d'un liquide [Sedev & Petrov (1991)]. On peut donc définir un angle dynamique effectif à partir de la hauteur du ménisque en continuant à utiliser une définition qui n'est strictement valide que dans le cas statique.

A partir de la transition, il y a entraînement d'un film liquide et les solutions de ménisque stationnaire cessent d'exister. En effet, la ligne de contact continue à monter progressivement. Il n'est alors plus possible de calculer un angle de contact apparent d'après la formule 3.2 du ménisque statique.
On présente donc les valeurs de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire jusqu'à Ca* auquel la transition apparaît. Les travaux d'Eggers sur les problèmes de démouillage [Eggers, 2004] prédisent un angle de contact tendant à s'annuler au moment de la transition. Reportons donc dans la figure 3.4, la valeur de cet angle apparent ainsi que la hauteur du ménisque en fonction du nombre capillaire :

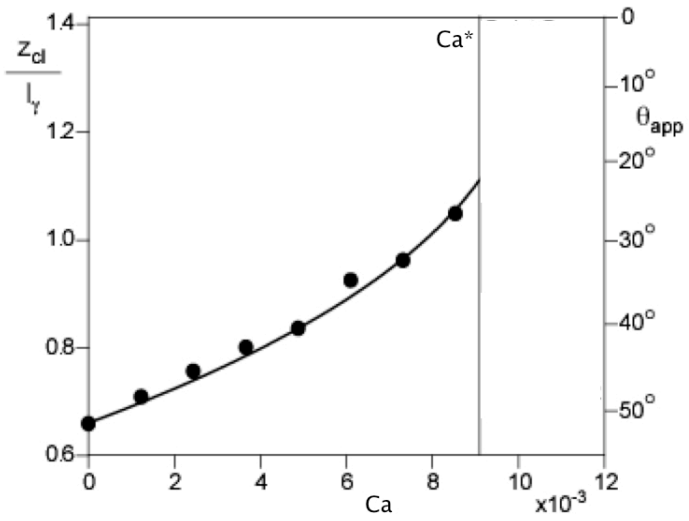


Figure 3.4 :Hauteur du ménisque adimensionnée par la longueur capillaire et angle de contact apparent en fonction de Ca.

On observe sur le graphique une augmentation progressive de la hauteur du ménisque et par conséquent une diminution de l'angle de contact apparent jusqu'à un angle minimal, non nul, d'environ 25°. On remarque que la courbe n'affiche aucun signe d'une transition : ni angle de contact nul, ni singularité.

On s'intéresse maintenant à la vitesse de dérive U_{cl} de la ligne de contact telle qu'elle est définie par l'équation 3.1. On s'attend à ce que U_{cl} soit nul en dessous de la transition d'entraînement et supérieure à zéro au dessus de la transition.

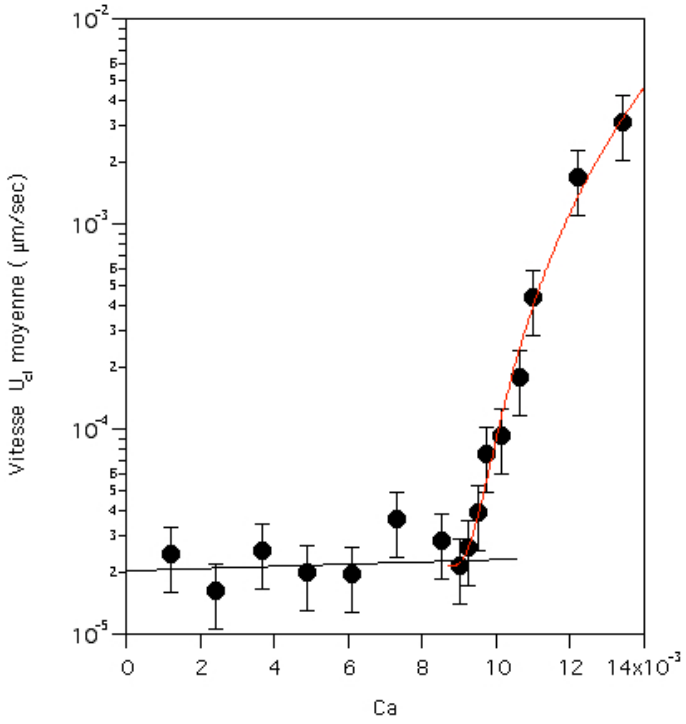


Figure 3.5 : Vitesse moyenne de la ligne de contact U_{cl} en fonction de Ca.

L'expérience, figure 3.5, montre qu'U_{cl} est très petit, mais pas strictement nul à Ca<Ca*. Cette dérive résiduelle, observée sur des temps de plusieurs minutes, n'est pas encore clairement expliquée.
L'observation essentielle est que U_{cl} augmente brutalement à Ca*. On peut ajuster les points expérimentaux par une parabole de la forme :

$$U_{cl} \sim (Ca - Ca^*)^2 \qquad (3.3)$$

Cette représentation logarithmique confirme l'apparition de la transition d'entraînement pour une valeur du nombre capillaire Ca* proche de 9.10^{-3}.
On peut déjà remarquer une différence entre les valeurs du nombre capillaire Ca* et de celui prédit par le modèle d'Eggers Ca_c, proche de 11.10^{-3}.

3.3. Autres transitions.

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus par Rio [Rio *et al* (2005)]. Une partie de ses travaux consistaient à faire ruisseler des gouttes d'huile silicone sur des surfaces identiques aux nôtres et à mesurer leurs angles de contact d'avancée et de reculée. Quand l'inclinaison du plan augmente, la vitesse de descente de la goutte aussi et l'arrière de celle-ci passe d'une forme arrondie à une forme ovale (b), un coin (c), puis une pointe (d) qui finit par perler :

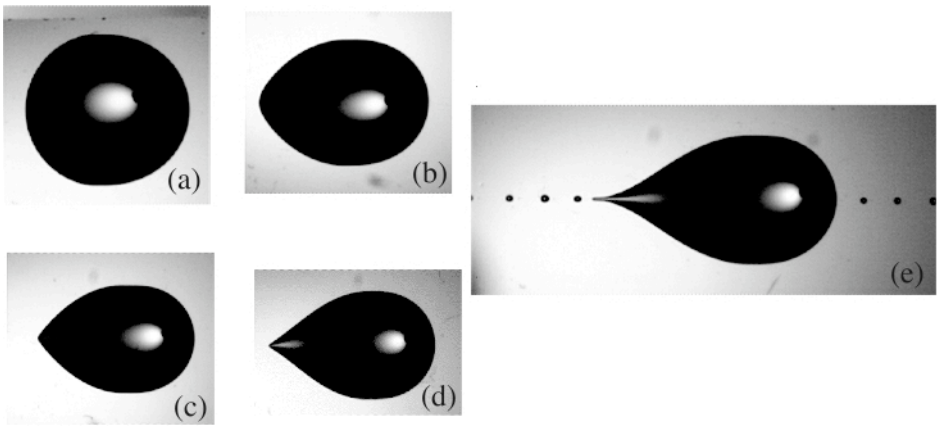


Figure 3.6 : Evolution de la forme d'une goutte ruisselant sur un plan incliné à différentes vitesses. Une singularité en coin apparaît qui finit par perler. Clichés : Le Grand (2006).

L'angle de contact θ_{app} a pu être mesuré jusqu'à la transition de mouillage : jusqu'à ce que la goutte se mette à perler.

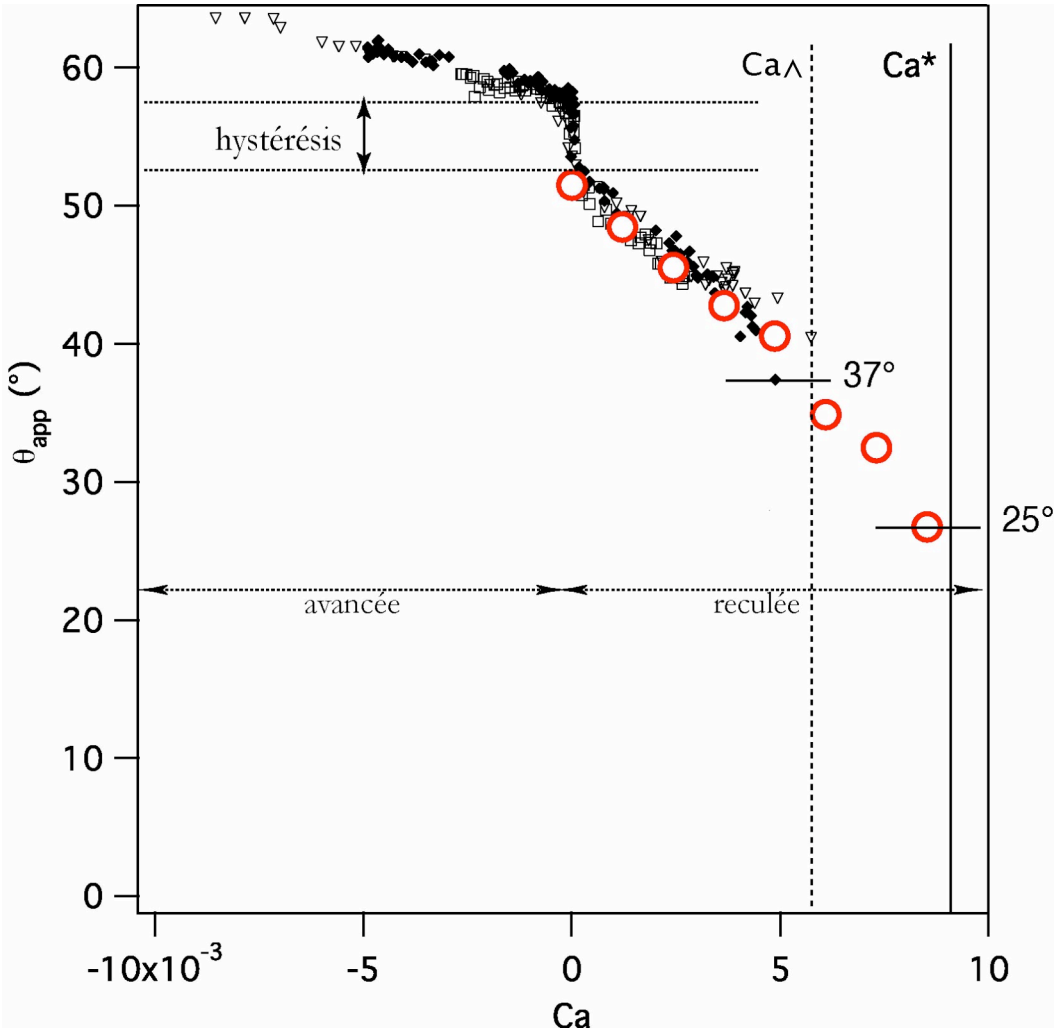


Figure 3.7 : Courbe représentant en noir les angles apparents d'avancée et de reculée d'une goutte d'huile silicone sur une surface fluorée inclinée, avec matérialisation en pointillés de la transition en coin. Les cercles représentent un échantillon de nos données.

On peut noter sur le graphique plusieurs points communs avec nos résultats. L'angle de contact à l'arrière de la goutte diminue quand le nombre capillaire augmente. D'autre part, l'angle de contact ne s'annule pas quand la transition est atteinte. Dans ce système, la transition de mouillage a été observée pour un nombre capillaire Ca^ légèrement supérieur à 0.005, valeur qui diffère de celle que l'on a mesuré pour le système de la plaque : Ca*. L'angle de contact minimum atteint par θ_r est de 40° quand celui mesuré pour le système de Landau-Levich plaque descend en dessous des 30°.

La transition de la goutte en coin est très proche de celle observée par Blake en 1979. Le système étudié est celui de Landau et Levich. Au delà d'une certaine vitesse de sortie de la plaque la ligne de contact se déforme pour se mettre en coin puis émet des gouttelettes quand la vitesse augment encore [Blake & Ruschak (1979)] :

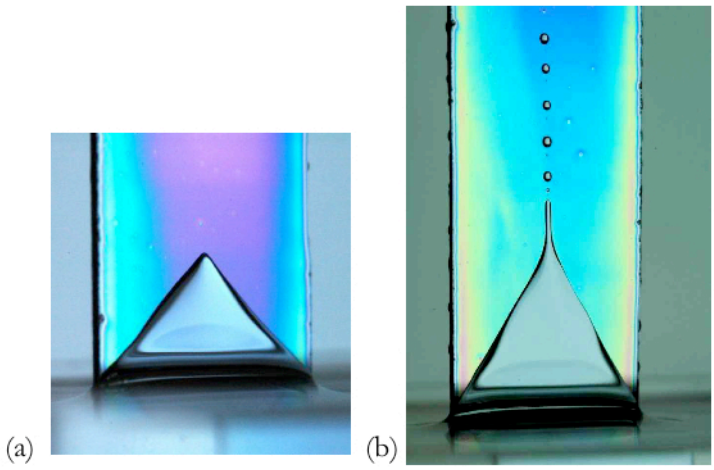


Figure 3.8 : Tirage d'une plaque hors d'un bain à la manière de Blake et Ruschak. A grande vitesse la ligne de contact forme une pointe qui se met à perler si la vitesse augmente encore.

Pour Blake, la pointe que forme la ligne de contact est un moyen pour le front liquide de retarder la transition de mouillage en diminuant la vitesse réelle de la ligne de contact d'un facteur égal au sinus de l'angle. L'angle de contact de reculée tendait à s'annuler quand la vitesse maximale de démouillage était atteinte.
Sedev et Petrov, [Sedev & Petrov, 1991] ont effectué une expérience où un mélange d'eau et de glycérol s'écoulait sur une surface siliconée. Ils ont observé la transition pour un nombre capillaire de 0,094 qui correspond à une vitesse d'environ 1,5 cm/s et un angle de contact de reculée variant entre 70° et 86°. Leur Ca* est bien plus grand que le nôtre, ceci étant sans doute dû à une mouillabilité plus faible que celle de notre système : leur angle de contact de reculée avoisine les 80° au lieu d'environ 55° pour notre système (mesuré sur une goutte quasi-statique).
Une autre équipe, Maleki et Reyssat [Maleki *et al*, 2007], ont observé dans un système analogue au nôtre : huile silicone et cylindre à la surface fluorée, une transition d'entraînement ayant lieu pour un nombre capillaire d'environ 4.10^{-3}.
Tous ces systèmes décrivent des systèmes très voisins les uns des autres, pour lesquels l'angle de contact diminue avec l'augmentation de la vitesse. Les géométries sont identiques à chaque fois : une ligne de contact en reculée sur un substrat. La transition de mouillage dynamique a été observée à chaque fois mais jamais pour les mêmes nombres capillaires.

3.4. Comparaison avec les modèles.

Il est possible de traiter le problème du mouillage dynamique d'un point de vue énergétique comme l'a fait De Gennes [de Gennes (1986), de Gennes *et al* (1990)]. Dans son modèle, la dissipation due aux forces visqueuses est équilibrée avec le travail des forces capillaires. Pour résoudre le problème de la divergence des contraintes visqueuses, le calcul est effectué entre deux longueurs de coupure microscopique et macroscopique. Le travail élémentaire dû à un écart entre l'angle d'équilibre θ_e et l'angle dynamique θ pendant un laps de temps dt, s'exprime :

$$dW_\gamma = \gamma(\cos\theta_e - \cos\theta)Udt \qquad (3.4)$$

Le travail des contraintes visqueuses 3ηU/h donne :

$$dW_\eta = \int \frac{3\eta U^2}{h} dtdx \qquad (3.5)$$

L'intégration se fait entre les deux longueurs de coupure l microscopique et L macroscopique et repose sur l'hypothèse que la pente du coin est constante et égale à l'angle dynamique θ :

$$dW_\eta = 3\eta \frac{U^2}{\tan\theta} \ln\left(\frac{L}{l}\right) dt \qquad (3.6)$$

Le bilan d'énergie entre le travail des forces visqueuses et le travail des forces capillaires à la ligne de contact quand celle-ci avance d'une longueur Udt s'écrit :

$$\tan\theta(\cos\theta_e - \cos\theta) = \frac{3\eta U}{\gamma} \ln\frac{L}{l} \qquad (3.7)$$

où θ est dans notre cas égal à l'angle de reculée θ_r. En faisant l'approximation des petits angles, on obtient le modèle de de Gennes pour l'angle de reculée :

$$\theta_r(\theta_r^2 - \theta_e^2) = -6Ca \ln\frac{L}{l} \qquad (3.8)$$

et en avancée :

$$\theta_a(\theta_a^2 - \theta_e^2) = 6Ca \ln\frac{L}{l} \qquad (3.9)$$

Les prédictions de ce modèle sont représentées sur la figure 3.9 :

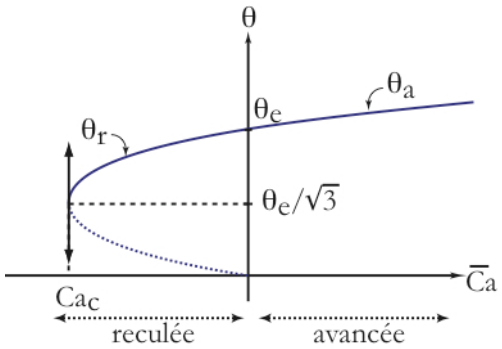


Figure 3.9 : Evolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire d'après le modèle de De Gennes. La branche de la courbe en pointillés est instable.

Ce modèle prévoit une transition : au dessus d'un certain nombre capillaire de reculée, il n'y a plus de solution de reculée. On remarque sur ce modèle, que l'angle de reculée ne s'annule pas quand le nombre capillaire atteint sa valeur critique de transition, ce qui va dans le sens de nos observations. Dans ce modèle, l' angle critique est égal à $\theta_e/\sqrt{3}$. Pour cet angle de reculée, Ca_c vaut :

$$Ca_c = \frac{\theta_c\left(\theta_c^{\,2} - \theta_e^{\,2}\right)}{6\ln\frac{L}{l}} \qquad (3.10)$$

Avec un angle de 40°, Ca_c est d'environ 3.10^{-3}. Pour ce nombre capillaire, la courbe présente une asymptote verticale que rien ne semble annoncer dans l'allure de notre courbe expérimentale.

Considérons maintenant le modèle de Cox-Voïnov [Cox, (1986), Voinov (1976)]. Ce modèle fait intervenir une interface de pente variable et donne une expression du passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Elle nécessite une condition aux limites imposant la pente de l'interface à une échelle microscopique. Celle-ci est fixée à la valeur de l'angle de contact d'équilibre θ_e que l'on retrouve à Ca=0. Il néglige la gravité dans l'équation de Stokes et arrive à :

$$\frac{3Ca}{h^2} = \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \qquad (3.11)$$

La résolution de cette équation amène à chercher des comportements asymptotiques de la forme $x(\ln x)^{\beta}$. Pour x suffisamment grand cette fonction est solution si β=1/3. Dans l'approximation des petits angles, on obtient :

$$\theta^3 - \theta_e^{\,3} = 9Ca\ln\frac{L}{l} \qquad (3.12)$$

θ est l'angle dynamique macroscopique observé à une l'échelle L, θ_e est l'angle à l'équilibre imposé comme condition aux limites au niveau microscopique. On peut alors tracer les prédictions de ce modèle :

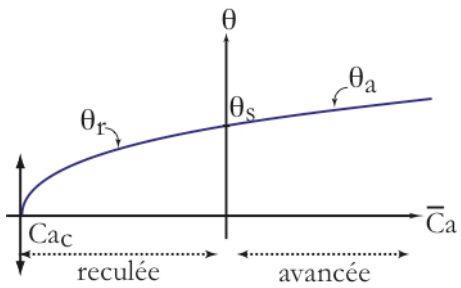


Figure 3.10 : Evolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire d'après le modèle de Cox.

Ce modèle prévoit lui aussi une transition au delà de laquelle il n'y a plus d'angle de reculée. Par contre, l'angle de contact s'annule à la transition ce qui implique pour le nombre capillaire d'atteindre la valeur critique :

$$Ca_c = -\frac{\theta_e^{\,3}}{9\ln\frac{L}{l}} \qquad (3.13)$$

Si on estime L comme étant de l'ordre de la longueur capillaire, donc du millimètre et l de taille moléculaire donc de l'ordre du nanomètre, on a pour un angle d'équilibre d'environ 40° :

$$Ca_c = -3,3.10^{-3} \qquad (3.14)$$

Ce modèle, en plus de présenter un angle de reculée nul à la transition, affiche une asymptote verticale, ce qui ne semble pas être le cas de notre transition. Ce modèle représente une solution asymptotique qui ne s'applique pas strictement au cas du démouillage. Cependant, Eggers [Eggers (2004-a), Eggers (2004-b)] a montré que les propriétés de ce modèle : pente infinie et angle nul, restent vraies. Ce modèle prend en compte l'angle apparent à partir du ménisque statique.
Le modèle ci-dessus est la forme limite d'un calcul de Cox [Cox (1986)] valide pour toute valeur de l'angle et qui a pour forme :

$$g(\theta_d) - g(\theta_e) = Ca\ln\frac{L}{l} \qquad (3.15)$$

où $g(\theta)$ est une fonction qui se ramène à θ^3 dans la limite des petits angles.

La transition annoncée par ces deux modèles est souvent assimilée à une transition de mouillage : lorsqu'une ligne de contact recule à une trop grande vitesse, le substrat entraîne un film liquide. Dans le cas des gouttes ruisselant sur plan incliné, cela se traduit par l'apparition d'une singularité en coin à l'arrière. Dans le cas observé par Blake cela correspond aussi à une mise en coin de la ligne de contact, avec émission de gouttelettes pour de grandes vitesses.

Il est à noter que ni Le Grand ni nous, n'avons observé de transition telle qu'elle est décrite par De Gennes ou Cox et Voïnov. La transition que l'on observe ne semble pas être critique dans le sens où elle ne comporte pas d'asymptote verticale ni d'angle de contact nul. Elle paraît aller à l'encontre de tous les modèles. Il faut noter que ces modèles ne sont pas complets : les effets de la gravité sont négligés et le modèle de De Gennes ne tient pas compte de la variation logarithmique de l'interface lorsqu'on s'approche de la ligne de contact.
On peut se pencher sur le modèle d'Eggers qui est un modèle hydrodynamique multi-échelles. Celui-ci fait un raccordement entre les phénomènes à grande échelle et ceux qui apparaissent aux petites échelles. Il raccorde donc la zone du bain statique où dominent les effets de la capillarité et de la gravité avec la zone de pente logarithmique où dominent les effets de la viscosité et de la

capillarité. En utilisant la définition de la hauteur du ménisque statique, ce modèle plus exact prévoit lui aussi une pente infinie et un angle apparent nul.
Se pose le problème de l'échelle que l'on considère pour la mesure de l'angle de contact. Doit-on prendre un angle de contact microscopique ou macroscopique ? A quelle distance de la ligne de contact doit on s'arrêter pour le calcul des modèles ?
Nous allons dans la partie qui suit, aller un peu plus loin dans l'exploration de la relaxation de la ligne de contact. L'étude de sa relation de dispersion nous en apprendra un peu plus sur la nature de la transition. Pour cela la ligne de contact sera déformée périodiquement par le passage de défauts chimique, et la relaxation de cette déformation dynamique nous permettra d'étudier la dynamique de la ligne de contact.

Bibliographie du Chapitre III

Blake T. D., Ruschak K. J., 1979, "A maximum speed of wetting". *Nature* **282**: 489-91.

Cox R.G., 1986, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1 : Viscous flows, *J. Fluid Mech.*, **168**, p. 169-194

EGGERS J., 2004, Hydrodynamic theory of forced dewetting, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, p. 094502.

EGGERS J., 2004, Towards a description of contact line motion at higher capillary numbers, *Phys. Fluids*, **16**, p. 3491-3494.

de Gennes P.-G ., 1986, Deposition of Langmuir-Blodget layers, *Colloid Polymer Sci.*, **264**, p. 463-465

de Gennes P.-G., HUA X. & Levinson P., 1990, Dynamics of wetting : local contact angles, *J. Fluid Mech.*, **212**, p. 55-63

Le Grand N., Daerr A. & Limat L., 2005, Shape and motion of drops sliding down an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, **541**, p. 293-315

Maleki M., Reyssat E., Quéré D. & Golestanian R., 2007, On the Landau-Levich Transition, soumis à *Langmuir*.

Podgorski T., Flesselles J.-M. & Limat L., 2001, Corners, cusps and pearls in running drops, *Phys. Rev., Lett.*, **87**, p. 036102-036105

Rio E., 2005, Gouttes, flaques et arches sèches : des lignes de contact en présence d'un écoulement, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 244 pages.

Rio E., Daerr A., Andreotti B. & Limat L., 2005, Boundary conditions in the vincinity of a dynamic contact line : experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, p. 0245031-4

Sedev R. V. & Petrov J. G., 1991, The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment, *Colloids Surf.* **53**, 147.

Voïnov O.V., 1976, Hydrodynamics of wetting, *Fluid Dyn.*, **11**, p. 714-721

4. Relation de dispersion de la ligne de contact.

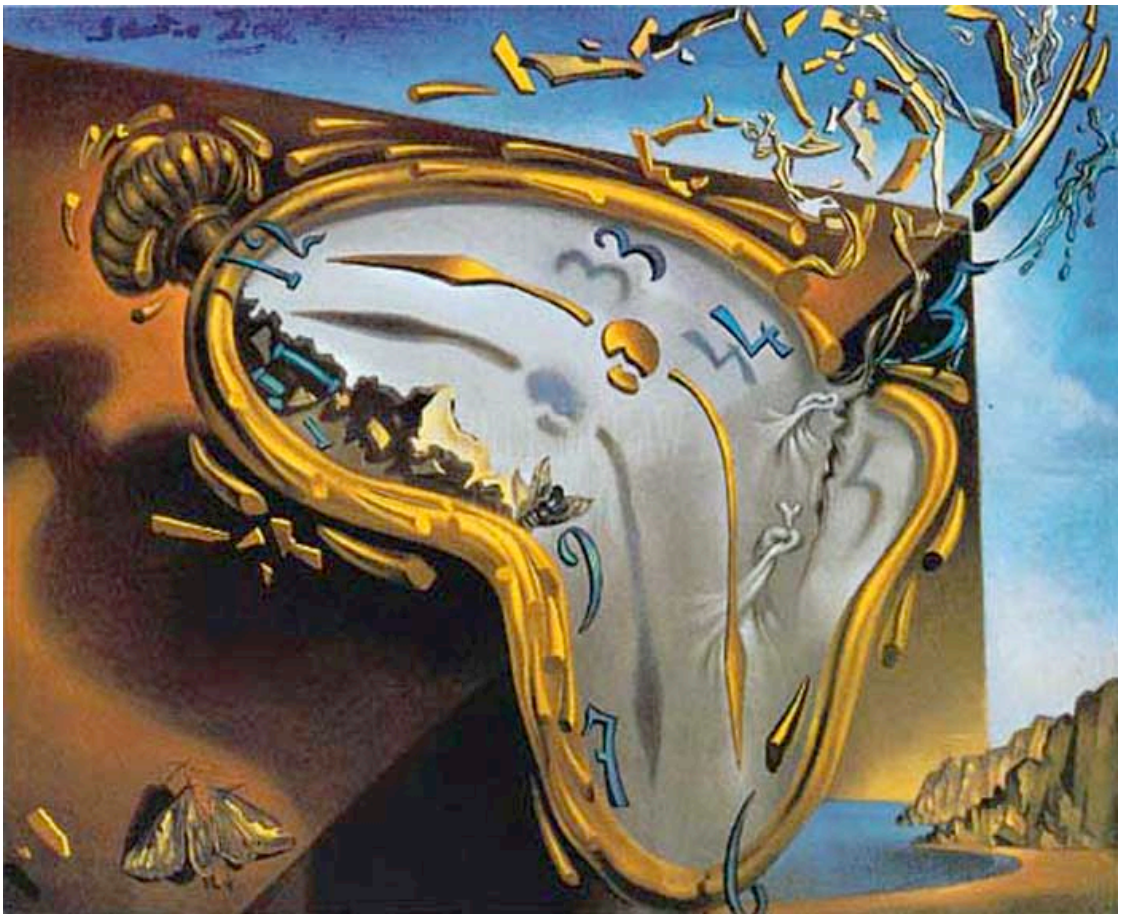


Figure 4.1 : " *Si personne ne me le demande, je le sais*" (Saint Augustin, vers 400 , Les Confessions). Tableau de S. Dali : Montre molle au moment de la première explosion, 1954.

Ce chapitre porte sur la mesure des taux de relaxation de la ligne de contact lorsque celle-ci subit une perturbation périodique. La relation de dispersion a déjà été mesurée sur une ligne de contact statique par Veyssié et Ondarçuhu [Ondarçuhu *et al* (1991)]. Leurs observations vont dans le sens de la description de l'élasticité de la ligne de contact faite par Joanny et de Gennes [Joanny (1984)]. Ici, nous allons nous intéresser à la relaxation d'une ligne en reculée. Trois types de perturbations sont effectuées : une déformation très localisée, une déformation périodique et une perturbation de l'ensemble de la ligne de contact.

4.1. Relation de dispersion

Le chapitre précédent a permis d'étudier l'évolution de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire. On a pu voir que contrairement aux prédictions de Cox, Voïnov, l'angle de contact ne semblait pas tendre vers zéro, ou présenter de tangente verticale quand on approchait de la transition. Par conséquent, la transition reste de nature inconnue. Dans la majorité des modèles, la transition est critique et les expériences qui suivent auront pour but de le vérifier.

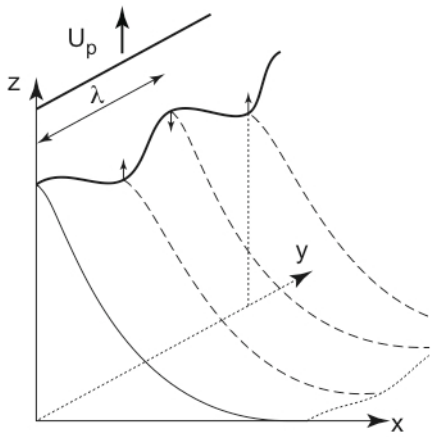


Figure 4.2 : Schéma représentant la déformation périodique du ménisque permettant d'étudier la relation de dispersion de la ligne de contact et le caractère critique de la transition.

L'étude de Raphaël et Golestanian est basée sur la description "élastique " introduite par Joanny et de Gennes [Joanny *et al* (1984)] : pour une ligne de contact quasi-statique, une petite perturbation de nombre d'onde $q = 1/\lambda$ introduit dans la direction orthogonale à la perturbation, une déformation de la surface libre sur une distance $1/q$ et la ligne de contact emmagasine une énergie élasto-capillaire proportionnelle à $|q|$. Raphaël et Golestanian prédisent une décroissance exponentielle des fluctuations de la ligne de contact avec un taux de relaxation σ donné par :

$$\sigma = |q| \frac{\gamma}{\eta} f(Ca) \qquad (4.1)$$

où f(Ca) est une fonction du nombre capillaire qui dépend fortement de la relation θ(Ca). Cette fonction s'annule à la transition de mouillage dynamique et implique une divergence des temps de relaxation égaux à $1/\sigma$.
Dans le cas statique et pour une perturbation périodique, Ondarçuhu et Veyssié, [Ondarçuhu *et al* (1991)], ont mis en évidence expérimentalement cette relation linéaire entre σ et $|q|$ pour une ligne de contact statique. Dans la limite des grandes longueurs d'onde ($|q|^{-1}$ grand devant la longueur capillaire), Nikolayev et Beyssens [Nikolayev *et al* (2003)] prévoient une dépendance du taux de relaxation non plus en $|q|$ mais en $1/l_\gamma$.

4.1.1. Réponse à une perturbation localisée.

N'importe quelle condition initiale localisée dans l'espace est censée relaxer rapidement vers une solution auto-similaire. A l'instant initial, on peut donc supposer que la déformation de la ligne de contact peut être décrite par une lorentzienne d'épaisseur w_0 et d'aire A :

$$h(x,0) = \frac{A}{\pi w_0} \frac{1}{1 + x^2 / {w_0}^2} \qquad (4.2)$$

avec un pic d'amplitude $A/\pi w_0$. Elle a pour transformée de Fourier :

$$\hat{h}_q(t=0) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} e^{-|q|w_0} \qquad (4.3)$$

Après un temps *t* de relaxation cette transformée de Fourier devient :

$$\hat{h}_q(t) = \frac{\pi A}{w_0} e^{-|q|w_0 - \sigma_q t} \qquad (4.4)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$\hat{h}_q(t) = \frac{\pi A}{w_0} e^{-|q|(w_0 + \sigma^* \frac{\gamma}{\eta} t)} \qquad (4.5)$$

où $\sigma^* = \dfrac{\sigma(q)}{|q|\gamma/\eta} = f(Ca)$.
L'équation 4.5 est la transformée de Fourier d'une lorentzienne qui a pour équation :

$$h(x,t) = \frac{A w_0}{w(t)} \frac{1}{w(t)^2 + x^2} \qquad (4.6)$$

où $w(t) = w_0 + \sigma^*(\gamma/\eta)t$. On attend donc que la réponse à une perturbation localisée soit une lorentzienne de largeur augmentant linéairement avec le temps.

Expérimentalement, il est difficile de créer une déformation de la ligne de contact proche d'une lorentzienne. Une déformation très localisée de la ligne de contact a cependant été créée en déformant celle-ci par le passage d'un défaut chimique solidaire de la plaque en mouvement. L'accrochage de la ligne de contact par le défaut produit une déformation comparable à une lorentzienne. La photo ci-dessous montre l'évolution temporelle de la déformation produite :

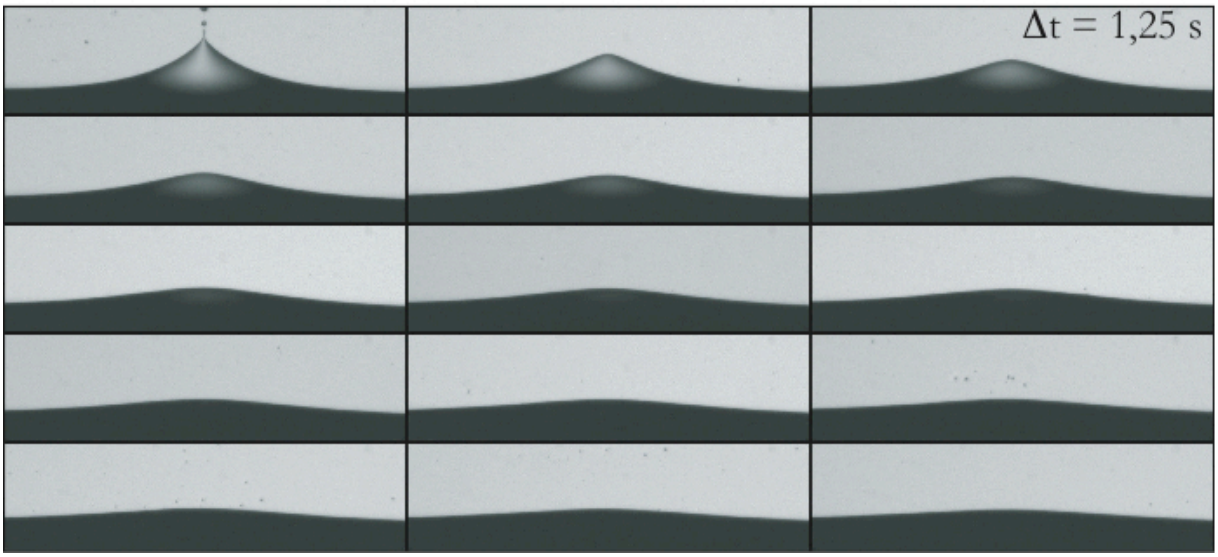


Figure 4.3 : Evolution temporelle d'une déformation localisée de la ligne de contact, pour l'huile silicone 47V1000 et une vitesse de plaque de 140 μm/s : Ca = 7.10^{-3}. Les photos se visualisent de gauche à droite et sont toutes larges de 2,5 mm.

L'évolution temporelle de cette déformation est visible après traitement des images et superposition des profils sur la figure 4.4 :

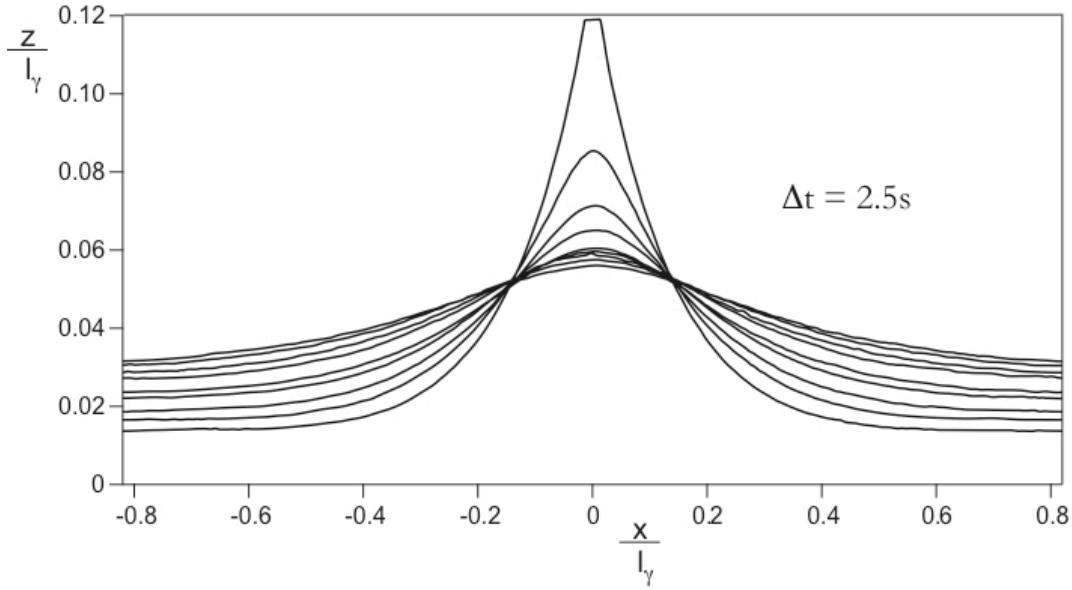


Figure 4.4 : Evolution temporelle de la déformation de la ligne de contact pour un nombre capillaire Ca = 7.10^{-3}, en coordonnées normalisées par la longueur capillaire

Juste après le décrochage de la ligne de contact du défaut, la déformation est trop piquée pour être correctement ajustée par une courbe lorentzienne. Il faut attendre quelques secondes que les modes de grand vecteur d'onde soient amortis pour que la déformation puisse être ajustée très précisément par une lorentzienne. La figure 4.5 montre et compare les résidus d'ajustement de la déformation par une courbe lorentzienne et par une courbe gaussienne :

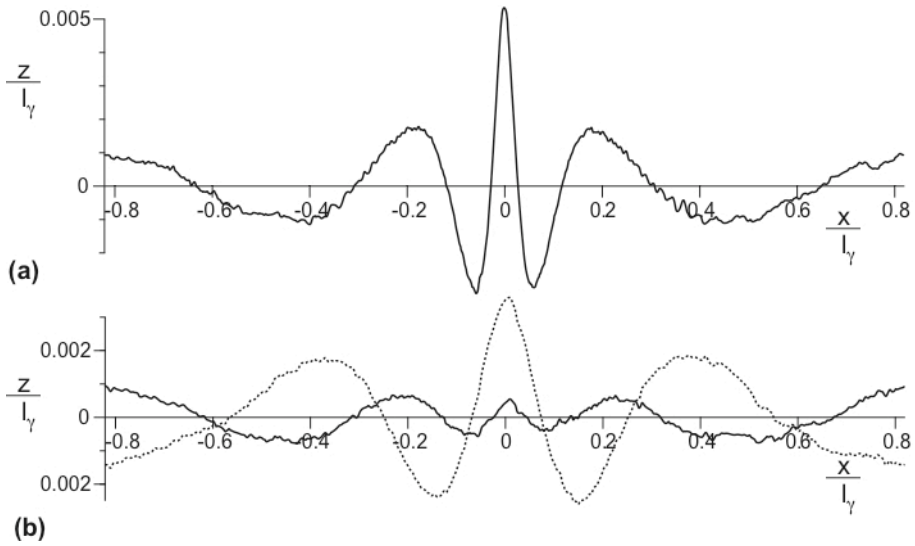


Figure 4.5 : (a) Résidus d'un ajustement par une courbe lorentzienne au temps t=0.625 s, (b) résidus d'ajustement par une courbe lorentzienne (ligne continue) et par une courbe gaussienne (pointillés)

Plusieurs éléments confirment le comportement lorentzien de la déformation. Premièrement, on peut effectuer une renormalisation de toutes les courbes de la figure 4.4. On associe alors à chaque profil expérimental z(x,t) la fonction : f[x/w(t)] = zw(t)/A(t), où w(t) est la largeur de la déformation et A(t) son amplitude. On peut alors constater sur le graphique 4.6 une bonne superposition (sauf au début) des profils expérimentaux remis à l'échelle :

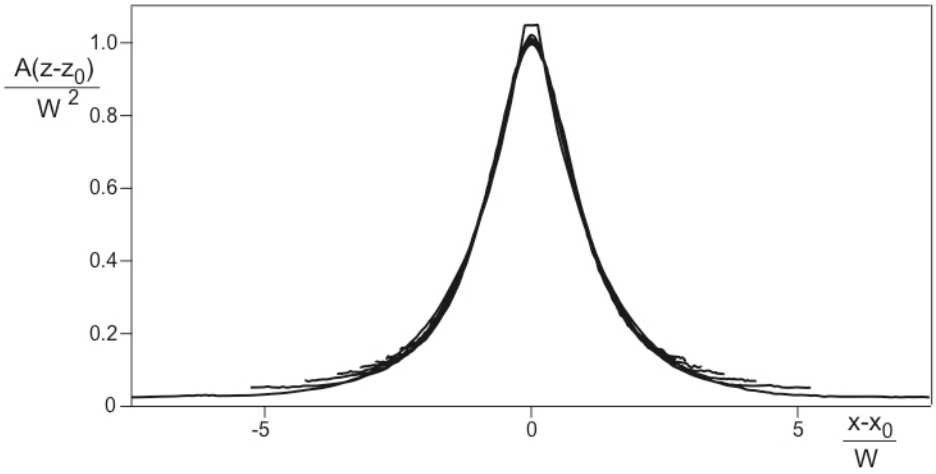


Figure 4.6 : Renormalisation des profils expérimentaux, soulignant le caractère lorentzien des déformations de la ligne de contact par défaut unique.

Le graphique 4.6 montre que la forme des courbes renormalisées est indépendante du temps. Cette superposition des profils n'est pas valide dès le début : aux premiers instants de la relaxation, la ligne de contact est trop piquée et ne correspond pas immédiatement à une courbe lorentzienne.
L'évolution temporelle de la largeur et de l'aire de la déformation sont tracées sur la figure 4.7 :

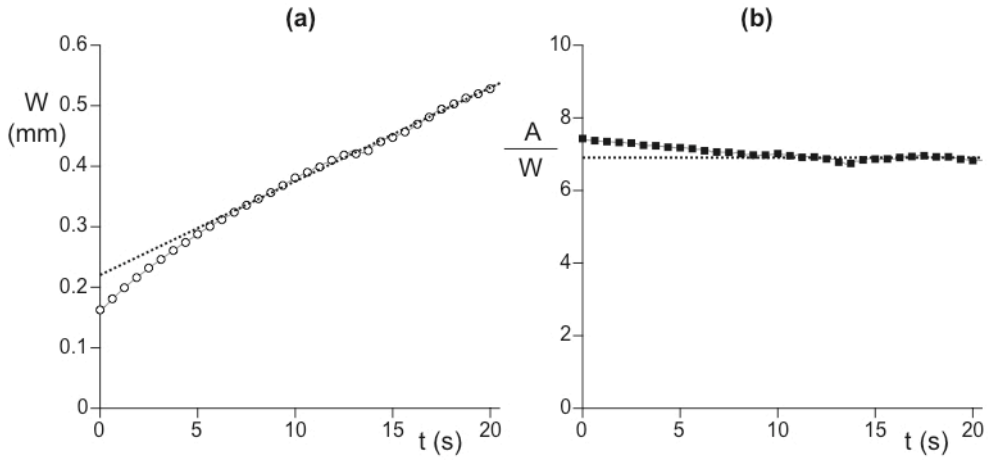


Figure 4.7 : (a) Largeur de la déformation et (b) aire de la déformation en fonction du temps.

On observe un croissance linéaire de la largeur des déformations en fonction du temps. La figure 4.7b montre que l'aire sous la courbe est constante, illustrant la conservation du volume de liquide dans la déformation de la ligne de contact.
Le début des courbes n'est pas linéaire, les profils de la ligne de contact ne correspondant pas encore à des courbes lorentziennes. Cette expérience qui consiste à déformer la ligne de contact avec un défaut unique confirme le fait qu'une ligne de contact possède une élasticité similaire à celle d'une ligne de contact statique.

4.1.2. Déformations périodiques.

La déformation de la ligne de contact par un alignement de défauts périodiques permet d'obtenir des informations plus directes sur la relation de dispersion $\sigma(q)$ et sa dépendance vis-à-vis de la vitesse de la ligne de contact.
Pour cette expérience comme pour la précédente, la plaque est positionnée de façon à ce que les défauts se trouvent quelques millimètres en dessous de la surface du bain d'huile 47V5000 au moment où la plaque est mise en mouvement. Une fois celle-ci en mouvement, les défauts traversent le ménisque et accrochent la ligne de contact du fait de leur de tension de surface différente ou de leur relief. Les défauts continuent leur course, la ligne de contact s'en détache et commence à relaxer.
Plusieurs types d'expériences ont là aussi été réalisés pour différentes longueurs d'onde. Il y a les expériences avec défauts chimiques : pour $\lambda = 400\ \mu m$ sur plaque de verre et $\lambda = 600\ \mu m$ sur plaque de silicium. Il y a aussi une expérience avec les défauts de résine pour $\lambda = 600\ \mu m$. La

longueur d'onde des défauts étant plus petite que la longueur capillaire, les effets gravitaires sont moins importants que les effets capillaires.
On a représenté sur la planche ci-dessous l'évolution temporelle de la déformation de la ligne de contact pour l'expérience menée sur la plaque de verre et les défauts à l'encre espacés de 400 microns. Les photos sont regroupées sur trois colonnes qui correspondent à trois vitesses de tirage différentes : 5 μm/s (bien en dessous de la transition), 35 μm/s (à la transition) et 45 μm/s (au dessus de la transition). Par la suite, les illustrations se rapporteront toujours à ces trois situations par rapport à la transition, sachant que les autres vitesses ont elles aussi été explorées.

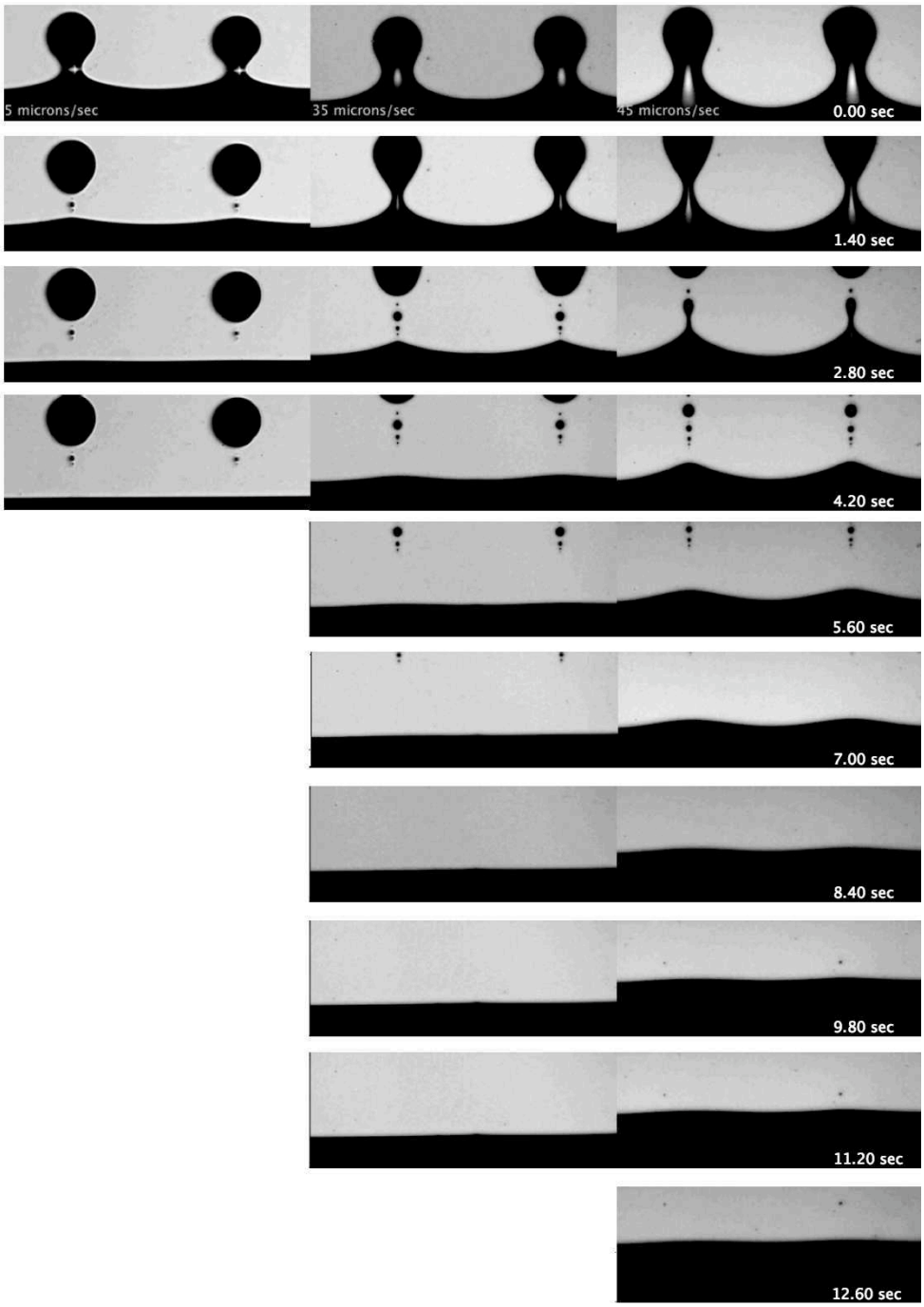


Figure 4.8 : Evolution temporelle des déformations de la ligne de contact à Ca = 0,14 Ca*, Ca = Ca* et Ca = 1,25 Ca*, pour des défauts espacés de 400 μm.

La figure 4.8 montre la déformation de la ligne de contact au moment du passage des défauts. La phase de l'arrivée des défauts sur la ligne de contact n'est pas représentée ici. Seul le décrochage de la ligne de contact est visible sur la figure. La ligne de contact n'est pas seulement déformée, elle est aussi entraînée en s'accrochant à la ligne de défauts, subissant plus fortement les effets visqueux que les effets capillaires. En dessous du seuil d'entraînement, la succession des événements lors du tirage de la plaque est la suivante : (i) la plaque se met en mouvement et le ménisque atteint une hauteur d'équilibre, (ii) les défauts approchent de la ligne de contact, il y a entraînement momentané de celle-ci, (iii) la ligne se déforme sous l'effet conjugué des forces capillaires qui tirent la ligne vers le bas et les forces visqueuses qui ne sont plus assez fortes pour continuer à entraîner le film, (iv) les défauts se sont détachés de la ligne et celle-ci relaxe sous l'effet des forces capillaires, (v) la ligne de contact retourne à une position d'équilibre stationnaire. Au delà de la transition, la relaxation de la ligne de contact est identique, à ceci près qu'elle est plus longue et que le ménisque continue à être entraîné après la relaxation.
La première chose que l'on peut remarquer est la différence qui existe entre les temps de relaxation. Il apparaît clairement que plus la plaque va vite, plus la ligne de contact relaxe lentement : 4,20 secondes à 5 μm/s, 11,20 secondes à 35 μm/s et environ 15 secondes à 45 μm/s. Il est important de constater que le taux de relaxation reste non nul pour cette dernière vitesse. Ce résultat a été observé pour toutes les longueurs d'onde, pour les deux types de supports utilisés, les deux types de défauts et pour toutes les vitesses.
La deuxième chose que l'on peut remarquer sur la planche de photos est le mouvement général de la ligne de contact. Celle-ci a tendance à descendre dans la première colonne : la ligne a été "soulevée" par les défauts puis retombe, la vitesse de la plaque étant trop faible. Dans la deuxième colonne, le ménisque est stabilisé : la plaque sort du bain à une vitesse égale à la vitesse seuil. Enfin dans la dernière colonne, la ligne de contact témoigne clairement d'un entraînement. On a ici un résultat important : Les taux de relaxation ne s'annulent pas même au-delà de la transition.
Ci-après, les diagrammes spatio-temporels pour l'expérience faite avec la plaque de silicium et les défauts chimiques espacés de 600 μm. Encore une fois, seules trois vitesses sont représentées ici. Pour chaque vitesse, deux diagrammes spatio-temporels ont été réalisés : l'un sur une ligne passant par les défauts, le deuxième sur une ligne passant par un creux et qui intercepte donc la ligne de base.

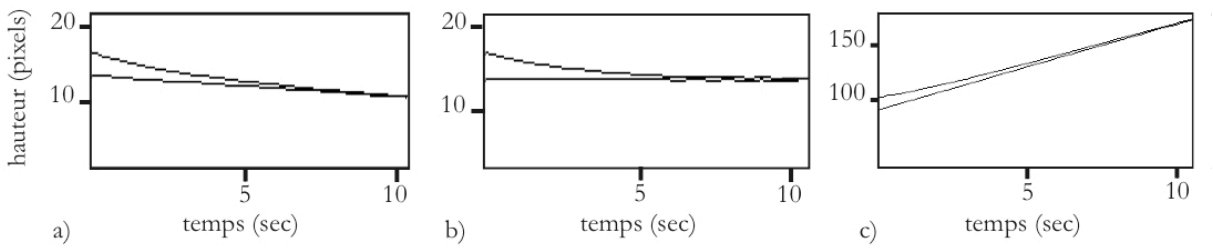


Figure 4.9 : Diagrammes spatio-temporels réalisés au niveau d'un défaut (ligne d'en haut) et d'un "creux" pour des vitesses de plaque de 30, 35, 70 μm/sec (0,86Ca*, Ca*, 2xCa*).

On observe sur le premier diagramme la redescente de la ligne non déformée (ligne du bas) rejointe un peu plus tard par la portion de la ligne de contact précédemment traversée par le défaut. Globalement, c'est toute la ligne de contact qui redescend en même temps qu'elle relaxe.
Sur le deuxième diagramme spatio-temporel la ligne de base ne change pas d'altitude : elle est stabilisée.
Pour un nombre capillaire égal à deux fois le nombre capillaire de la transition Ca*, troisième diagramme, la ligne de contact est totalement entraînée et relaxe tout de même avec un taux de relaxation non nul.
La zone de la ligne de contact qui a subi le passage du défaut est la zone qui se déplace le plus rapidement par rapport à la plaque. On a mesuré pour les trois configurations utilisées les vitesses relatives maximales enregistrées par les lignes de contact au niveau des défauts : toutes ces vitesses ne dépassent pas une vitesse limite d'environ 40µm/s, Ca = $9{,}5.10^{-3}$.
Pour plus de précision, la relaxation de la déformation est analysée avec la fonction dont on rappelle l'équation déjà mentionnée plus haut et plus précise qu'une simple sinusoïde :

$$f(x) = a_0 + \theta x + a_1 \cos(q_0(x-\varphi)) + a_2 \cos(2q_0(x-\varphi)) + a_3 \cos(3q_0(x-\varphi)) \qquad (4.7)$$

Pour une seule longueur d'onde il est possible de remonter au mode fondamental et aux deux premières harmoniques. Le graphique 4.10 montre l'amplitude des déformations en fonction du temps sur une échelle semi-logarithmique :

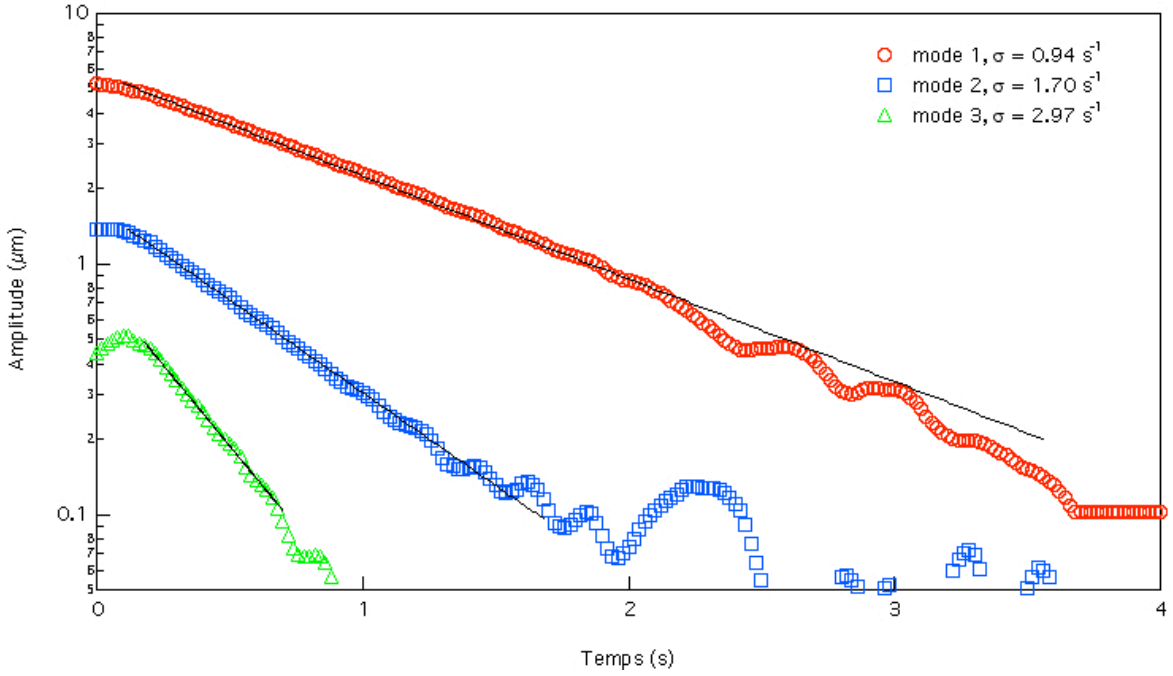


Figure 4.10 : Décroissance de l'amplitude des déformations pour λ = 400 µm (ronds), pour λ = 200 µm (carrés) et pour λ = 133 µm (triangles). Vitesse de la plaque : 25 µm/s.

Pour cette vitesse de tirage et les autres, l'amplitude des trois modes relaxe exponentiellement sur au moins une décade, ce qui permet une mesure précise de σ(q). Le taux de relaxation est proportionnel au nombre d'onde : les modes 2 (nombre d'onde : $2q_0$) décroissent deux fois plus

vite que les mode 1 (nombre d'onde : q_0) et les modes 3 décroissent trois fois plus rapidement que les modes 1. Les autres expériences ont pu montrer elles aussi que les taux de décroissances étaient proportionnels au nombre d'onde

4.1.3. Perturbation globale de la ligne de contact.

Les expériences avec défauts ont été réalisées pour des espacements plus petits que la longueur capillaire : dans la limite où $ql_\gamma > 1$. On peut aussi explorer le domaine où les nombres d'onde tendent vers zéro en étudiant la réponse du ménisque à une perturbation globale. La plaque est tirée hors du bain à vitesse constante et la simple relaxation de la hauteur du ménisque vers une position stable est étudiée. Par la suite on appellera mode 0 ce mode de perturbation globale.
On représente sur le graphique 4.11 l'amplitude de la déformation en fonction du temps :

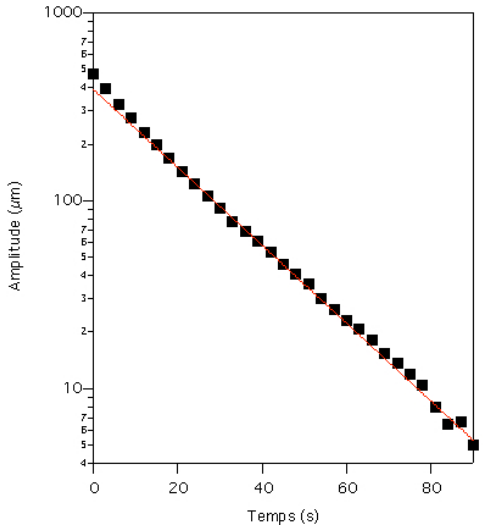


Figure 4.11 : Amplitude de la ligne de contact perturbée pour le cas où q tend vers zéro.

Le ménisque globalement perturbé relaxe lui aussi exponentiellement et avec un taux de relaxation lui aussi non nul

4.1.4. Relation de dispersion.

On s'intéresse maintenant aux taux de relaxation adimensionné σ^* pour les défauts périodiques:

$$\sigma^* = \sigma \frac{\eta}{\gamma q} \qquad (4.8)$$

ou pour le cas où $\lambda \to \infty$:

$$\sigma^* = \sigma_0 \frac{\eta l_\gamma}{\gamma} \qquad (4.9)$$

On voit apparaître dans ces taux de relaxation la vitesse caractéristique η/γ. On trace maintenant la courbe des taux de relaxation en fonction des nombres d'onde renormalisés par la longueur capillaire :

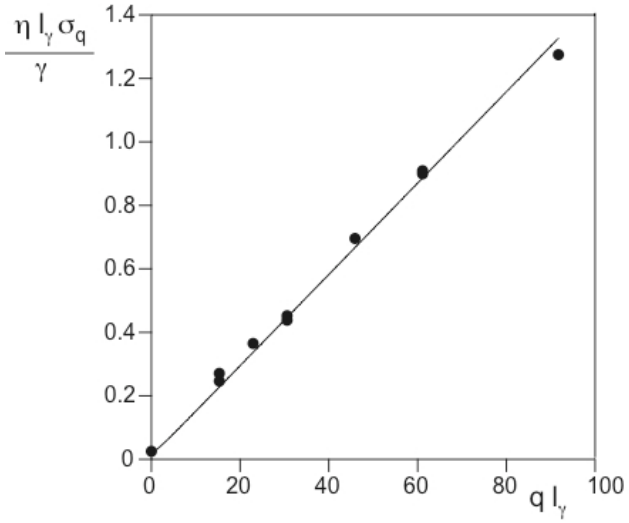


Figure 4.12 : Taux de relaxation en fonction du nombre d'onde renormalisé ql_γ, obtenu pour un nombre capillaire égal 6.10^{-3}.

Ce dernier graphique confirme la dépendance linéaire du taux de relaxation avec le vecteur d'onde tant que celui-ci est différent de zéro. Pour un nombre d'onde nul, le taux de relaxation est lui aussi non nul. Nous allons maintenant étudier de quelle façon le taux de relaxation est relié au nombre capillaire.

4.2. Dépendance en nombre capillaire du taux de relaxation.

4.2.1. Régime à petite longueur d'onde.

Pour les petites longueurs d'onde, $\lambda \ll l_\gamma$, les effets de gravité sont négligeables et la force de rappel est due uniquement à la tension de surface. La vitesse caractéristique est dans ce cas γ/η et la longueur caractéristique est la longueur d'onde elle même. On s'attend donc à ce que le taux de relaxation soit fonction de ces grandeurs :

$$\sigma_q = \frac{\gamma}{\eta}|q|\sigma^*(Ca) \qquad (4.10)$$

où $\sigma^*(Ca)$ est le taux de relaxation adimensionné. La théorie quasi-statique [Golestanian *et al* (2001)] pour les lignes de contact prévoit une dépendance de σ^* avec l'angle de contact apparent θ_{app} et Ca du type :

$$\sigma^* = -\theta\left(\frac{d\theta_{app}}{dCa}\right)^{-1} \qquad (4.11)$$

Dans tous les modèles décrivant la relation $\theta_{app}(Ca)$, [Cox (1986), Voinov (1976), de Gennes (1986 et 1990), Blake *et al* (1995)], σ^* décroît avec Ca jusqu'à s'annuler quand le nombre capillaire atteint sa valeur critique d'entraînement. Cette relation implique une divergence du temps de relaxation comme conséquence directe de la divergence de $\left(d\theta_{app}/dCa\right)$ au point critique.

Les expériences de perturbations de la ligne de contact par défauts chimiques multiples ont été effectuées pour deux types de défauts et deux longueurs d'onde. Pour chaque longueur d'onde, l'accès à l'amplitude et au taux de relaxation du mode fondamental et des deux premières harmoniques est possible. On regroupe sur un seul graphique tous les taux de relaxation obtenus pour les trois modes et les deux longueurs d'onde étudiées :

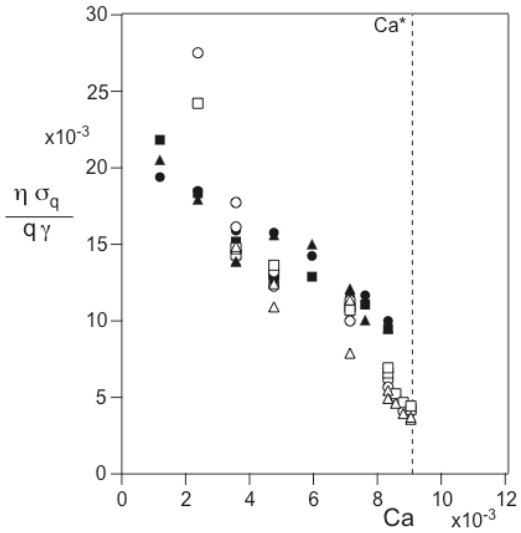


Figure 4.13 : Représentation des taux de relaxation pour les trois modes des longueurs d'onde λ = 400 μm (symboles pleins) et λ = 600 μm (symboles vides). Les taux de relaxation ne s'annulent pas.

Ce graphique est conforme aux prédictions de Raphaël et Golestanian dans le sens où l'on observe bien une décroissance du taux de relaxation quand le nombre capillaire augmente. L'accord avec les prédictions cesse pour Ca=Ca* à partir duquel on observe l'entraînement d'un film liquide. Pour cette dernière valeur du nombre capillaire, l'expérience montre clairement que les taux de relaxation ne s'annulent pas, donc que les temps de relaxation ne divergent pas.

4.2.2. Régime à grande longueur d'onde.

Il s'agit ici du mode zéro, le cas où $\lambda \gg l_\gamma$: toute la ligne de contact subit la déformation. L'énergie de la déformation est dominée par la gravité et la longueur caractéristique n'est plus la longueur d'onde mais la longueur capillaire [Nikolayev *et al* (2003)]. Le taux de relaxation adimensionné σ peut se mettre alors sous la forme :

$$\sigma = \frac{\gamma}{\eta l_\gamma}\sigma_0(Ca) \qquad (4.12)$$

La théorie quasi-statique prédit une relation entre σ_0 et Ca de la forme :

$$\sigma_0 = -l_\gamma \left(\frac{dZ_{cl}}{dCa}\right)^{-1} \qquad (4.13)$$

On porte les valeurs des taux de relaxation en fonction du nombre capillaire :

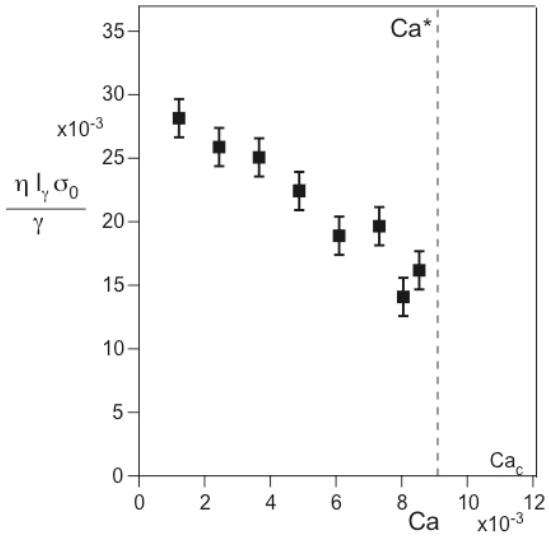


Figure 4.14 : Taux de relaxation de la ligne de contact globalement perturbée.

On peut faire le même constat que pour les défauts : le temps de relaxation s'allonge quand le nombre capillaire augmente, mais il ne semble pas diverger quand on atteint Ca*.
On revient maintenant au graphique de la hauteur du ménisque en fonction du nombre capillaire :

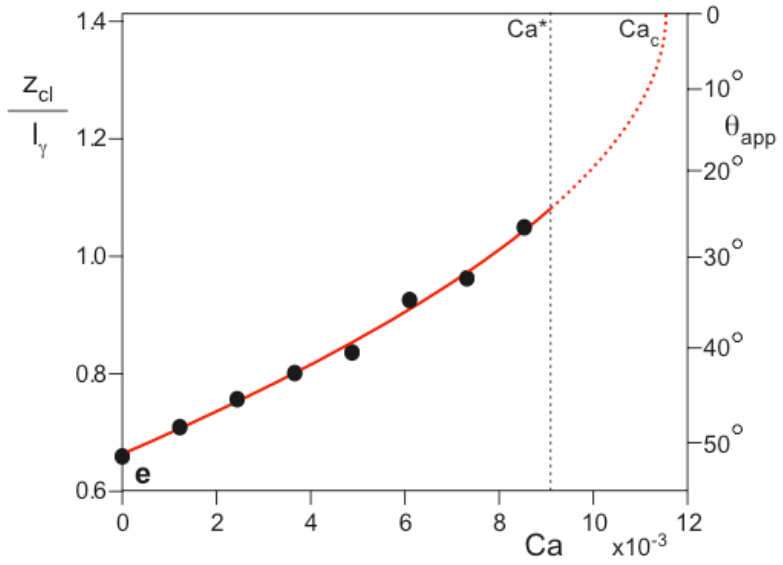


Figure 4.15 : Courbes de la montée de la hauteur du ménisque et de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire.

Comme on l'a déjà vu, le ménisque atteint des hauteurs d'équilibre croissantes tant que l'on est en dessous de Ca*. La courbe correspond à un ajustement phénoménologique. On peut faire le raisonnement qui suit.
Une perturbation Δz de la hauteur du ménisque relaxe en un temps σ^{-1} à une vitesse $\Delta U=\sigma\Delta z$. Si l'interface relaxe lentement en passant continûment par des solutions quasi-stationnaires, le taux de relaxation est tel que :

$$\sigma\Delta z = \frac{dU}{dZ_{cl}}.\Delta z \qquad (4.14)$$

Avec $Ca= \eta U/\gamma$, on peut écrire :

$$\sigma = \frac{\gamma}{\eta}\frac{dCa}{dZ_{cl}} \qquad (4.15)$$

et donc :

$$\sigma = \frac{\gamma}{\eta}\left[\frac{dZ_{cl}}{dCa}\right]^{-1} \qquad (4.16)$$

Ainsi, σ peut être calculé à partir de la pente de la courbe de $Z_{cl}(Ca)$,visible sur le graphique 4.15. On représente sur le graphique 4.16 les taux de relaxation et la courbe donnée par l'équation précédente :

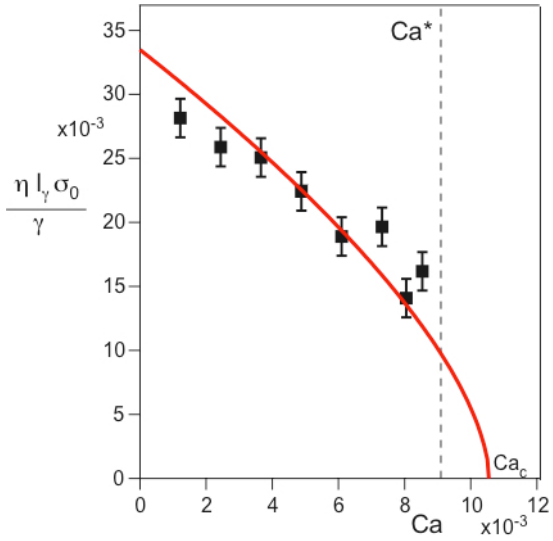


Figure 4.16 : Taux de relaxation de la ligne de contact globalement perturbée et la courbe correspond au calcul de σ.

Cependant, pour Ca = Ca* qui correspond à la transition réelle de notre système, la courbe de Z_{cl} enregistre une pente finie ce qui implique une limite non nulle de σ à Ca*. La transition semble alors adopter un comportement non critique.

On a pu dans ce chapitre vérifier une partie des prédictions : les temps de relaxation de la ligne de contact déformée périodiquement augmente avec le nombre capillaire et une relation linéaire existe bien entre le taux de relaxation et les grands vecteurs d'onde q. Par contre, les résultats s'écartent des prévisions quand on approche de la transition d'entraînement d'un film liquide à Ca*. Les temps de relaxation ne divergent pas et l'angle de contact ne s'annule pas. Par conséquent soit la transition n'est pas critique, soit un "mécanisme" intervient à l'intérieur du film liquide et l'empêche d'être critique. Ce mécanisme n'est pas décrit par les modèles de théorie quasi-statique ou les modèles qui ne tiennent pas compte du film liquide dans son ensemble. Le chapitre qui suit donne une interprétation multi-échelles, de l'angle microscopique jusqu'au bain, du phénomène et nous permettra de préciser la nature du phénomène.

Bibliographie du Chapitre IV

Blake T. D., Coninck J. de, D'Ortuna U. 1995 Models of wetting: Immiscible lattice Boltzmann automata versus molecular kinetic theory. *Langmuir* **11**, 4588.

Cox R.G., 1986, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1 : Viscous flows, *J. Fluid Mech.*, **168**, p. 169-19

de Gennes P.-G ., 1986, Deposition of Langmuir-Blodget layers, *Colloid Polymer Sci.*, **264**, p. 463-465

de Gennes P.-G., Hua X. & Levinson P., 1990, Dynamics of wetting : local contact angles, *J. Fluid Mech.*, **212**, p. 55-63.

Golestanian R. & Raphael E. 2001 Dissipation in dynamics of a moving contact line. *Phys. Rev. E* **64**, 031601.

Golestanian R. & Raphael E. 2001 Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect. *Europhys. Lett.* **55**, 228-234.

Joanny J.F. & de Gennes P.-G. 1984 A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.*, **81 (1)**, p. 552-562

Nikolayev V.S. & Beyssens D.A. 2003 Equation of a motion of the triple contact line along an inhomogeneous interface. *Europhys. Lett.* **64**, 763-768.

Ondarçuhu T. & Veyssie M., 1991. Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature* **352**, 418-420.

Voïnov O.V. 1976 Hydrodynamics of wetting, *Fluid Dyn.*, **11**, p. 714-721.

5. Modélisation hydrodynamique multi-échelles .

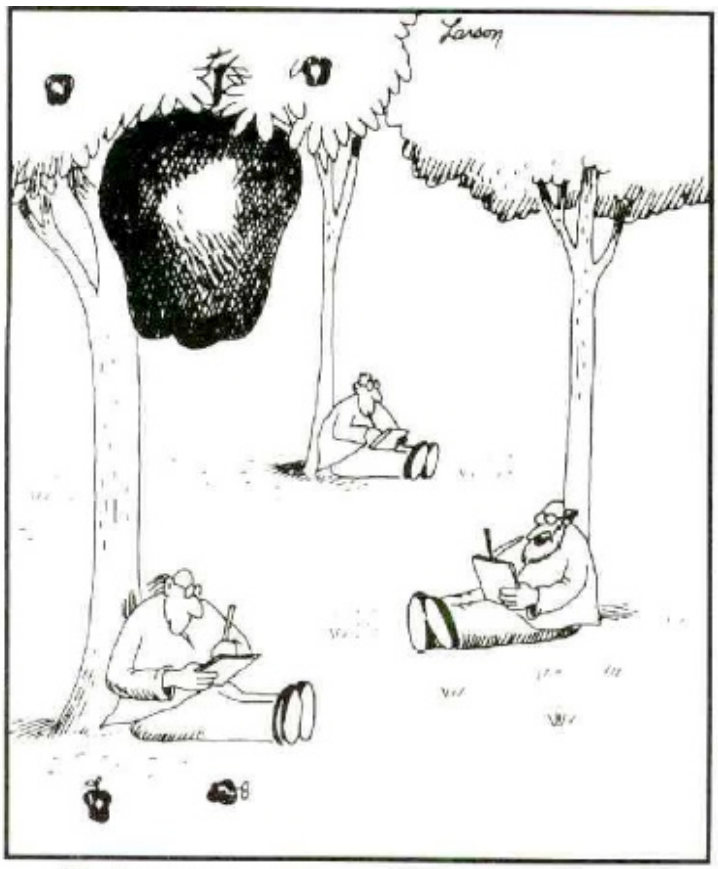


Figure 5.1 : "*If two plane polish'd Plates of Glass (suppose two pieces of a polish'd Looking-glass) be laid together, so that their sides be parallel and at a very small distance from one another, and then their lower edges be dipped into Water, the Water will rise up between them. And the less the distance of the Glasses is, the greater will be the height to which the Water will rise.*" [Newton, 1717]. Dessin : Larson, Tales of the Far Side.

L'analyse théorique des perturbations à la ligne de contact a été faite en collaboration avec Jacco Snoeijer et a donné lieu à une publication dans le Journal of Fluid Mechanic. Nous nous contentons d'en donner le résumé et d'en reproduire les pages. Dans le dernier paragraphe, nous exploitons ses résultats et les comparons à l'expérience.

5.1. Résumé.

Nous avons étudié la dynamique de ligne de contact en reculée en nous intéressant à la relaxation de perturbations du ménisque dans une géométrie de Landau-Levich qui consiste à retirer une plaque en dehors d'un liquide. Le temps de relaxation de la ligne de contact augmente avec sa vitesse mais reste finie à la transition pour laquelle le liquide est entraîné par la plaque. L'étude théorique de cette transition est effectuée dans le cadre des hypothèses de lubrification et l'hydrodynamique est résolue à toutes les échelles : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. Le diagramme de bifurcation pour des lignes de contact non perturbées est apparaît plus complexe que celui annoncé par les théories quasi-statique basées sur un angle de contact apparent. L'analyse de stabilité linéaire révèle qu'en dessous le nombre capillaire critique Ca_c, la ligne de contact est linéairement stable pour toutes les longueurs d'onde. Loin en dessous du point critique, la relation de dispersion a un comportement asymptotique où le taux de relaxation σ est proportionnel au module $|q|$ du vecteur d'onde et semble en accord avec l'approche quasi statique. En approchant de la transition, d'autres mécanismes entrent en jeu et la σ devient non plus proportionnel à $|q|$mais à q^2. Ces résultats impliquent que les lignes de contact ne peuvent plus être traités comme des objets universels gouvernés par une loi valable pour l'angle apparent et que les effets visqueux doivent être traités explicitement.

5.2. Reproduction de l'article.

Under consideration for publication in J. Fluid Mech.

Relaxation of a dewetting contact line Part 1: A full-scale hydrodynamic calculation

By JACCO H. SNOEIJER, BRUNO ANDREOTTI, GILES DELON AND MARC FERMIGIER

Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 20 October 2006)

The relaxation of a dewetting contact line is investigated theoretically in the so-called "Landau-Levich" geometry in which a vertical solid plate is withdrawn from a bath of partially wetting liquid. The study is performed in the framework of lubrication theory, in which the hydrodynamics is resolved at all length scales (from molecular to macroscopic). We investigate the bifurcation diagram for unperturbed contact lines, which turns out to be more complex than expected from simplified 'quasi-static' theories based upon an apparent contact angle. Linear stability analysis reveals that below the critical capillary number of entrainment, Ca_c, the contact line is linearly stable at all wavenumbers. Away from the critical point the dispersion relation has an asymptotic behaviour $\sigma \propto |q|$ and compares well to a quasi-static approach. Approaching Ca_c, however, a different mechanism takes over and the dispersion evolves from $\sim |q|$ to the more common $\sim q^2$. These findings imply that contact lines can not be treated as universal objects governed by some effective law for the macroscopic contact angle, but viscous effects have to be treated explicitly.

1. Introduction

Wetting and dewetting phenomena are encountered in a variety of environmental and technological contexts, ranging from the treatment of plants to oil-recovery and coating. Yet, their dynamics can not be captured within the framework of classical hydrodynamics – with the usual no-slip boundary condition on the substrate – since the viscous stress diverges at the contact line (Huh & Scriven 1971, Dussan et al. 1974). The description of moving contact lines has remained a great challenge, especially because it involves a wide range of length scales. In between molecular and millimetric scales, the strong viscous stresses are balanced by capillary forces. In this zone, the slope of the free surface varies logarithmically with the distance to the contact line so that the interface is strongly curved, even down to small scales (Voinov 1976, Cox 1986). Ultimately, the intermolecular forces due to the substrate introduce the physical mechanism that cuts off this singular tendency (Voinov 1976, Cox 1986, de Gennes 1986, Blake et al. 1995, Pismen & Pomeau 2000).

A popular theoretical approach has been to assume that all viscous dissipation is localized at the contact line, so that macroscopically the problem reduces to that of a static interface that minimizes the free energy. In such a quasi-static approximation one does not have to deal explicitly with the contact line singularity: the dynamics is entirely governed by an *apparent contact angle* θ_a that serves as a boundary condition for the inter-

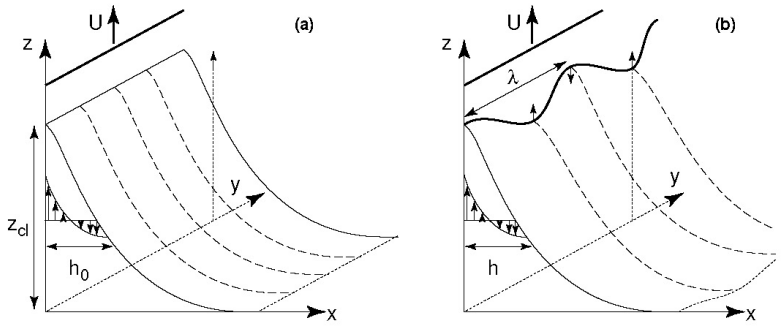


FIGURE 1. (a) A standard geometry to study contact line dynamics is that of a vertical solid plate withdrawn from a bath of liquid with a constant velocity U. The position of the contact line is indicated by $z_{\rm cl}$. (b) In this paper we study the relaxation of transverse perturbations of contact lines, by computing the evolution of the interface profile $h(z, y, t)$.

face (Voinov 1976, Cox 1986, Joanny & de Gennes 1984, Golestanian & Raphael 2001b, Nikolayev & Beysens 2003). This angle is a function of the capillary number $\mathrm{Ca} = \eta U/\gamma$, which compares the contact line velocity U to the capillary velocity γ/η, where γ and η denote surface tension and viscosity. Since the dissipative stresses are assumed to be localized at the contact line, viscous effects will modify the force balance determining the contact angle. This induces a shift with respect to the equilibrium value θ_e. Within this approximation, the difficultly of the contact line problem is hidden in the relation $\theta_a(\mathrm{Ca})$, which depends on the mechanism releasing the singularity. While it is agreed upon that the angle increases with Ca for advancing contact lines and decreases in the receding case, there are many different theories for the explicit form (Voinov 1976, Cox 1986, de Gennes 1986, Blake et al. 1995).

Experimentally, however, it has turned out to be very difficult to discriminate between the various theoretical proposals (Hoffman 1975, Le Grand et al. 2005, Rio et al. 2005). All models predict a nearly linear scaling of the contact angle in a large range of Ca and the prefactor is effectively an adjustable parameter (namely the logarithm of the ratio between a molecular and macroscopic length). Differences become more pronounced close to the so-called forced wetting transition: it is well known that the motion of *receding* contact lines is limited by a maximum speed beyond which liquid deposition occurs (Blake & Ruschak 1979, de Gennes 1986). An example of this effect is provided by drops sliding down a window. At high velocities, these develop singular cusp-like tails that can emit little droplets (Podgorski et al. 2001, Le Grand et al. 2005). Similarly, solid objects can be coated by a non-wetting liquid when withdrawn fast enough from a liquid bath (Blake & Ruschak 1979, Quéré 1991, Sedev & Petrov 1991), see Fig. 1a. Above the transition, a capillary ridge develops (Snoeijer et al. 2006) that eventually leaves a Landau-Levich film of uniform thickness (Landau & Levich 1942).

An important question is to what extent a quasi-static approximation, in which dissipative effects are taken localized at the contact line, are able to describe these phenomena. Only recently, the problem has been addressed by using a fully hydrodynamic model that properly incorporates viscous effects at all length scales (Hocking 2001, Eggers 2004, Eggers 2005). It was found that stationary meniscus solutions cease to exist above a critical value Ca_c, due to a matching problem at both ends of the scale range: the highly

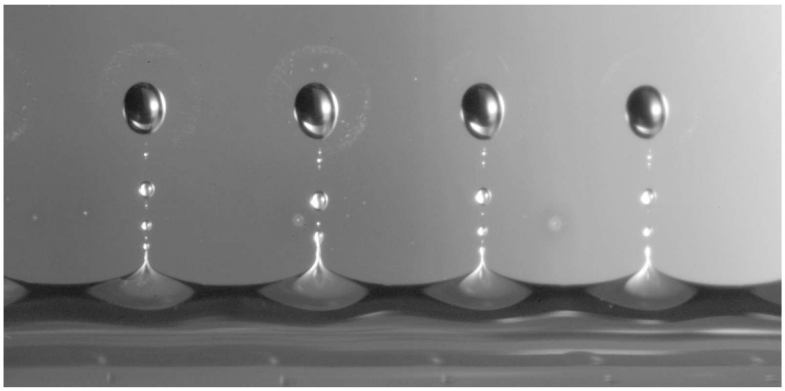


FIGURE 2. Experimental realization of contact line perturbations. The contact line is deformed by "wetting defects" on the partially wetting plate. The narrow connection between the defect and the bath undergoes a Rayleigh-Plateau-like instability, leaving a periodically deformed contact line.

curved contact line zone and the macroscopic flow (Eggers 2004, Eggers 2005). An interesting result of this work is that both the value of Ca_c and the emerging $\theta_a(\mathrm{Ca})$ are not universal: these depend on the inclination at which the plate is withdrawn from the liquid reservoir. Hence, the large scale geometry of the interface *does* play a role and the dynamics of contact lines can not be captured by a single universal law for $\theta_a(\mathrm{Ca})$.

Golestanian and Raphael identified another sensitive test to discriminate contact line models (Golestanian & Raphael 2001a, Golestanian & Raphael 2001b). They considered the relaxation of dewetting contact lines perturbed at a well-defined wave number q, as shown in Fig. 1b. This can be achieved experimentally by introducing wetting defects on the solid plate, separated by a wavelength λ (Ondarçuhu & Veyssié 1991). As can be seen in Fig. 2, these defects create a nonlinear perturbation when passing through the contact line, but eventually the relaxation occurs along the Fourier mode with $q = 2\pi/\lambda$ (Delon et al. 2006). Using a quasi-static theory, Golestanian and Raphael predict that the perturbations decay exponentially $\sim e^{-\sigma t}$ with a relaxation rate

$$\sigma = |q|\frac{\gamma}{\eta} f(\mathrm{Ca}) \ , \tag{1.1}$$

where $f(\mathrm{Ca})$ is very sensitive to the form of $\theta_a(\mathrm{Ca})$. Their theory is built upon the work by Joanny & de Gennes 1984, who already identified the scaling proportional to $|q|$ for static contact lines ($\mathrm{Ca} = 0$). Ondarçuhu and Veyssié experimentally confirmed this $|q|$ dependence in the limit of $\mathrm{Ca} = 0$ (Ondarçuhu & Veyssié 1991), while more recently, it has been argued that this scaling should saturate to the inverse capillary length $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$ in the large wavelength limit (Nikolayev & Beysens 2003). However, an intriguing and untested prediction for the *dynamic* problem is that the relaxation times diverge when approaching forced wetting transition at Ca_c. This "critical" behavior should occur at all length scales and is encountered in the prefactor $f(\mathrm{Ca})$, which vanishes as $\mathrm{Ca} \to \mathrm{Ca}_c$.

In this paper we perform a fully hydrodynamic analysis of perturbed menisci when a vertical plate is withdrawn from a bath of liquid with a velocity U (Fig. 1). Using the

lubrication approximation it is possible to take into account the viscous dissipation at all length scales, from molecular (i.e. the slip length) to macroscopic. We thus drop the assumptions of quasi-static theories and describe the full hydrodynamics of the problem. The first step is to compute the unperturbed meniscus profiles as a function of the plate velocity. We show that these basic solutions undergo a remarkable series of bifurcations that link the effect that stationary cease to exist beyond Ca_c(Eggers 2004), to the recently observed upward propagating fronts beyond the transition (Snoeijer et al. 2006). Then we study the dispersion of contact line perturbations through a linear stability analysis. Our main findings are: (i) the relaxation time for the mode $q = 0$ scales as $|\mathrm{Ca}-\mathrm{Ca}_c|^{-1/2}$; (ii) finite wavelength perturbations always decay in a finite time even right at the critical point; (iii) the scaling $\sigma \propto |q|$ proposed by Eq. (1.1) breaks down when approaching Ca_c. These results illustrate the limitations of simplified theories based upon an apparent contact angle.

The paper is organized as follows. In Sec. 2 we summarize the results from a quasi-static theory and generalize the work by Golestanian & Raphael. The heart of the paper starts in Sec. 3 where we formulate the hydrodynamic approach and compute the bifurcation diagram of the base solutions. After addressing technical points of the linear stability analysis in Sec. 4, we present our numerical results for the dispersion relation in Sec. 5. The paper closes with a discussion in Sec. 6.

2. Results from quasi-static theory

We briefly revisit the quasi-static approach to contact line perturbations, which will serve as a benchmark for the full hydrodynamic calculation starting in Sec. 3. The results below are based upon the analysis of Golestanian & Raphael, which has been extended to long wavelengths and large contact angles.

2.1. *Short wavelengths:* $ql_\gamma \gg 1$

At distances well below the capillary length, $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$, we can treat the unperturbed profiles as a straight wedge of angle θ_a. Perturbations should not affect the total Laplace pressure, and hence not the total curvature of the free interface. The interface will thus be deformed as sketched in Fig. 3a: the advanced part of the contact line has a smaller apparent contact angle than the unperturbed θ_a. According to $\theta_a(\mathrm{Ca})$, such a smaller angle corresponds to a higher velocity with respect to the plate, hence the perturbation will decay. From this argument one readily understands that the rate of relaxation σ, depends on how a variation of θ induces a variation of Ca, and thus involves the derivative $d\mathrm{Ca}/d\theta_a$ (Golestanian & Raphael 2003).

Working out the mathematics, see Appendix B, we find

$$\frac{\eta\sigma}{|q|\gamma} = -\frac{\tan\theta_a}{\cos\theta_a}\left(\frac{d\tan\theta_a}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}. \tag{2.1}$$

This implies that the timescale for the relaxation is set by the length q^{-1} and the capillary velocity γ/η, where γ represents surface tension and η is the viscosity. We therefore introduce

$$\sigma_\infty(\mathrm{Ca}) = \lim_{ql_\gamma\to\infty} \frac{\sigma}{ql_\gamma}\frac{\eta l_\gamma}{\gamma}, \tag{2.2}$$

which will be used later on to compare to the hydrodynamic calculation in the limit of large q.

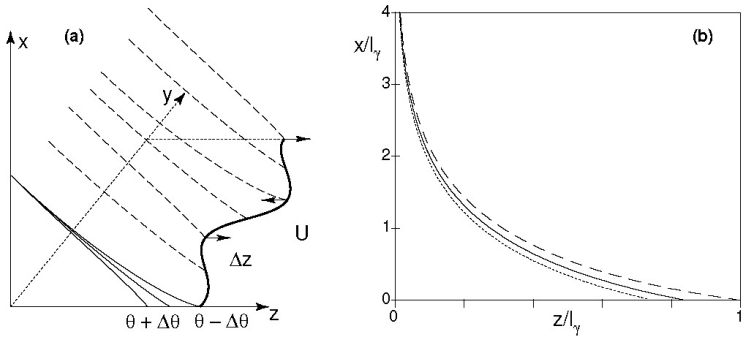


FIGURE 3. (a) Macroscopic representation of the interface shape near a perturbed contact line. The advanced part of the contact line has a smaller apparent contact angle than the unperturbed θ_a, and will thus have a higher speed with respect to the plate. This will decrease the amplitude of the perturbation. (b) Cross-sections of the perturbed interface profile along z. Note that the interface joins the static bath at $z = 0$.

2.2. *Large wavelengths:* $ql_\gamma \ll 1$

When considering modulations of the contact line with $1/q$ of the order of the capillary length, one can no longer treat the basic profile as a simple wedge. Instead, one has to invoke the full profile $h_0(z)$ and the results for σ are no longer geometry independent (see also Sekimoto et al. 1987). For the geometry of a vertical plate immersed in a bath of liquid, we can characterize the profiles by the "meniscus rise", indicating the position of the contact line $z_{\rm cl}$ above the liquid bath (Fig. 1). This is directly related to the contact angle as (Landau & Lifschitz 1959)

$$z_{\rm cl} = \pm\, l_\gamma \sqrt{2(1-\sin\theta_a)}, \tag{2.3}$$

where the sign depends on whether $\theta_a < \pi/2$ (positive), $\theta_a > \pi/2$ (negative). In fact, this relation is often used to experimentally determine $\theta_a(\mathrm{Ca})$, since the meniscus rise $z_{\rm cl}(\mathrm{Ca})$ can be measured more easily than the slope of the interface.

We now consider the relaxation rate σ_0 for perturbations with $q = 0$. Such a perturbation corresponds to a uniform translation of the contact line with Δz. Using the empirical relation $z_{\rm cl}(\mathrm{Ca})$, we can directly write

$$\frac{d\Delta z}{dt} = -\frac{\gamma}{\eta}\,\Delta\mathrm{Ca} = -\frac{\gamma}{\eta}\left(\frac{dz_{\rm cl}}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}\Delta z. \tag{2.4}$$

Hence,

$$\frac{\eta l_\gamma \sigma_0}{\gamma} = l_\gamma \left(\frac{dz_{\rm cl}}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}. \tag{2.5}$$

In terms of the contact angle, using Eq. (2.3), this becomes

$$\frac{\eta l_\gamma \sigma_0}{\gamma} = -\frac{\sqrt{2(1-\sin\theta_a)}}{|\cos^3\theta_a|}\left(\frac{d\tan\theta_a}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}. \tag{2.6}$$

Besides some geometric factors, this result has the same structure as the relaxation for small wavelengths, Eq. (2.1). The crucial difference, however, is that the length scale of the problem is now l_γ instead of q. Comparing the relaxation of finite wavelenghts, σ_q,

with the zero mode relaxation, σ_0, we thus find

$$\frac{\sigma_q}{\sigma_0} \simeq q l_\gamma \, g(\theta_a) \quad \text{for} \quad q l_\gamma \gg 1, \tag{2.7}$$

where the prefactor $g(\theta_a)$ reads

$$g(\theta_a) = \frac{|\cos\theta_a| \sin\theta_a}{\sqrt{2(1-\sin\theta_a)}}. \tag{2.8}$$

Using the definition Eq. (2.2) we thus find the quasi-static prediction

$$\sigma_\infty = \sigma_0 \, g(\theta_a) \; . \tag{2.9}$$

2.3. *Physical implications and predictions*

The predictions of the quasi-static approach can be summarized by Eqs. (2.1), (2.5), and (2.9). The relation $\sigma \propto |q|$ was already found by Joanny & de Gennes 1984, who referred to this as the "anomalous elasticity" of contact lines. The linear dependence on q contrasts with the more generic scaling q^2 for diffusive systems, and has been confirmed experimentally by Ondarçuhu & Veyssié 1991 in the static limit, $\mathrm{Ca} = 0$. An interesting consequence is that the Green's function corresponding to this dispersion relation is a Lorentzian $\propto (1+[y/w(t)]^2)^{-1}$, whose width $w(t)$ grows linearly in time. The prediction is thus that a localized deformation of the contact line, similar to Fig. 2 but now for a single defect, will display a broad power-law decay along y. In the hydrodynamic calculation below we will identify a breakdown of this phenomenology in the vicinity of the critical point.

On the level of the speed-angle law $\theta_a(\mathrm{Ca})$, the wetting transition manifests itself through a maximum possible value of Ca, i.e. $d\theta/d\mathrm{Ca} = \infty$. According to Eqs. (2.1) and (2.6), this suggests a diverging relaxation time σ^{-1} at all length scales. Assume that the scaling close to the maximum is $\theta_a - \theta_c \propto (\mathrm{Ca}_c - \mathrm{Ca})^\beta$, where generically one would expect $\beta = 1/2$. If the critical point occurs at zero contact angle, $\theta_c = 0$, Eq. (2.1) yields a scaling $\sigma_q \propto (\mathrm{Ca}_c - \mathrm{Ca})$ for the case of large q. For $q = 0$ or when $\theta_c \neq 0$, one finds $\sigma_q \propto (\mathrm{Ca}_c - \mathrm{Ca})^{1-\beta}$. Below we show that the mode $q = 0$ indeed displays the latter scaling with $\beta = 1/2$. However, the relaxation times of finite q perturbations always remain finite according to the full hydrodynamic calculation, even at the critical point.

3. Hydrodynamic theory: the basic profile $h_0(z)$

This section describes the hydrodynamic theory that is used to study the relaxation problem. After presenting the governing equations, we reveal the nontrivial bifurcation diagram of the stationary solutions, $h_0(z)$, for different values of the capillary number. This allows an explicit connection between the work on the existence of stationary menisci (Hocking 2001, Eggers 2004, Eggers 2005), and recently observed transient states in the deposition of the Landau-Levich film (Snoeijer et al. 2006). All results presented below have been obtained through numerical resolution of the hydrodynamic equations using a Runge-Kutta integration method.

3.1. *The lubrication approximation*

We consider the coordinate system (z, y) attached to the solid plate, as indicated in Fig. 1. The position of the liquid/vapor interface is denoted by the distance from the plate $h(z, y, t)$. To really cover the range of length scales from molecular to millimetric, the standard approach is to describe the hydrodynamics using the lubrication approximation

(Oron et al. 1997). This is a long wavelength expansion of the Stokes flow based upon $\mathrm{Ca} \ll 1$, which reduces the free boundary problem to a single partial differential equation for $h(z, y, t)$. Of course, one still has to deal explicitly with the fact that viscous forces tend to diverge as $h \to 0$. Here we resolve the singularity by introducing a Navier slip boundary condition at the plate,

$$v_z = l_s \frac{\partial v_z}{\partial x} \,, \tag{3.1}$$

that is characterized by a slip length l_s. Such a slip law has been confirmed experimentally, yielding values for l_s ranging from a single molecular length up to a micron depending on wetting properties of the liquid and roughness of the solid (Barrat & Bocquet 1999, Cottin-Bizonne et al. 2005, Pit et al. 2000, Thompson & Robbins 1989). Different mechanisms releasing the contact line singularity will lead to similar qualitative results, as long as the microscopic and macroscopic lengths remain well separated.

The lubrication equation with slip boundary condition reads (Oron et al. 1997)

$$\partial_t h + \nabla \cdot (h\,\mathbf{U}) = 0 \,, \tag{3.2}$$

$$\gamma \nabla \kappa - \rho g \mathbf{e}_z + \frac{3\eta(U\,\mathbf{e}_z - \mathbf{U})}{h(h+3l_s)} = \mathbf{0} \,. \tag{3.3}$$

Here U is the plate velocity, $\mathbf{U}(z, y, t) = U_z \mathbf{e}_z + U_y \mathbf{e}_y$ is the depth-averaged fluid velocity inside the film, while $\nabla = \mathbf{e}_z \partial_z + \mathbf{e}_y \partial_y$. The first equation is mass conservation, while the second represents the force balance between surface tension γ, gravity ρg, and viscosity η, respectively. We maintain the full curvature expression expression

$$\kappa = \frac{\left(1+\partial_y h^2\right)\partial_{zz} h + \left(1+\partial_z h^2\right)\partial_{yy} h - 2\partial_y h\,\partial_z h\,\partial_{yz} h}{(1+\partial_z h^2+\partial_y h^2)^{3/2}} \,, \tag{3.4}$$

which allows a proper matching to the liquid reservoir away from the contact line.

In the remainder we rescale all lengths by the capillary length $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$, and all velocities by γ/η, yielding the dimensionless equations

$$\partial_t h + \nabla \cdot (h\,\mathbf{U}) = 0, \tag{3.5}$$

$$\nabla \kappa - \mathbf{e}_z + \frac{3(\mathrm{Ca}\,\mathbf{e}_z - \mathbf{U})}{h(h+3l_s)} = \mathbf{0}. \tag{3.6}$$

The timescale in this equation thus becomes $\eta l_\gamma / \gamma$.

3.2. *Boundary conditions*

We now have to specify boundary conditions at the liquid reservoir and at the contact line – see Fig. 3. Far away from the plate, $h \to \infty$, the free surface of the bath is unperturbed by the contact line. Defining the vertical position of the bath at $z = 0$, we can thus impose the asymptotic boundary conditions as $z \to 0$

$$\begin{aligned} \partial_z h &= -\infty, \\ \partial_y h &= 0, \\ \kappa &= 0. \end{aligned} \tag{3.7}$$

We impose at the contact line, at $z = z_{\mathrm{cl}}$, that

$$\begin{aligned} h &= 0, \\ |\nabla h| &= \tan\theta_{\mathrm{cl}}, \\ h\mathbf{U} &= \mathbf{0}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

The first condition determines the position of the contact line, while the third condition ensures that no liquid passes the contact line. This condition is not trivial, since the equations admit solutions where the liquid velocity diverges as $\sim 1/h$. The second condition imposes the microscopic contact angle, $\theta_{\rm cl}$, emerging from the force balance at the contact line. This condition is actually hotly debated: for simplicity it is often assumed that this microscopic angle remains fixed at its equilibrium value (Hocking 2001, Eggers 2004), but measurements have suggested that this angle varies with Ca (Ramé et al. 2004). We will limit ourselves to presenting an argument in favour of a fixed microscopic angle. The boundary condition arises at a molecular scale, $l_{\rm VdW}$, at which the fluid starts to feel the van der Waals forces exerted by the substrate. This effect can be incorporated by a disjoining pressure A/h^3, where the Hamaker constant $A \propto \gamma l_{VdW}^2$ (Israelachvili 1992). At $h = l_{\rm VdW}$, this yields a contribution of the order $Ah'/l_{\rm VdW}^2$ in Eq. (3.3). Taking $l_{\rm VdW} \sim l_s$, the viscous stresses will have a relative influence on the disjoining term, and thus on the boundary condition, of the order of Ca $\sim 10^{-2}$, so that the contact angle should roughly remain within 1% of its equilibrium value. This analysis of the microscopic contact angle will be extended and compared to novel experimental results in a forthcoming paper (Delon et al. 2006).

3.3. *The basic profile and the bifurcation diagram*

We first solve for the basic profile $h_0(z)$, corresponding to a stationary meniscus that is invariant along y. From continuity we find that hU_z is constant, which using the boundary condition Eq. (3.8) yields $U_z = 0$. The momentum balance Eq. (3.6) for $h_0(z)$ thus reduces to

$$\kappa_0' = 1 - \frac{3\mathrm{Ca}}{h_0\,(h_0 + 3l_s)}, \tag{3.9}$$

with

$$\kappa_0 = \frac{h_0''}{(1+h_0'^2)^{3/2}}. \tag{3.10}$$

Close to the bath, i.e. $z \approx 0$, the height of the interface becomes much larger than the capillary length, so that one can ignore the viscous term. The asymptotic solution of Eq. (3.9) near $z = 0$ thus simply corresponds to that of a static bath,

$$\begin{aligned} h_0 &= -\ln z/c, \\ h_0' &= -\frac{1}{z}, \\ \kappa_0 &= z, \end{aligned} \tag{3.11}$$

which indeed respects the boundary conditions of Eq. (3.7). This solution has one free parameter, c, that can be adjusted to fullfill the remaining boundary condition at the contact line, $h_0' = -\tan\theta_{\rm cl}$. It is not entirely trivial that this uniquely fixes the solution since Eq. (3.9) degenerates for $h_0 = 0$. One can show that the asymptotic solution for small $Z = z_{\rm cl} - z$ reads (Buckingham et al. 2003)

$$h_0 = \tan\theta_{\rm cl}\, Z - \frac{(1+\tan^2\theta_{\rm cl})^{3/2}\mathrm{Ca}}{2l_s\tan\theta_{\rm cl}}\, Z^2 \ln Z + \tilde{c} Z^2 \ , \tag{3.12}$$

where $\tilde{c}$ is the sole degree of freedom. The expansion can be continued to arbitrary order once $\theta_{\rm cl}$ and $\tilde{c}$ are fixed.

So, the basic profile $h_0(z)$ is indeed determined by the microscopic parameters $\theta_{\rm cl}$ and l_s, and the (experimental) control parameter Ca. This is illustrated in Fig. 4a, showing $z_{\rm cl}(\mathrm{Ca})$ for fixed parameters $\theta_{\rm cl} = 51.5^\circ$ and $l_s = 5 \cdot 10^{-7}$. Similar to Hocking 2001 and

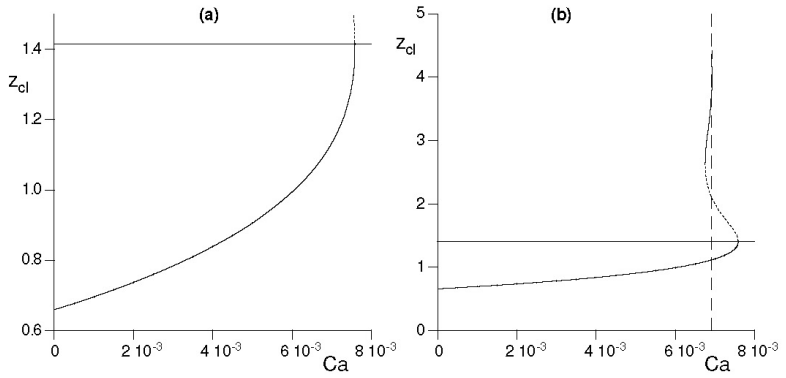


FIGURE 4. (a) Contact line position $z_{\rm cl}$ at equilibrium as a function of the capillary number Ca for fixed parameters $\theta_{\rm cl} = 51.5°$ and $l_s = 5 \cdot 10^{-7}$. Stationary solutions cease to exist above a critical value $\mathrm{Ca_c} = 0.00759\cdots$. The horizontal bar denotes $z_{\rm cl} = \sqrt{2}$. (b) Same as (a), but now showing the full range of $z_{\rm cl}$. The solutions undergo a sequence of saddle-node bifurcations with ultimately $z_{\rm cl} \to \infty$, with a corresponding $\mathrm{Ca}^* = 0.00693\cdots$ (dashed line).

Eggers 2004, we find that stationary meniscus solutions only exist up to a critical value Ca_c. Beyond this capillary number the interface has to evolve dynamically and a liquid film will be deposited onto the plate. One can use Fig. 4a to extract the apparent contact angle θ_a, via Eq. (2.3). The critical capillary number is attained when $z_{\rm cl} = 1.4076\cdots$, which is very close to $\sqrt{2} = 1.4142\cdots$. This confirms the predictions by Eggers 2004 that stationary solutions cease to exist at a zero apparent contact angle. This slight difference from $\sqrt{2}$ is due to the fact that Eggers's asymptotic theory becomes exact only in the limit where $l_s \to 0$, so that minor deviations can indeed be expected. Other values of $\theta_{\rm cl}$ and l_s lead to very similar curves, always with a transition at $z_{\rm cl} \simeq \sqrt{2}$, but with shifted values of Ca_c. This critical value roughly scales as $\mathrm{Ca_c} \propto \theta_{\rm cl}^3 / \ln l_s^{-1}$ (Eggers 2004, Eggers 2005).

In fact, the existence of a maximum capillary number is due to a saddle-node bifurcation, which originates from the coincidence of a stable and and unstable branch (this will be shown in more detail in Sec. 5). As can be seen from Fig. 4b, there is a branch that continues above $z_{cl} = \sqrt{2}$. Surprisingly, these solutions subsequently undergo a series of saddle-node bifurcations, with capillary numbers oscillating around a new Ca^*. This asymptotically approaches a solution of an infinitely long flat film behind the contact line. Figure 5 shows the corresponding profiles h_0, and illustrates the formation of the film. This film is very different from the so-called Landau-Levich film, which was computed in a classic paper Landau & Levich 1942). The Landau-Levich solution is much simpler in the sense that it does not involve a contact line and does not display the non-monotonic shape shown in Fig. 5. The difference markedly shows up in the thickness of the film: while the Landau-Levich film thickness scales as $\mathrm{Ca}^{2/3}$, the film with a contact line has a thickness $h_\infty = \sqrt{3\mathrm{Ca}^*}$. Note that very similar film solutions were already identified by Hocking 2001 and more recently by Münch & Evans 2005 in the context of Marangoni-driven flows.

These new film solutions have indeed been recently experimentally, as transient states in the deposition of the Landau-Levich film (Snoeijer et al. 2006). In fact, the transition

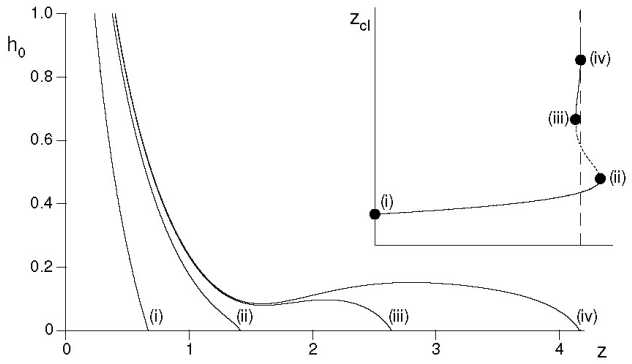


FIGURE 5. Various basic solutions $h_0(z)$ along the bifurcation diagram of Fig. 4, see inset.

towards entrainment was observed to coincide at Ca^*, hence well *before* the critical point Ca_c and with $\theta_a \neq 0$. For fibres, on the other hand, the condition of vanishing contact angle has been observed experimentally by Sedev & Petrov 1991. We come back to this issue at the end of the paper.

3.4. *Physical meaning of the apparent contact angle*

From the definition of Eq. (2.3), it is clear that the apparent contact angle represents an extrapolation of the large scale profile using the static bath solution. In reality, however, the interface profile is strongly curved near the contact line and the contact angle increases to a much larger θ_{cl}. This has been shown in Fig. 6, revealing the logarithmic evolution of the interface slope close to the contact line. This is different from the static bath solutions, for which the slope decreases monotonically when approaching the contact line (Fig. 6b, dashed curve). Another way to define a typical contact angle in the dynamic situation could thus be to use the inflection point, which yields the minimum slope of the interface. However, when using $\theta_a(\mathrm{Ca})$ as an asymptotic matching condition for an outer scale solution, like in a quasi-static theory, it is clear that it only makes sense to use the extrapolated version.

4. Linear stability within the hydrodynamical model

We now turn to the actual linear stability analysis within the hydrodynamic model. This section poses the mathematical problem and addresses some technical issues related to asymptotic boundary conditions. The numerical results will be presented in Sec. 5.

4.1. *Linearized equation and boundary conditions*

We linearize Eqs. (3.5,3.6) about the basic profile $h_0(z)$, writing

$$h(z,y,t) = h_0(z) + \varepsilon\, h_1(z)\, e^{-\sigma t + iqy}, \tag{4.1}$$

$$\kappa(z,y,t) = \kappa_0(z) + \varepsilon\, \kappa_1(z)\, e^{-\sigma t + iqy}, \tag{4.2}$$

$$U_z(z,y,t) = \varepsilon\, U_{z1}(z)\, e^{-\sigma t + iqy}, \tag{4.3}$$

$$U_y(z,y,t) = \varepsilon\, U_{y1}(z)\, e^{-\sigma t + iqy}. \tag{4.4}$$

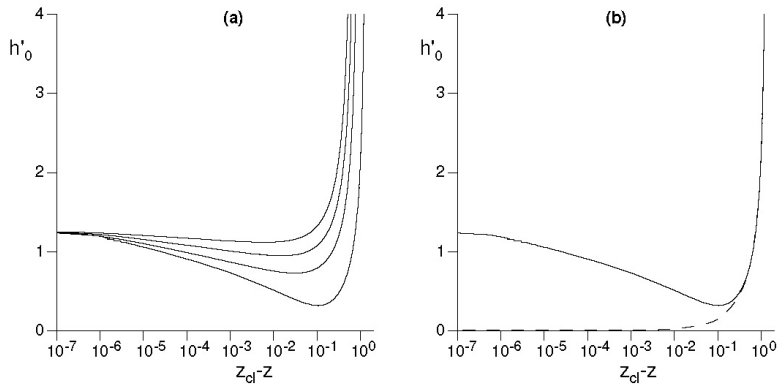


FIGURE 6. (a) Variation of the slope h_0' as a function of the distance to the contact line, for different values of Ca. (b) The profile h_0' for the critical solution (solid line), compared to the static bath with $\theta_a = 0$ (dashed line).

Here we used that the basic velocity $\mathbf{U}_0 = \mathbf{0}$, so that the velocity is of order ε only. The linearized equation is not homogeneous in z, due to $h_0(z)$, so the eigenmodes are nontrivial in the z direction. From the y-component of Eq. (3.6), one can eliminate U_{y1} in terms of κ_1, as

$$U_{y1}(z) = \frac{1}{3}\, iqh_0\,(h_0 + 3l_s)\;\kappa_1(z). \tag{4.5}$$

It is convenient to introduce the variable

$$F_1(z) = h_0(z)\, U_{z1}(z), \tag{4.6}$$

which represents the flux in the z direction at order ε (the zeroth order flux being zero). Writing the vector

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_1' \\ \kappa_1 \\ F_1 \end{pmatrix}, \tag{4.7}$$

one can cast the linearized equation for the eigenmode as

$$d_z \vec{X} = \mathcal{A}\vec{X}, \tag{4.8}$$

where d_z denotes the derivative with respect to z and the right hand side is a simple matrix product. From linearization of Eqs. (3.4), (3.5), and (3.6) one finds

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ q^2(1+h_0'^2) & 3h_0'\kappa_0(1+h_0'^2)^{1/2} & (1+h_0'^2)^{3/2} & 0 \\ \frac{3\mathrm{Ca}}{h_0^2(h_0+3l_s)}(2-\frac{3l_s}{h_0+3l_s}) & 0 & 0 & \frac{3}{h_0^2(h_0+3l_s)} \\ \sigma & 0 & q^2h_0^2(h_0+3l_s)/3 & 0 \end{pmatrix}.$$

The eigenmodes and corresponding eigenvalues σ_q of this linear system are determined through the boundary conditions. At the contact line, we have to obey the boundary conditions of a microscopic contact angle $\tan\theta_{\rm cl}$ and a zero flux (see Eq. (3.8)). To translate this in terms of the linearized variables, we have to evaluate $|\nabla h|$ at the position of the contact line $z_{\rm cl}+\Delta z$. Along the lines of App. B one finds $\Delta z = \varepsilon e^{-\sigma t+iqy} h_1/\tan\theta_{\rm cl}$. Linearizing $|\nabla h|$ then yields the boundary conditions for the eigenmode

$$h_1' = -\frac{\kappa_0\left(1+h_0'^2\right)^{3/2}}{\tan\theta_{\rm cl}} h_1, \tag{4.9}$$

$$F_1 = 0. \tag{4.10}$$

At the side of the bath, $z \to 0$, the conditions become

$$iqh_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad q = 0 \quad \vee \quad h_1 = 0, \tag{4.11}$$

$$\kappa_1 = 0. \tag{4.12}$$

Below we identify the two relevant asymptotic behaviors at the bath respecting these boundary conditions.

4.2. *Shooting: asymptotic behaviors at bath*

The strategy of the numerical algorithm is to perform a shooting procedure from the bath to the contact line, where we have to obey the two conditions Eq. (4.9) and (4.10). We thus require two degrees of freedom, one of which is the sought for eigenvalue σ. Since the problem has been linearized, the amplitude of a single asymptotic solution does not represent a degree of freedom: one can use the relative amplitudes of two asymptotic solutions as the additional parameter to shoot towards the contact line. We thus need to identify two linearly independent solutions that satisfy the boundary boundary conditions (4.11,4.12).

There are two asymptotic solutions of the type:

$$\begin{aligned} h_1 &= z^\alpha \left(1 + \frac{3{\rm Ca}}{2(\alpha+1)^2}\,\frac{1}{\ln^2(z/c)}\right) \\ h_1' &= \alpha z^{\alpha-1} \left(1 + \frac{3{\rm Ca}}{2(\alpha+1)^2}\,\frac{1}{\ln^2(z/c)}\right) \\ \kappa_1 &= \frac{-6{\rm Ca}}{\alpha+1}\,\frac{z^{\alpha+1}}{\ln^3(z/c)} \\ F_1 &= \frac{\sigma}{\alpha+1}\, z^{\alpha+1}\,. \end{aligned} \tag{4.13}$$

These exist for the two roots of

$$\alpha^2 + 2\alpha - q^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_\pm = \pm\sqrt{1+q^2} - 1\,. \tag{4.14}$$

Since we want h_1 to be bounded, only the solution α_+ is physically acceptable. Interestingly, the mode $h_1 \propto z^{\alpha_+}$ precisely has the well-known Laplacian structure of $\exp(-qx+iqy)$ when transformed in the frame where the bath is horizontal – see Appendix A. This mode thus corresponds to a zero curvature perturbation of a static bath, with no liquid flow. Indeed, no flux crosses the bath since $F_1 \to 0$.

However, the motion of the contact line implies that liquid is being exchanged with the liquid reservoir, so we require an asymptotic solution that has a nonzero value of F_1.

We found that the corresponding mode has the following structure:

$$\begin{aligned} h_1 &= -\frac{q^2\mathcal{L}(z)}{z} + \frac{1}{\ln^3(z/c)} \\ h_1' &= \frac{q^2\mathcal{L}(z)}{z^2} + \frac{q^2}{z\ln^3(z/c)} - \frac{3}{z\ln^4(z/c)} \\ \kappa_1 &= q^2(1+q^2)\mathcal{L}(z) \\ F_1 &= \frac{1}{3}q^2(1+q^2)\ . \end{aligned} \tag{4.15}$$

where $\mathcal{L}$ stands for

$$\mathcal{L}(z) = \int_0^z dt\, \frac{-1}{\ln^3(t/c)}\ . \tag{4.16}$$

This integral can be rewritten in terms of a logarithmic integral using partial integration, but this does not yield a simpler expression.

For completeness, let us also provide the fourth asymptotic solution of this fourth order system:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{z}\left(1 - \frac{3\mathrm{Ca}}{1+q^2}\,\frac{1}{\ln^2(z/c)}\right) \\ h_1' &= -\frac{1}{z^2}\left(1 - \frac{3\mathrm{Ca}}{1+q^2}\,\frac{1}{\ln^2(z/c)}\right) \\ \kappa_1 &= -(1+q^2)\left(1 - \frac{3\mathrm{Ca}}{1+q^2}\,\frac{1}{\ln^2(z/c)}\right) \\ F_1 &= \sigma\ln(z/c)\ , \end{aligned} \tag{4.17}$$

which clearly violates the boundary conditions Eq. (4.11,4.12).

To summarize, there are two asymptotic solutions that are compatible with the boundary conditions at the bath. Their relative amplitudes can be adjusted to satisfy one of the two boundary conditions at the contact line. The numerical shooting procedure allows finding the eigenvalue σ_q for which also the second boundary condition is obeyed.

5. The dispersion relation

5.1. *Numerical results*

Let us now discuss the dispersion relation of contact line perturbations obtained within the hydrodynamic framework. For fixed microscopic parameters, the relaxation rate depends on the capillary number Ca and the dimensionless wave number q that has been normalized by the capillary length. This relation will be represented by the function $\sigma_q(\mathrm{Ca})$, which has the dimension of the inverse time-scale $\gamma/(\eta l_\gamma)$. From the definition Eq. (4.1), it follows that σ is positive for stable solutions.

The dispersion relations are summarized by Fig. 7, displaying σ_q for various values of Ca. For values well below the critical speed $\mathrm{Ca_c}$, one finds that the relaxation increases with q, in a manner consistent with the quasi-static prediction that $\sigma \propto |q|$ for large q. The crossover towards this linear scaling happens around $q \approx 1$, and is thus governed by the capillary length.

Close to the critical point, however, we find two unexpected features. First, it is clear from Fig. 7b that the linear regime disappears, or lies outside the range of our curves. We have not been able to extend the numerical calculation to larger values of q due

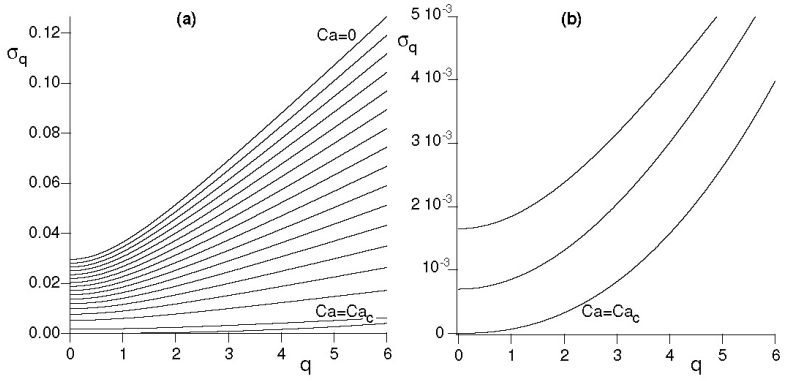


FIGURE 7. Dispersion relation obtained numerically. (a) Relaxation rates σ as a function of q, in units of $\gamma/(\eta l_\gamma)$ and $1/l_\gamma$ respectively. The various curves correspond to values of Ca ranging from 0 to 7.5 10^{-3} increasing by steps of 0.5 10^{-3}, plus $\mathrm{Ca_c}$. (b) Same but close to the critical capillary number: from top to bottom, Ca = 0.0075, Ca = 0.0075687 and $\mathrm{Ca} \simeq \mathrm{Ca_c} = 0.00758751$.

to intrinsic instability of the numerical algorithm (the presented curves have arbitrary precision). Hence, the crossover value for q, denoted by the inverse wavelength $1/\lambda_{\mathrm{cut}}$, increases dramatically close to the transition. Second, we observe a vanishing relaxation rate for the mode $q = 0$ at $\mathrm{Ca_c}$, or equivalently a diverging relaxation time. However, the rates at *finite* wavelengths remain nonzero at the transition. This is in contradiction with the quasi-static theory, Eq. (2.7), suggesting that σ_q vanishes at all length scales at the transition.

To characterize these behaviors in more detail, it is convenient to use an empirical relation for the numerical curves (Ondarçuhu 1992),

$$\sigma_q \simeq \sigma_0 + \sigma_\infty \left(\frac{\sqrt{1 + (q\lambda_{\mathrm{cut}})^2} - 1}{\lambda_{\mathrm{cut}}} \right) . \tag{5.1}$$

This form contains the two main features of the dispersion: the relaxation rate for the zero mode $\sigma_0(\mathrm{Ca})$, and the prefactor in the linear regime $\sigma_\infty(\mathrm{Ca}) \equiv \lim_{q\to\infty} \sigma_q/q$ already defined in Eq. (2.2). The cut-off length λ_{cut} then characterizes the cross-over between the two regimes. The quasi-static prediction would be that $\lambda_{\mathrm{cut}} \approx 1$ and $\sigma_\infty \propto \sigma_0$, see Eq. (2.9). We have found that Eq. (5.1) provides an excellent fit for all data. Only close to the critical point, where the linear regime is no longer observed within our numerical range, the values of λ_{cut} and σ_∞ are slightly dependent on the choice for the fit. The result for σ_0 is completely independent of this choice.

Let us first follow the relaxation of the mode $q = 0$ as a function of Ca. Figure 8a shows that σ_0 decreases with Ca, so that the relaxation is effectively slowed down. When approaching the critical point, this stable branch actually merges with the first unstable branch shown in Fig. 4b, the latter giving negative values for σ_0. As a consequence, the relaxation rate has to change sign at $\mathrm{Ca_c}$, so that $\sigma_0 = 0$ at this point. The graph in Fig. 8b shows that this the relaxation time diverges as $\sigma_0^{-1} \propto 1/\sqrt{\mathrm{Ca_c} - \mathrm{Ca}}$. As we argue below, this behavior is a fingerprint of a saddle-node bifurcation. This scenario is repeated when following the higher branches of Fig. 4b. Indeed, one finds a succession of

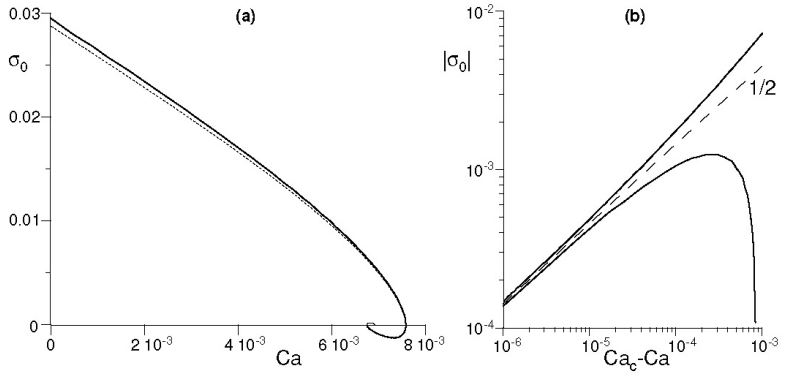


FIGURE 8. (a) Zero mode relaxation rate σ_0 as a function of Ca (solid line). The dashed line shows the quasi-static approximation. (b) Same but plotted in Log-Log coordinates as a function of $\mathrm{Ca_c} - \mathrm{Ca}$.

saddle-node bifurcations at which σ_0 changes sign. In Fig. 8a this manifests itself as an inward spiral, so that the solution with $z_{\mathrm{cl}} \to \infty$ has $\sigma = 0$. The dotted curve in Fig. 8a has been obtained from the quasi-static prediction, Eq. (2.5), relating σ_0 to the curve $z_{\mathrm{cl}}(\mathrm{Ca})$ displayed in Fig. 4b: the agreement is excellent.

This agreement is in striking contrast to the discrepancy at small wavelengths. These are represented in Fig. 9a through $\sigma_\infty(\mathrm{Ca})$. The comparison with quasi-static theory (dotted line), reveals a significant quantitative disagreement for all Ca. However, the most striking feature is that σ_∞ diverges near the transition. This suggests that for large q the relaxation rates increase faster than linearly, so that the quasi-static theory breaks down even qualitatively. A direct consequence is then that $\lambda_{\mathrm{cut}} \to 0$, as can be seen from Fig. 9b. At the critical point Eq. (5.1) reduces to $\sigma_q \simeq \sigma_\infty \lambda_{\mathrm{cut}} q^2/2$ for small q, so that $\lambda_{\mathrm{cut}} \propto 1/\sigma_\infty$. These results underline the qualitative change when approaching $\mathrm{Ca_c}$.

5.2. *Interpretation*

We propose the following interpretation for the behavior near the critical point. We have seen that the $q = 0$ mode is well described through a standard saddle-node bifurcation, which has the normal form

$$\frac{dA}{dt} = \mu - A^2 \ . \tag{5.2}$$

For positive μ, this equation has two stationary solutions, namely $A_\pm = \pm\sqrt{\mu}$. Linear stability analysis around these solutions shows that the A_+ solutions are stable while the A_- are unstable, and the corresponding relaxation rates scale as $\sigma = \pm 2\sqrt{\mu}$. So indeed, our numerical results for $q = 0$ are described by the saddle-node normal form, when taking $\mu \propto \mathrm{Ca} - \mathrm{Ca_c}$ and $A = \sqrt{2} - z_{\mathrm{cl}}$.

Making an expansion around the critical point that incorporates slow spatial variations in y, one would expect the following structure

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \mu - A^2 + D\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \ . \tag{5.3}$$

Due to the symmetry $y \to -y$, the single derivative of y can never emerge. This then

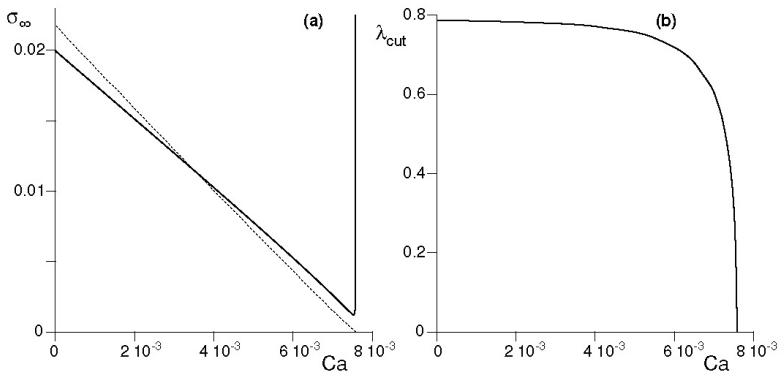


FIGURE 9. (a) Asymptotic relaxation rate $\sigma_\infty \equiv \lim_{q\to\infty} \sigma_q/q$ as a function of the capillary number Ca (solid line). The dotted line shows the quasi-steady prediction, Eq. (2.1). (b) Crossover wavelength $\lambda_{\rm cut}$ as a function of capillary number Ca.

yields a dispersion relation

$$\sigma = \sigma_0 + Dq^2 + \mathcal{O}(q^4)\ . \tag{5.4}$$

This explains the observation that for finite q the relaxation rates remain finite at the critical point, even though $\sigma_0 = 0$. When comparing to Eq. (5.1), one finds that $D = \sigma_\infty \lambda_{\rm cut}/2$. This value decreases with Ca but remains finite at the transition. Interestingly, however, the dependence D(Ca) appears to extrapolate to zero only about 1% beyond Ca_c.

6. Discussion

We have performed a hydrodynamic calculation of perturbed receding contact lines, in which viscous dissipation has been taken into account on all length scales (from molecular to macroscopic). This goes beyond earlier work by Golestanian & Raphael and Nikolayev & Beysens 2003, in which all dissipation was assumed to be localized at the contact line and described by an apparent (macroscopic) contact angle θ_a.

In the first part of the paper we have revealed the bifurcation diagram for straight contact lines, which turns out to be much richer than expected from the simplified quasi-static approach. Instead of a single saddle-node bifurcation at the critical capillary number Ca_c, we find a discrete series of such bifurcation points converging to a second threshold capillary number Ca^* (Fig. 4). Interestingly, the latter solutions have been observed experimentally as transient states towards liquid deposition (Snoeijer et al. 2006). These experiments showed that the wetting transition occurs already at Ca^*, and hence before the critical value Ca_c at which stationary menisci cease to exist. Since we have found the lower branch of Fig. 4 to be linearly stable at all length scales, this subcritical transition has to be mediated by some (unknown) nonlinear mechanism. Let us note that similar experiments using thin fibres instead of a plate suggest that it actually is possible to approach the critical point (Sedev & Petrov 1991). It would be interesting to investigate the bifurcation diagram as a function of the fibre radius r, where the present work represents the limit $r/l_\gamma \to \infty$.

The second part concerned the relaxation of perturbed contact lines. At long wave-

lenghts, $ql_\gamma \ll 1$, we have found that the relaxation obtained in the hydrodynamic calculation is very close to the quasi-static prediction. The quasi-static model is based upon the equilibrium contact line position at steady-state, as a function of the capillary number: it treats the perturbations as a small displacement of the contact line, $\Delta z_{\rm cl}$, that induces a change in the contact line velocity $\sim d{\rm Ca}/dz_{\rm cl}$. A positive (negative) derivative indicates that the contact line is stable (unstable). This argument does not involve the apparent contact angle: it holds as long as the interface profile relaxes adiabatically along *stationary* or *steady* meniscus solutions. The long wavelength theory therefore relies on a "quasi-steady" assumption, and not so much on the interface being nearly at equilibruim (quasi-static). We wish to note that the physics is slightly different for a contact line on a horizontal plane, for which there is no equilibrium position due to gravity. For an infinite volume translational invariance implies that $\sigma_0 = 0$ (Sekimoto et al. 1987), while drops of finite volume has a finite resistance to long wave-length perturbations. This nicely illustrates the importance of the outer geometry.

For small wavelengths, $ql_\gamma \gg 1$, we found that the quasi-static theory breaks down. Away from the critical point we still observe the scaling $\sigma \propto |q|$, as proposed by Joanny & de Gennes 1984. This scaling reflects the "elasticity" of contact lines, representing an increase of surface area, and thus of the surface free energy, proportional to $|q|$. Quantitatively, however, the quasi-static approximation is not able to capture the hydrodynamic calculation. The disagreement becomes even *qualitative* close to the critical point: finite wavelength perturbations do not develop the diverging relaxation times predicted by Golestanian & Raphael 2001a. Also, the scaling $\sigma \propto |q|$ is found to cross over to a quadratic scaling $\sigma \propto q^2$.

These results have a clear message: viscous effects have to be treated explicitly when describing spatial structures below the capillary length. Namely, the viscous term in Eq. (3.3) becomes at least comparable to gravity at this scale. Therefore one can no longer assume that viscous effects are localized in a narrow zone near the contact line: the perturbations become comparable to the size of this viscous regime. However, even if contact line variations are slow, a complete description still requires a prediction for $z_{\rm cl}({\rm Ca})$, or equivalently $\theta_a({\rm Ca})$. As was shown by Eggers 2004, this relation is not geometry-independent so one can never escape the hydrodynamic calculation.

Our findings provide a detailed experimental test that, on a quantitative level, are relatively sensitive to the microscopic physics near at the contact line. In our model we have used a simple slip law to release the singularity, but a variety of other mechanisms have been proposed previously. The other model parameter is the microscopic contact angle $\theta_{\rm cl}$, which we have simply taken constant in our calculations. In a forthcoming paper we present experimental results and show to what extent the model is quantitatively accurate for the dynamics of contact lines.

Acknowledgements – We wist to thank J. Eggers for fruitful discussions and P. Brunet for useful suggestions on the manuscript. JHS acknowledges financial support by a Marie Curie European Fellowship FP6 (MEIF-CT2003-502006).

Appendix A. Perturbation of the static bath away from the plate

At large distances from the plate, the behavior of the static bath is more conveniently described through the function $z_{\rm surface}(x,y) = \hat{z}(x,y)$. Denoting x positive away from the plate, we find asymptotically that $\hat{z} = \hat{z}' = \hat{z}'' = 0$ as $x \to \infty$. The equation for the static interface then simplifies to

$$\nabla^2 \hat{z} = \hat{z}, \tag{A 1}$$

where we have put $l_\gamma = 1$. The basic profile is simply exponential

$$\hat{z}_0 = Ae^{-x}, \tag{A 2}$$

while transverse perturbations e^{iqy} decay along x as

$$\hat{z}_1 = e^{-\sqrt{1+q^2}x}. \tag{A 3}$$

We can thus write

$$\hat{z} = Ae^{-x} + \varepsilon e^{iqy}(e^{-x})^{\sqrt{1+q^2}}, \tag{A 4}$$

and compare this to the representation $x_{\mathrm{surface}} = h(z, y)$

$$h = -\ln(z/c) + \varepsilon e^{iqy} h_1(z). \tag{A 5}$$

Inserting this $x = h(z, y)$ in Eq. (A 4), and identifying $\hat{z} = z$, we obtain to lowest order in ε

$$z = \frac{Az}{c}(1 - \varepsilon e^{iqy} h_1(z)) + \varepsilon e^{iqy} \left(\frac{Az}{c}\right)^{\sqrt{1+q^2}}, \tag{A 6}$$

so that $A/c = 1$ and $h_1(z) = z^\alpha$, with $\alpha = \sqrt{1+q^2} - 1$. So, the exponential relaxation in the frame (x, y) translates into a power law for $h_1(z)$.

Appendix B. Quasi-static approximation

In this appendix we derive the quasi-static results summarized in Sec. 2. To perform a linear stability analysis, we write the interface profile as

$$h(z, y, t) = h_0(z) + \varepsilon\, h_1(z)\, e^{-\sigma t + iqy}, \tag{B 1}$$

$$\kappa(z, y, t) = \kappa_0(z) + \varepsilon\, \kappa_1(z)\, e^{-\sigma t + iqy}, \tag{B 2}$$

where κ is twice the mean curvature of the interface. In the quasi-static approach, the basic profile $h_0(z)$ can be solved from a balance between capillary forces and gravity, so that the scale for interface curvatures is the capillary length $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$. If we consider modulations of the contact line with short wavelengths, $1/q \ll l_\gamma$, one can thus locally treat the unperturbed profile as a straight wedge, $h_0(z) = (z_{\mathrm{cl}} - z)\tan\theta_a$, where the position of the contact line is denoted by z_{cl}. Since gravity plays no role at these small length scales, one can easily show that the perturbation should have zero curvature, i.e. $\kappa_1(z) = 0$. In the limit of small contact angles, for which we can simply write

$$\kappa_1 \simeq \nabla^2(h_1(z)\, e^{-\sigma t + iqy}), \tag{B 3}$$

one directly finds that $\kappa_1 = 0$ leads to a perturbation decaying exponentially along z, as $h_1(z) = e^{-|q|(z_{\mathrm{cl}} - z)}$. The length scale of the perturbation is then simply $1/q$. This can be generalised using the full curvature expression Eq.(3.4): inserting the linearization Eq. (B 1), and taking $\partial_z h_0 = \tan\theta_a$, $\partial_{zz} h_0 = 0$, one finds

$$\kappa_1 = (\cos\theta_a)^{3/2} \left(\partial_{zz} h_1 - \frac{q^2}{\cos^2\theta_a} h_1\right). \tag{B 4}$$

Hence, the condition that $\kappa_1 = 0$ yields:

$$h_1(z) = e^{-|q|\frac{z_{\mathrm{cl}} - z}{\cos\theta_a}}. \tag{B 5}$$

From Fig. 3a it is clear that the "advanced" part of the contact line, with positive Δz,

has a smaller apparent contact angle than the wedge. The remaining task is to relate the quantities ε, Δz and $\Delta\theta$, and to impose the correct boundary condition through $\theta_a(\mathrm{Ca})$. We now introduce the representation

$$h(z,y,t) = h_0(z-\Delta z) + \varepsilon \hat{h}_1(z-\Delta z)\, e^{-\sigma t + iqy}\,, \tag{B 6}$$

in which the position of the contact line is explicitly shifted to $z = z_{\mathrm{cl}} + \Delta z$, so that $\hat{h}_1(z_{\mathrm{cl}}) = 0$. Linearizing this equation around $z = z_{\mathrm{cl}}$, this can be written as

$$\begin{aligned} h(z,y,t) &= h_0(z) + \varepsilon \left(\hat{h}_1(z) e^{-\sigma t + iqy} - \left[\frac{dh_0}{dz}\right]_{z=z_{\mathrm{cl}}} \frac{\Delta z}{\varepsilon} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \\ &= h_0(z) + \varepsilon \left(\hat{h}_1(z) e^{-\sigma t + iqy} + \tan\theta_a \frac{\Delta z}{\varepsilon} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \end{aligned} \tag{B 7}$$

Comparing to Eq. (B 1) with $h_1(z_{\mathrm{cl}}) = 1$, one thus finds that to lowest order $\Delta z = \varepsilon e^{-\sigma t + iqy}/\tan\theta_a$. Writing $\partial h/\partial z = -(\tan\theta_a + \Delta\tan\theta)$, one furthermore finds from Eq. (B 1)

$$\Delta\tan\theta = -\frac{|q|}{\cos\theta_a}\varepsilon e^{-\sigma t + iqy} = -|q|\frac{\tan\theta_a}{\cos\theta_a}\Delta z. \tag{B 8}$$

The final step is to use the empirical relation between θ_a and Ca to relate the variation in contact angle to a variation in the contact line velocity, $U_{\mathrm{cl}} = U - d\Delta z/dt$:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta z}{dt} &= -\frac{\gamma}{\eta}\Delta\mathrm{Ca} = -\frac{\gamma}{\eta}\left(\frac{d\tan\theta_a}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}\Delta\tan\theta \\ &= \frac{|q|\gamma}{\eta}\frac{\tan\theta_a}{\cos\theta_a}\left(\frac{d\tan\theta_a}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}\Delta z. \end{aligned} \tag{B 9}$$

This indeed results into an exponential relaxation $\Delta z \propto e^{-\sigma t}$ with a relaxation rate given by Eq. (2.1).

For contact angles close to $\pi/2$, one can analytically solve the crossover from small to large wavelengths (Nikolayev & Beysens 2003). In this case the basic profile is nearly flat in the x direction. Characterizing the free surface by $z_{\mathrm{surface}}(x,y)$, one easily finds that perturbations of the contact line decay along x over a distance $1/\sqrt{q^2 + 1/l_\gamma^2}$ – see Appendix A. Hence,

$$\frac{\sigma_q}{\sigma_0} \simeq \sqrt{1 + (q l_\gamma)^2} \quad \text{for} \quad \theta_a \approx \pi/2. \tag{B 10}$$

This is consistent with Eq. (2.7), since $g(\pi/2) = 1$.

REFERENCES

Barrat, J.-L. & Bocquet, L. 1999 Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4671-4674.

Blake, T.D., Coninck J. de & D'Ortuna U. 1995 Models of wetting: Immiscible lattice Boltzmann automata versus molecular kinetic theory. *Langmuir* **11**, 4588.

Blake, T.D. & Ruschak K.J. 1979 A maximum speed of wetting. *Nature* **282**, 489-491.

Buckingham, R., Shearer, M. & Bertozzi, A. 2003 Thin film traveling waves and the Navier-slip condition. *SIAM J. Appl. Math.* **63**, 722-744.

Cottin-Bizonne, C., Cross, B., Steinberger, A. & Charlaix, E. 2005 Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102.

Cox, R.G. 1986 The Dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. *J. Fluid Mech.* **168**, 169-194.

Delon, G., Fermigier, M., Snoeijer J.H., & Andreotti, B. in preparation.

Dussan, E.B., Davis, V. & Davis, S.H. 1974 On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.* **65**, 71-95.

Eggers, J. 2004 Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502.

Eggers, J. 2005 Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids* **17**, 082106.

Joanny, J. -F. & Gennes, P.-G. de 1984 Model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* **11**, 552-562.

Gennes, P.-G. de 1986 Deposition of Langmuir-Blodget layers. *Colloid Polym. Sci.* **264**, 463-465.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2001 Dissipation in dynamics of a moving contact line. *Phys. Rev. E* **64**, 031601.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2001 Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect. *Europhys. Lett.* **55**, 228-234.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2003 Roughening transition in a moving contact line. *Phys. Rev. E* **67**, 031603.

Hocking, L.M. 2001 Meniscus draw-up and draining. *Euro. J. Appl. Math* **12**, 195-208.

Hoffman, R.L. 1975 Dynamic contact angle. *J. Colloid Interface Sci.* **50**, 228-241.

Huh, C. & Scriven, L.E. 1971 Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85-101.

Huppert, H. E. 1982 Flow and instability of a viscous gravity current down a slope. *Nature* **300**, 427-429.

Israelachvili, J. 1992 Intermolecular and Surface Forces. Academic.

Landau, L.D. and Levich, B.V. 1942 Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS* **17**, 42-54.

Landau, L.D. and Lifschitz, E.M. 1959 Fluid Mechanics. Pergamon, London.

Le Grand, N., Daerr, A. & Limat, L. 2005 Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. *J. Fluid Mech.* **541**, 293-315.

Münch, A. & Evans, P.L. 2005 Marangoni-driven liquid films rising out of a meniscus onto a nearly horizontal substrate. *Physica D* **209**, 164-177.

Nikolayev, V.S. & Beysens, D.A. 2003 Equation of motion of the triple contact line along an inhomogeneous interface. *Europhys. Lett.* **64**, 763-768.

Ondarçuhu, T. & Veyssié, M. 1991 Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature* **352**, 418-420.

Ondarçuhu, T. 1992 Relaxation modes of the contact line in situation of partial wetting. *Mod. Phys. Lett. B* **6**, 901-916.

Oron, A., Davis, S. H. & Bankoff, S. G. 1997 Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 931-980.

Pit, R., Hervet, H. & Léger, L. 2000 Interfacial Properties on the Submicron Scale. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 980-983.

Pismen, L. M. & Pomeau, Y. 2000 Disjoining potential and spreading of thin liquid layers in the diffuse-interface model coupled to hydrodynamics. *Phys. Rev. E* **62**, 2480-2492.

Podgorski, T., Flesselles, J. M. & Limat, L. 2001 Corners, cusps and pearls in running drops 2001. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 036102.

Ramé, E., Garoff, S. & Willson, K.R. 2004 Characterizing the microscopic physics near moving contact lines using dynamic contact angle data. *Phys. Rev. E* **70**, 0301608.

Rio, E., Daerr, A., Andreotti, B. & Limat, L. 2005 Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line: experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 024503.

Sedev, R.V. & Petrov, J.G. 1991 The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment. *Colloids and Surfaces* **53**, 147-156.

Sekimoto, K., Oguma, R. & Kawasaki, K. 1987 Morphological stability analysis of partial wetting. *Ann. Phys.* **176**, 359-392.

Snoeijer, J. H., Delon, G., Fermigier, M. & Andreotti, B. 2006 Avoided critical behavior in dynamically forced wetting, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 174504

Thompson, P.A. & Robbins, M.O. 1989 Simulations of contact-line motion: slip and the dynamic contact angle. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 766-769.

Relaxation of a dewetting contact line Part 1: A full-scale hydrodynamic calculation 21

QUÉRÉ D. 1991 On the minimal velocity of forced spreading in partial wetting. *C.R. Acad. Sci. Paris II* **313**, 313-318.
VOINOV, O.V. 1976 Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics* **11**, 714-721.

5.3. Comparaison avec l'expérience.

Le calcul hydrodynamique effectué ci-dessus pour des lignes de contact perturbées et qui prend en compte les effets visqueux pour toutes les échelles de longueurs va au delà des théories qui localisent la dissipation au niveau de la ligne de contact et considérent un angle de contact apparent.
Le diagramme de bifurcation a montré une série discrète de transitions convergeant vers un nombre capillaire Ca* inférieur au nombre capillaire critique Ca_c. La transition de mouillage dynamique a été expérimentalement observé à Ca = Ca* et correspond à des états transitoires vers l'entraînement d'un film liquide montrant ainsi que la transition de mouillage apparaît avant Ca_c. Pour des perturbations de grande longueur d'onde, le calcul hydrodynamique s'avère être assez proche de la théorie quasi-statique qui traite une perturbation comme un déplacement de la ligne de contact ΔZ_{cl} induisant une variation de vitesse dCa/dZ_{cl}.
Le modèle prédit pour les petites longueurs d'onde une relation de dispersion linéaire tant qu'on reste en dessous de la transition d'entraînement, reflétant le caractère élastique des lignes de contact. Proche de Ca*, σ ne s'annule pas et devient proportionnel à q^2.

La plupart des modèles traitant de l'élasticité de la ligne de contact possèdent des paramètres ajustables. Le logarithme du rapport des longueurs macroscopique et microscopique en est un.
Dans notre cas, la longueur microscopique est la longueur de glissement qui permet d'éviter la divergence des contraintes visqueuses. Tant que le solide exerce une interaction attractive sur le liquide, c'est la cas puisque l'angle de contact est inférieur à 90°, on peut considérer qu'aucune poche de gaz n'est présente entre le solide et le liquide. Par conséquent la longueur de glissement est réduite et il est raisonnable de la prendre de l'ordre de la taille moléculaire : égale à $l_s = 10^{-5} l_\gamma$. Comme cette grandeur apparaît dans un terme logarithmique, une erreur, probablement inférieure à un ordre de grandeur, faite sur la taille des molécules n'a pas d'impact significatif sur les valeurs données par le modèle. Le deuxième paramètre ajustable est l'angle de contact microscopique. Il n'y a pas de mesure directe de l'angle de contact, mais pour un système hystérétique il peut prendre toute valeur comprise entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Le modèle ne tient pas compte de l'hystérésis et pour cette raison, le modèle a été testé pour trois valeurs d'angle de contact : l'angle de contact de reculée, l'angle d'équilibre de Young et l'angle de contact d'avancée. La présence du terme logarithmique qui varie peu et des trois angles qui produisent un écart de 20% fait de ce modèle un modèle sans paramètres vraiment ajustables.
Sur le graphique 5.2, on représente la mesure moyenne de la hauteur du ménisque ainsi que trois courbes numériques qui tiennent compte des trois angles de contact différents :

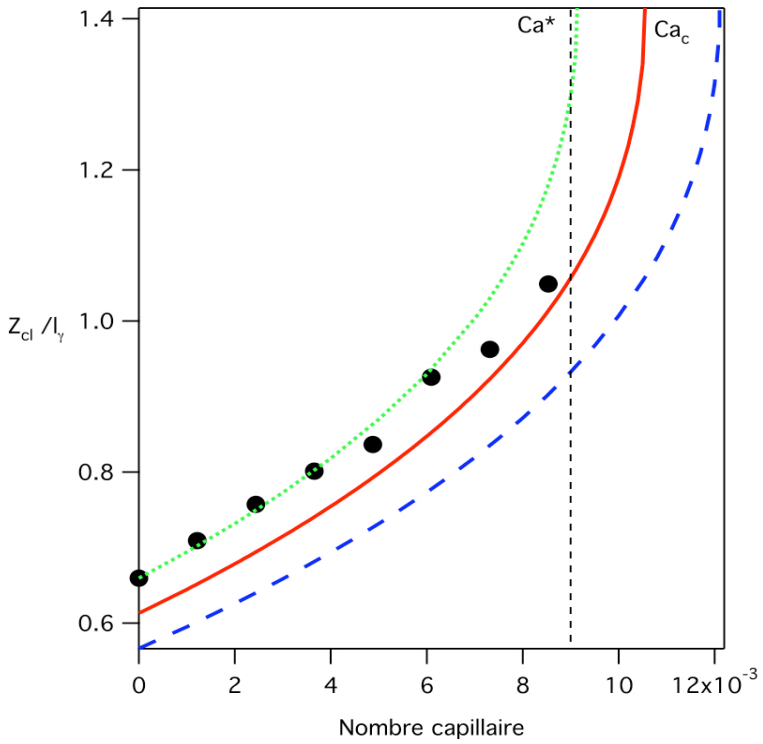


Figure 5.2 : Hauteur du ménisque en fonction du nombre capillaire, points : données expérimentales, lignes : courbes numériques tenant compte des angles de contact : l'angle de reculée en pointillés, l'angle de Young en trait plein, l'angle d'avancée en tirets.

Pour les petits nombres capillaires, la courbe calculée avec θ_r suit assez fidèlement les points expérimentaux. Ceux-ci s'en écartent quand le système approche de la transition alors que la courbe montrait une transition proche de Ca*.
Dans le voisinage de la transition, l'expérience se rapproche de la courbe obtenue avec θ_c, courbe qui prévoit la transition à Ca_c et non à Ca*.
L'incertitude sur la localisation de la transition reste importante. La prédiction hydrodynamique d'Eggers prévoit son apparition une fois que le ménisque atteint la hauteur critique de $\sqrt{2}\, l_\gamma$, ce qui n'est pas le cas dans l'expérience. L'entraînement commence pour une hauteur d'environ $1{,}1 l_\gamma$.
Comme pour la ligne de contact déformée périodiquement par les défauts, on peut comparer les taux de relaxation globalement perturbée avec ceux donnés par le modèle multi-échelles :

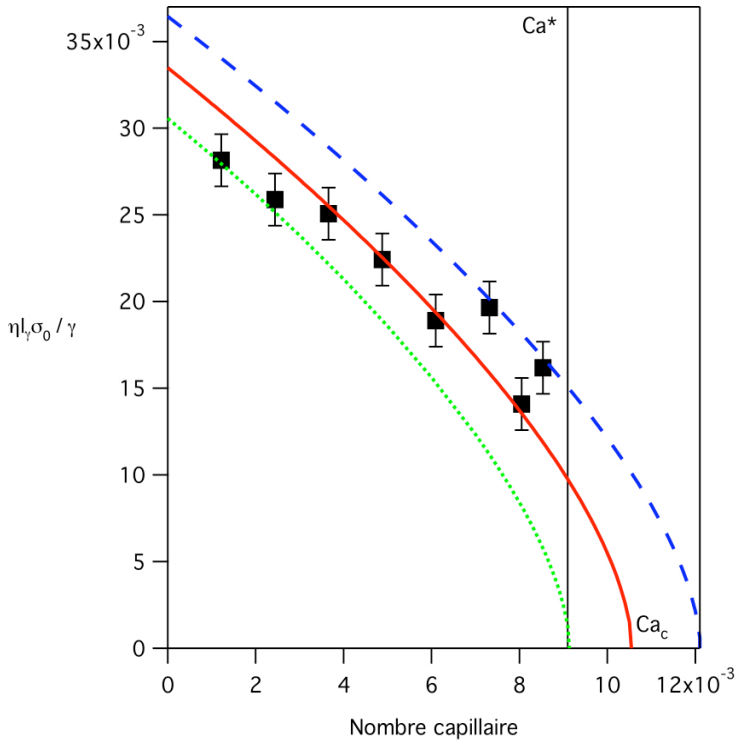


Figure 5.3 : Taux de relaxation de la ligne de contact globalement perturbée en fonction du nombre capillaire. Les courbes correspondent aux prédictions du modèle hydrodynamique multi-échelles, en considérant un angle de contact $\theta_{cl}=\theta_r=51.5°$: ligne en pointillés, $\theta_{cl}=\theta_a=57.1$: ligne de tirets et $\theta_{cl}=(\theta_r+\theta_a)/2=54.3$: ligne continue.

On a vu dans le chapitre portant sur la relaxation de la ligne de contact, que l'obtention des taux de relaxation du mode 0 par dérivation de la courbe $Z_{cl}(Ca)$ était proche des points expérimentaux. La même démarche est adoptée ici pour obtenir les courbes du graphique 5.3. Celles-ci étant issues des courbes du graphique 5.2, on observe la même cohérence avec les points expérimentaux. L'expérience est proche de la courbe obtenue pour l'angle de reculée petit à nombre capillaire pour se rapprocher ensuite de la courbe obtenue avec l'angle d'équilibre pour des nombres capillaires plus grands.
Ce modèle hydrodynamique souffre d'une imprécision due à l'absence de prise en compte de l'hystérésis. Il a cependant permis de tester les solutions stationnaires et a montré un accord raisonnable dans la prédiction des taux de relaxation, puisque les points expérimentaux se situent tous dans la bande de l'hystérésis.

On compare maintenant le modèle hydrodynamique multi-échelles aux données recueillies sur les taux de relaxation de la ligne de contact quand celle-ci subit une déformation périodique. On représente ci-dessous la prédiction du modèle et les taux de relaxation obtenus pour les trois premiers modes de chaque longueur d'onde : 400 et 600 μm.

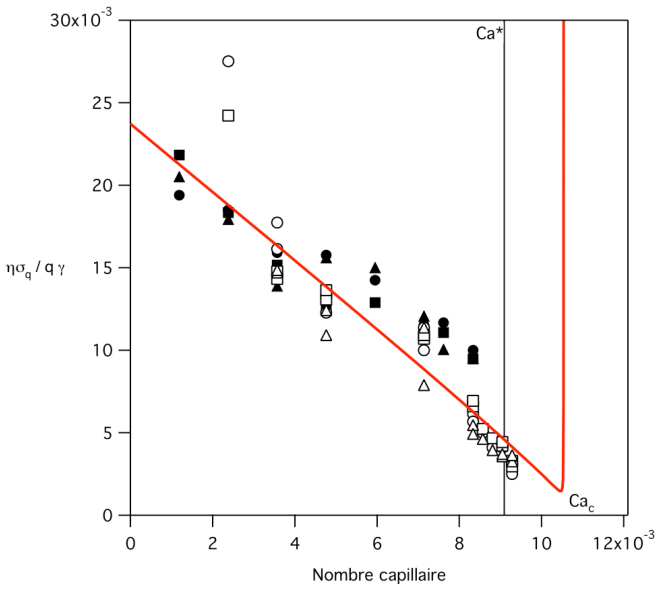


Figure 5.4 : taux de relaxation adimensionné (pour des longueurs d'onde comprise entre100µm et 600 µm) en fonction du nombre capillaire. La ligne représente la prédiction du modèle hydrodynamique multi-échelles.

Le graphique 5.4 montre un comportement décroissant quasi linéaire du taux de relaxation entre Ca=0 et Ca* pour lequel l'entraînement de liquide est observé. A Ca*, les taux ne s'annulent pas. Le calcul hydrodynamique multi-échelles qui tient compte de la dissipation, décrit correctement la variation de σ_∞, même à Ca* où il prédit des taux de relaxation non nuls. Proche du nombre capillaire critique d'Eggers, le modèle montre une divergence soudaine due à la rupture de linéarité entre σ_q et $|q|$ mais le taux de relaxation ne s'annule pas. Le modèle montre un bon accord avec l'expérience, malgré le fait que le seuil d'entraînement du film liquide survient plus tôt que le seuil critique des prédictions.
La dépendance de la hauteur du ménisque en fonction du nombre capillaire peut être étudiée selon le même angle.

6. Nature du point de transition de Landau-Levich.

Figure 6.1 Tout corps plongé dans un liquide ressort-il mouillé ? Statue : La Sortie du Bain, Cabet, 1861.

6.1. Observations qualitatives.

La visualisation du profil du film liquide déposé sur le wafer de silicium fait l'objet de cette partie. Nous avons vu précédemment que la transition ne semble pas être critique : les temps de relaxation ne divergent pas quand on atteint la vitesse d'entraînement et l'angle de contact de reculée ne tend pas vers zéro. Visualiser la forme du film liquide nous permet de compléter la caractérisation de la nature de la transition. Pour cela on explore une gamme de vitesses supérieures ou égales à la vitesse d'entraînement. D'après les travaux de Landau et Levich on peut s'attendre à la formation d'un film liquide plat lorsque l'on se place au-dessus de la transition. Finalement la dynamique du film ne donne pas tout de suite un film plat mais plutôt une structure qui se propage à l'intérieur du film.

6.1.1. Observations qualitatives.

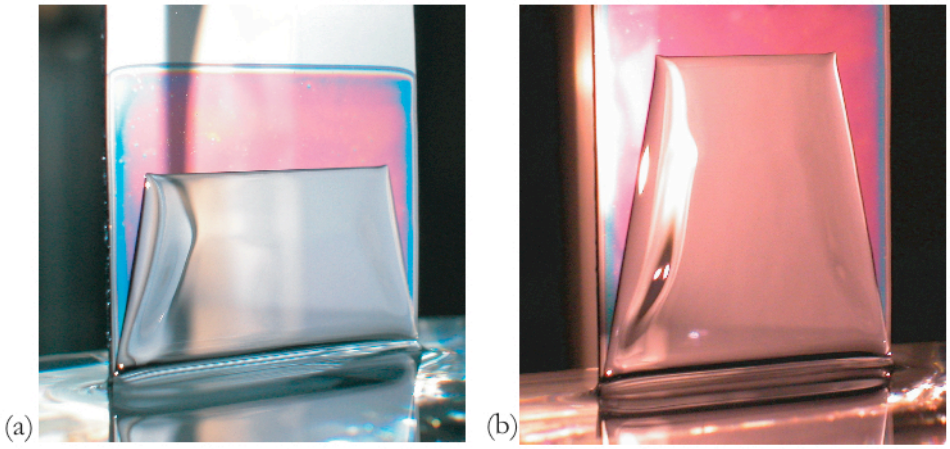


Figure 6.2 : Films liquides déposés sur la plaque photographiée à deux instants différents et deux angles différents.

Sur la figure 6.2, les irisations du wafer sont des couleurs interférentielles et viennent des franges d'égale épaisseur du revêtement fluoré. Elles montrent que le revêtement est homogène en épaisseur avec une précision de l'ordre de la centaine de nanomètres. Elles changent de couleur suivant l'angle sous lequel on les regarde.
On peut remarquer plusieurs choses. La première : le film liquide a démouillé depuis les bords verticaux de la plaque et la ligne de contact horizontale est restée droite conduisant à une géométrie trapézoïdale. La deuxième : les reflets des divers objets proches du wafer semblent être déformés. Le reflet noir dans le bord gauche du wafer de l'image 6.2a révèle une variation de la courbure de la surface du film liquide. Le bord vertical du trapèze semble plus épais que le reste du film. La région du film se trouvant directement sous la ligne de contact semble bombée elle aussi, mais on la distingue beaucoup moins bien. Par la suite nous nous intéresserons

particulièrement à cette région horizontale et bombée du film, zone qui sera importante pour la transition d'entraînement.
Notons que d'autres tirages réalisés avec un wafer de 75 mm de long sur 10 mm de large et avec de l'huile silicone 47V1000 à des vitesses plus importantes : 600 μ/s ont crées des films liquides de même apparence.

Observations par "ombroscopie".

La projection de l'ombre d'un écran opaque a permis de mettre en évidence la structure assez spéciale du film liquide :

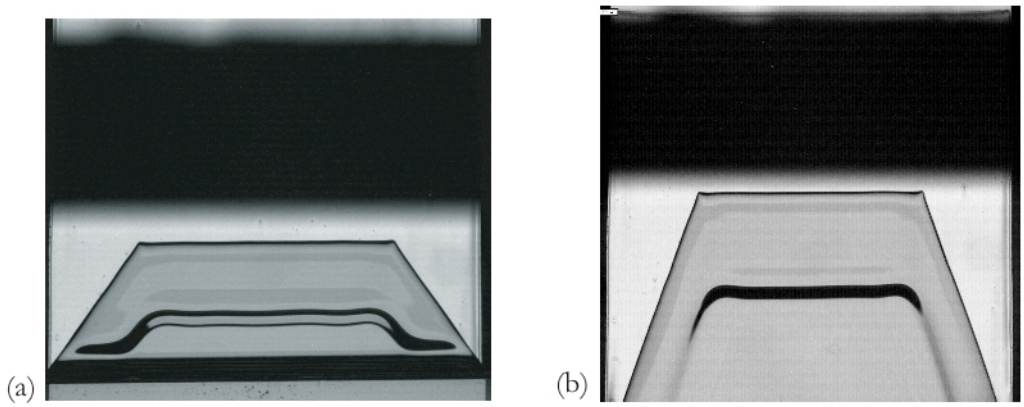


Figure 6.3 : Relief du film liquide à t = 150 s, révélé par "ombroscopie" pour deux vitesses de tirages différentes : (a) à 60 μ/s, (b) à 80 μ/s.

La figure 6.4 permet de comprendre ce que l'on voit :.

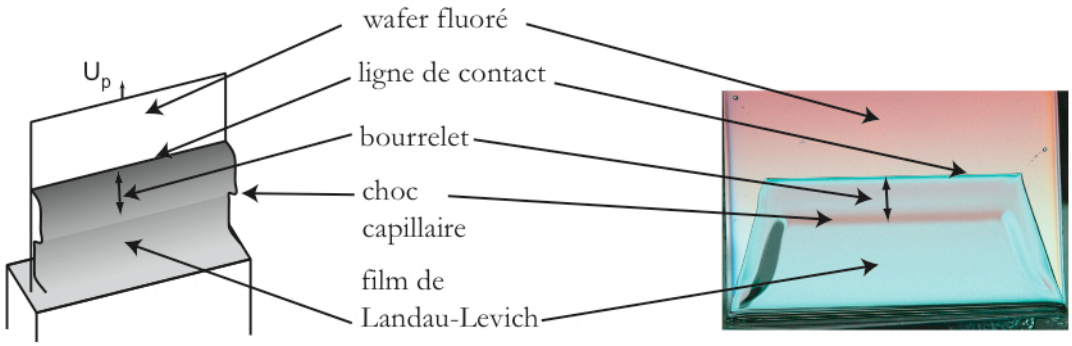


Figure 6.4 : à gauche, schéma expliquant la structure du film, à droite, photo du film liquide.

Juste au-dessus du bain, on peut voir le film de Landau-Levich : région non déformée du film. Entre cette zone et la ligne de contact, on peut distinguer une région plus épaisse faisant la jonction entre les deux autres régions du film. Il s'agit d'un bourrelet qui n'a jamais été observé auparavant. Il se développe dès entraînement d'un film liquide.

Visualisation par déflectométrie.

Cette visualisation qui consiste à observer la déformation du reflet d'un fil métallique par le film liquide finit de nous renseigner sur la géométrie de celui-ci. Ci-dessous, une planche représentant l'évolution temporelle du film liquide entrainé :

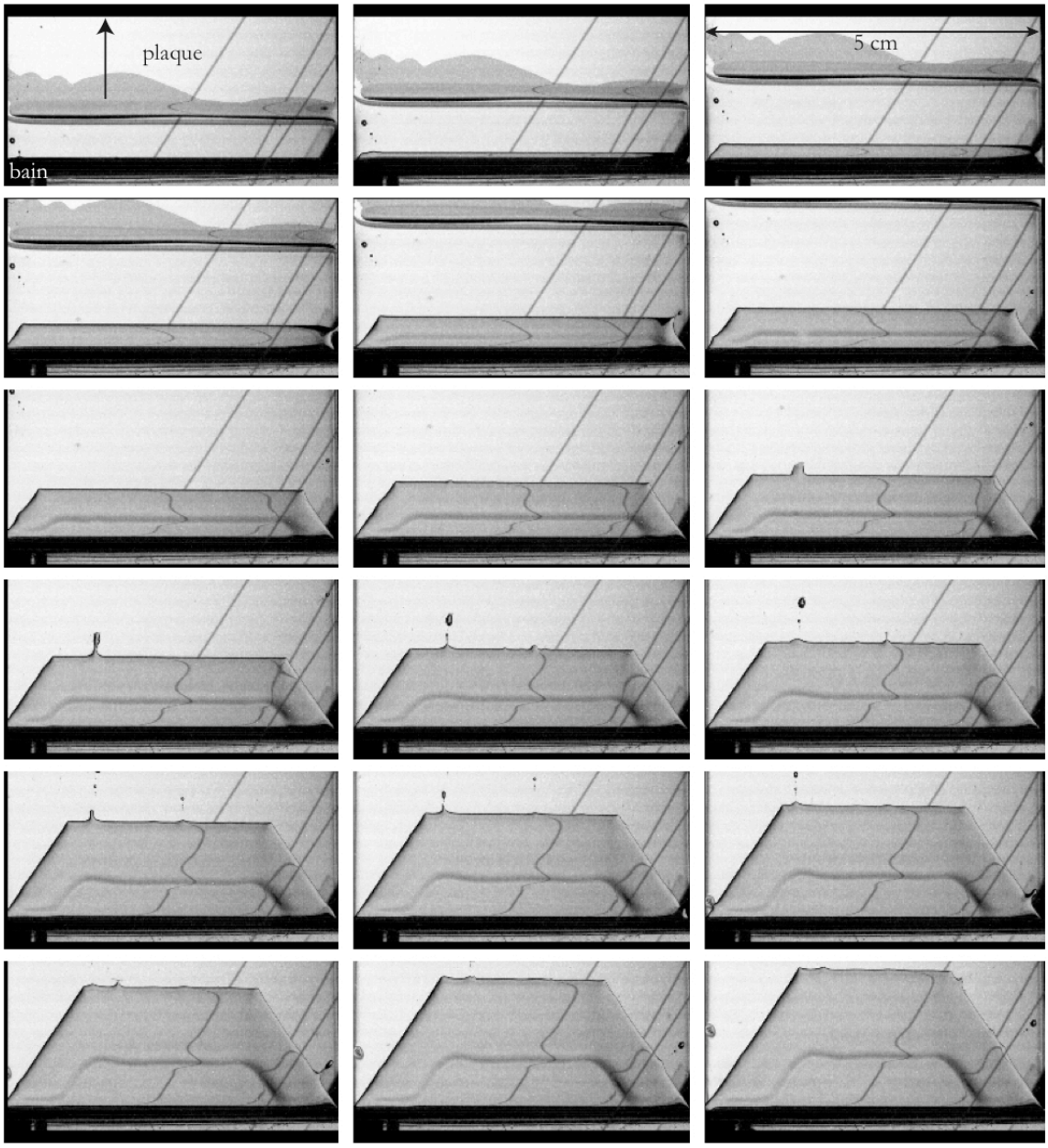
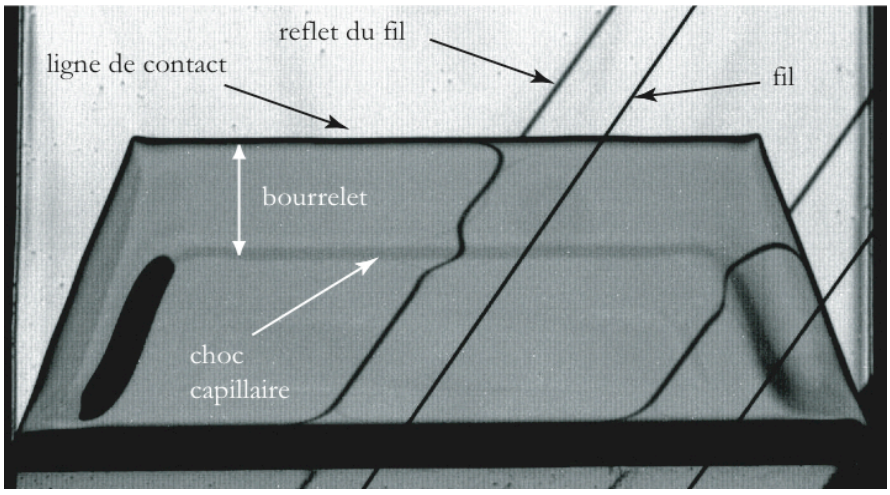


Figure 6.5 : évolution temporelle du film liquide entraîné par la plaque. 5 secondes séparent chaque photo. Expérience réalisée avec l'huile 47V1000 à $Ca = 6.10^{-2}$.

La déformation du reflet du fil montre une très nette sur-élévation d'une partie du film liquide entre la ligne de contact et le choc capillaire.

Les photos suivantes montrent en détail la structure du film liquide :

a)



b)

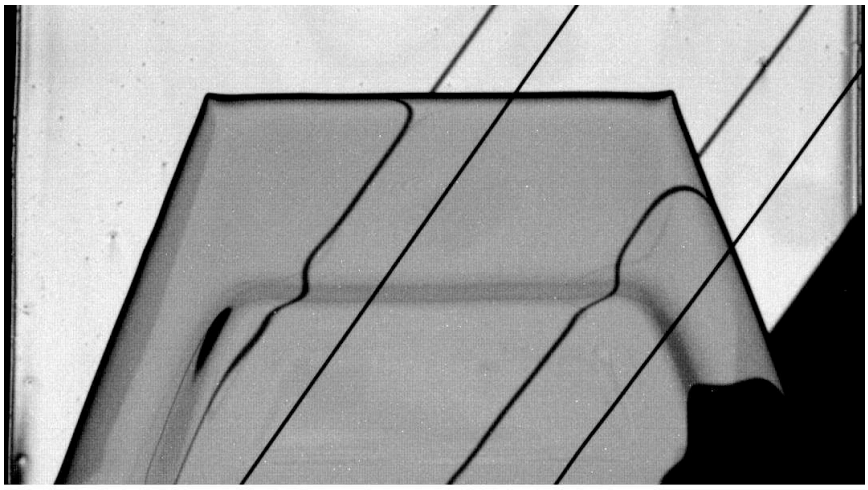


Figure 6.6 : Photos du film liquide entraîné par la plaque. La vitesse de celle-ci est de 100 microns par seconde (Ca = 2,86xCa*). En a) : la déformation du fil révèle la présence d'un choc capillaire qui se propage depuis la ligne de contact. En b) sur cette photo prise quelques secondes plus tard, le bourrelet s'est élargi et se révèle être plat.

La déformation du reflet confirme la présence de zones d'épaisseurs différentes. La région se trouvant entre la ligne de contact et le film de Landau-Levich est une plus épaisse et s'élargit au cours du tirage de la plaque. Cette région est plate comme le montre le reflet du fil sur la photo 6.6b. Cette zone plus épaisse est un bourrelet capillaire. Le bourrelet est immédiatement suivi d'une "vaguelette" qui fait la jonction entre celui-ci et le film de Landau-Levich. C'est un choc capillaire qui se propage dans le film liquide.

Il est important de noter la déformation du reflet au niveau de la ligne de contact. Le reflet est considérablement déformé et dévié vers la gauche. Cela caractérise un angle de contact non nul. En effet, un raccordement du film liquide au wafer avec un angle de contact nul aurait engendré une déformation minime du reflet. Cette observation vient contredire les prédictions selon lesquelles l'enveloppe du film liquide adopte la forme d'un film de mouillage parfait lorsque la transition d'entraînement est atteinte.

6.2. Caractérisation du bourrelet.

6.2.1. Cinématique du bourrelet.

Les vitesses ont été mesurées par la méthode décrite au chapitre II utilisant des diagrammes spatio-temporels. On représente sur la figure 6.7 les vitesses de la ligne de contact, du choc capillaire et de la plaque relativement au bain et la vitesse de la ligne de contact relativement à la plaque :

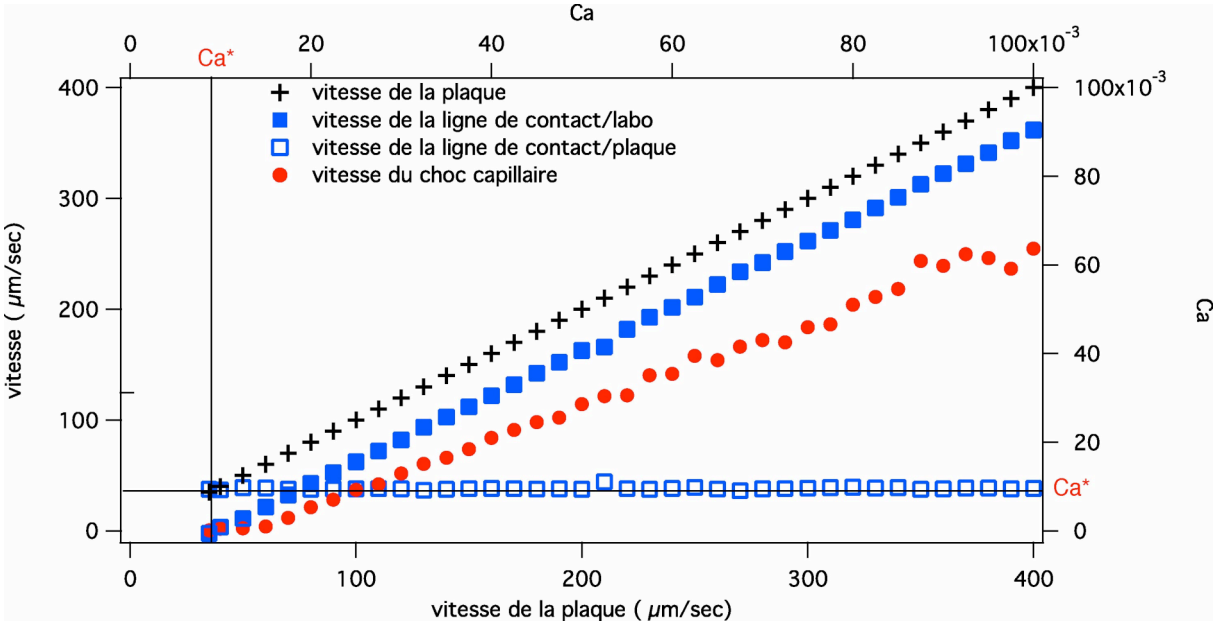


Figure 6.7 : Vitesses du choc capillaire et de la ligne de contact mesurées avec la méthode du fil, dans le repère fixe du laboratoire et dans le repère de la plaque.

On peut remarquer que toutes les vitesses relatives au bain croissent linéairement. La ligne de contact est plus rapide que le choc capillaire, l'élargissement du bourrelet provient de cette différence de vitesse. La propagation du ressaut capillaire est de plus en plus rapide. À partir d'une vitesse de plaque de 40 µ/s, la vitesse du ménisque semble se stabiliser vers Ca = 9.10^{-3} qui est le nombre capillaire de transition observé dans la partie précédente.

Quelle que soit la vitesse de la plaque (les croix), on peut constater que la vitesse de la ligne de contact (carrés vides) par rapport à la plaque est constante et égale à 38-40 µm/s. Cette vitesse, correspond à nombre capillaire de 9.10^{-3} qui coïncide avec celui du seuil d'entraînement mis en évidence précédemment.

On représente sur la figure 6.8 un diagramme spatio-temporel réalisé sur un film montrant le développement du bourrelet pour une plaque sortant du bain à 45 µm/sec :

Figure 6.8 : diagramme spatio-temporel : la plaque monte à une vitesse de 45 μm/sec (Ca=1,18Ca*). La ligne de contact monte plus vite après apparition du bourrelet.

Le début du diagramme montre une montée rapide de la ligne de contact à une vitesse presque égale à celle de la plaque. Celle-ci finit par ralentir et sa vitesse relative à la plaque augmente (pente 1). Elle garde cette vitesse jusqu'à l'apparition du bourrelet: début de la zone blanche. La présence de la zone blanche se justifie par le fait que les rayons issus d'un point situé derrière la plaque traversent une partie plate du film liquide. Ces rayons arrivent donc non déviés sur le capteur de la caméra après avoir traverser le bourrelet capillaire naissant. Dès l'apparition du bourrelet, la ligne de contact monte plus rapidement et sa vitesse relative à la plaque diminue pour rester ensuite constante (pente 2). On peut suivre également l'avancée du choc capillaire vers le bas du film liquide et de ce fait l'élargissement du bourrelet/zone blanche. On reproduit ci-dessous deux diagrammes spatio-temporels réalisés aux deux vitesses immédiatement inférieures à celle du diagramme précédemment étudié :

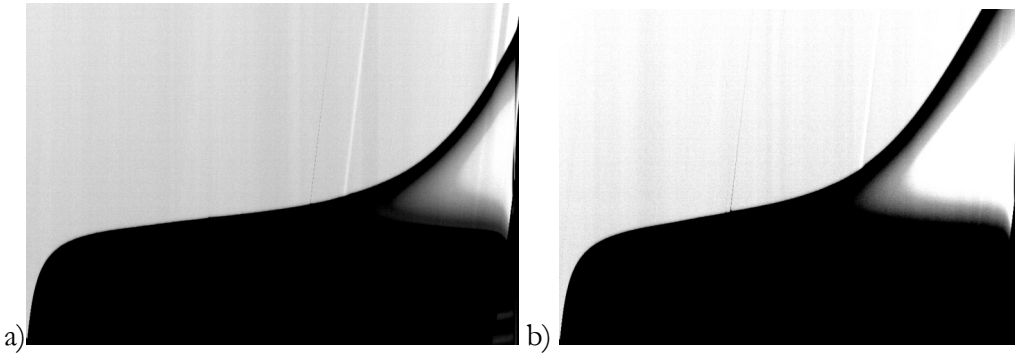


Figure 6.9 : Diagrammes spatio-temporels faits pour des plaque montant à 43 et 44 μm/sec.

Ces deux diagrammes, Ca = 1,13Ca* et Ca = 1,16Ca*, montrent que le temps d'apparition du bourrelet est diminue quand le nombre capillaire augmente. A chaque fois il s'accompagne d'un ralentissement de la ligne de contact par rapport à la plaque.
On a vu jusqu'à maintenant que les solutions de ménisque stationnaire cessaient d'exister pour des nombres capillaires supérieurs à 9.10^{-3}. Au-delà de cette vitesse il y a entraînement d'un film liquide. D'après les précédentes observations, il est impossible de tirer un seul film liquide d'épaisseur uniforme de la ligne de contact jusqu'au bain. Un bourrelet capillaire est nucléé dès le début du tirage et il est observé pour toute vitesse supérieure à la vitesse d'entraînement. Ce bourrelet a la propriété de s'élargir sous l'effet de la propagation d'un choc capillaire depuis la ligne de contact vers le bain. Etudions maintenant sa géométrie.

6.2.2. Mesures de la forme du bourrelet.

Si on reprend la figure 6.7 des vitesses des lignes de contact et du choc, On s'aperçoit que la naissance du bourrelet apparaît dès que la vitesse seuil est dépassée. Ce fait est confirmé par la figure 6.10 de l'évolution temporelle de la forme du bourrelet fournie par le calcul décrit dans le chapitre portant sur les dispositifs expérimentaux :

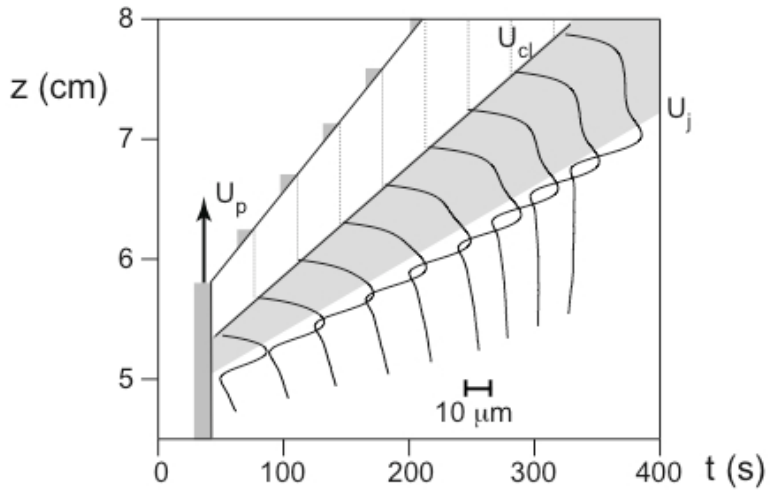


Figure 6.10 : Évolution temporelle de la forme du bourrelet à une vitesse de tirage 130 μm/s.

La figure 6.10 montre des vitesses relatives au bain liquide. On y voit les vitesses de la plaque U_p, de la ligne de contact U_{cl} et U_j la vitesse du bourrelet. La formation du bourrelet arrive très tôt après le début du tirage et il se développe juste derrière la ligne de contact. Il connaît ensuite une période de transition pour former finalement une zone plate et d'épaisseur constante. La zone grisée qui figure la zone comprise entre la ligne de contact et le bourrelet montre très nettement la propagation de celui-ci.
Ce plateau s'étire au cours de l'expérience. La jonction avec le film de Landau-Levich ne se fait pas directement mais en passant par un ressaut capillaire. La plaque monte à la vitesse U_p ainsi que la ligne de contact et le choc. Celui-ci progresse moins vite que la ligne de contact et conduit

à l'étirement du bourrelet comme on le voit sur la figure 6.10. Ce saut se propage à la vitesse U_j inférieure à U_{cl}. Le film de Landau-Levich apparaît derrière ce choc capillaire.
Tandis que la figure 6.10 montre la propagation du choc dans le film liquide la figure 6.11 montre l'évolution de son profil avec l'augmentation du nombre capillaire. On a représenté ici trois exemples de pentes du profil enregistrées par la méthode du fil avec les visualisations qui leur correspondent

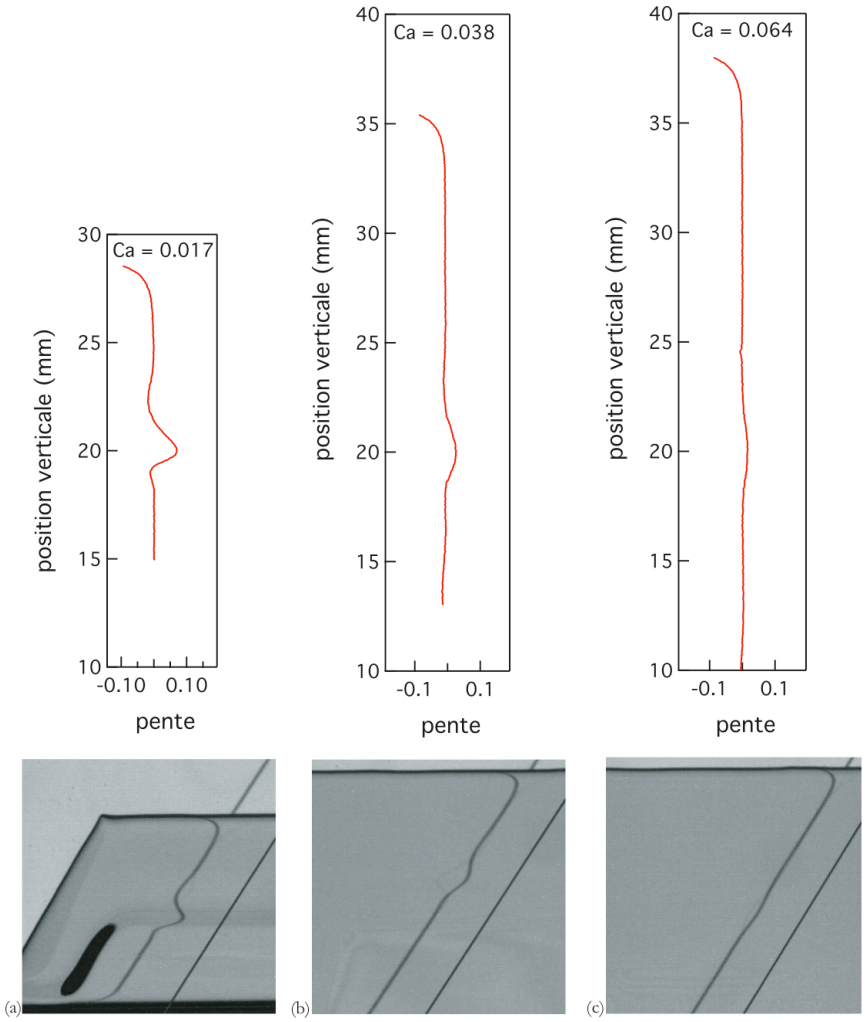


Figure 6.11 : Pentes du film liquide enregistrées pour des nombres capillaires croissants. Les photos correspondent en vitesse avec les graphiques.

On s'aperçoit que l'augmentation du nombre capillaire s'accompagne d'une atténuation du relief du film. Autrement dit, la différence de hauteur entre le bourrelet et le film de Landau-Levich diminue. Ceci est justifié par le calcul de la partie suivante qui exprime l'épaisseur des différentes régions du film en fonction du nombre capillaire. On y voit que l'épaisseur du bourrelet est proportionnelle à $Ca^{*1/2}$ et reste donc constante, alors que celle du film de Landau-Levich est proportionnelle à $Ca^{2/3}$. Cette dernière augmente jusqu'à être égale à celle du bourrelet. Nous allons maintenant entrer dans les détails de l'interprétation.

6.3. Discussion.

6.3.1. Modèle de lubrification.

La structure de l'interface liquide peut être interprétée comme un problème de jonction entre trois zone : (i) la ligne de contact qui se sépare du film plat, (ii) le film de Landau-Levich connecté au bain,(iii) le saut capillaire qui raccorde ces deux zones plates.
Nous allons tenter d'expliquer l'apparition de ce choc capillaire.
Sachant que chacune des trois structures se propage avec une vitesse bien déterminée, on écrit les profils comme étant des fonctions de z : h(x-ct). Ces profils sont numériquement calculés en se basant sur les hypothèses de la théorie de la lubrification. En considérant le système suivant :

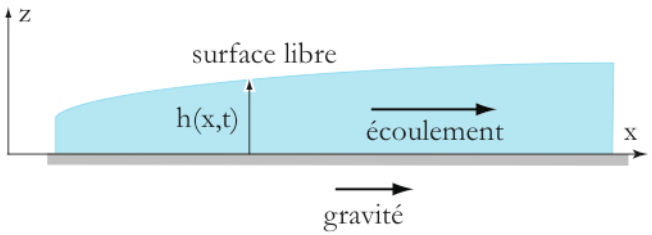


Figure 6.12 : Schéma du système utilisé pour notre modèle.

la loi de conservation de la matière nous donne :

$$\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{\partial (hU)}{\partial z}=0 \qquad (6.1)$$

et l'équation de Navier-Stokes :

$$\frac{\partial\left(\rho\vec{V}\right)}{\partial t}+\left(\vec{V}.\vec{\nabla}\right)\vec{V}=-\vec{\nabla}p+\eta\Delta\vec{V}+\rho g\vec{e_x} \qquad (6.2)$$

Notre écoulement est de faible nombre de Reynolds et l'équilibre des forces conduit à une somme des forces nulles. Par conséquent (6.2) se réécrit :

$$-\vec{\nabla}p+\eta\Delta\vec{V}+\rho g\vec{e_x}=0 \qquad (6.3)$$

En la projetant sur les axes, on a selon x :

$$-\frac{\partial P}{\partial x}+\eta\frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2}+\rho g=0 \qquad (6.4)$$

et suivant les z :

$$-\frac{\partial P}{\partial z}+\eta\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2}=0 \qquad (6.5)$$

On rappelle les hypothèses faites dans le cadre de l'approximation de la lubrification : (i) on est dans le cas des faibles pentes, donc la composante des vitesses suivant z est négligeable devant les composantes suivant x ; (ii) la courbure de la surface libre est faible : h" << 1 m^{-1} ; (iii) l'écoulement est quasiment invariant en x donc les dérivées en x sont négligeables.
La pression prend la forme de la pression de Laplace et dans la limite des faibles nombres capillaires on a :

$$P(z=h)=P_{ext}-\gamma\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \qquad (6.6)$$

où l'on voit apparaître la courbure de l'interface dans l'approximation des faibles pentes. On a donc :

$$\gamma\frac{\partial^3 h}{\partial x^3}+\eta\frac{\partial^2 V_x}{\partial z^2}+\rho g=0 \qquad (6.7)$$

Il faut maintenant réexprimer V_x qui est légèrement différent d'un écoulement de type Poiseuille. Etant données nos conditions aux limites et le fait que l'on se place dans le repère de la plaque :

$$V_x(z)=A.z(2h-z) \qquad (6.8)$$

On remplace V dans l'expression de la vitesse moyenne par rapport à la plaque sur l'épaisseur du film :

$$U-U_p=\frac{1}{h}\int_0^h V_x(z)dz=\frac{A}{h}\int_0^h\left(2zh-z^2\right)dz \qquad (6.9)$$

donc :

$$A=\frac{3(U-U_p)}{2h^2} \qquad (6.10)$$

d'où :

$$V_x(z)=\frac{3(U-U_p)}{2h^2}z(2h-z) \qquad (6.11)$$

et :

$$\frac{\partial^2 V_x(z)}{\partial z^2} = -\frac{3(U-U_p)}{h^2} \qquad (6.12)$$

Par conséquent l'équation 6.12 se réécrit :

$$\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} - 3\eta \frac{(U-U_p)}{h^2} + \rho g = 0 \qquad (6.13)$$

qui nous donne :

$$\gamma \frac{\partial \kappa}{\partial x} - \rho g + \frac{3\eta(U_p-U)}{h^2} = 0 \qquad (6.14)$$

où κ est la courbure de l'interface, égale à la dérivée seconde de h. On réécrit l'équation sans dimension :

$$\kappa_x - 1 + \frac{3(Ca_p - Ca)}{\tilde{h}^2} = 0 \qquad (6.15)$$

6.3.2. Conditions aux limites.

On revient ici sur la nécessité de faire intervenir la longueur de glissement l_s. Lorsqu'une ligne de contact est en mouvement, les conditions aux limites imposent que la vitesse soit nulle à l'interface liquide/solide et non nulle à la surface du liquide. En s'approchant de la ligne de contact, la hauteur de liquide tend vers zéro et le gradient de vitesse diverge ainsi que les contraintes visqueuses [Dussan, 1979, Huh *et al* 1971]. En la vitesse du liquide n'est pas nulle au contact de la paroi et dépend de la rugosité de la surface [Lauga *et al* 2003, Pit *et al* 2000, Cottin-Bizzonne *et al* 2005]. De manière générale, l_s est négligeable devant l'épaisseur du film liquide sauf quand on s'approche de la ligne de contact. Dans ce cas, l'équation 6.15 devient :

$$\kappa_x - 1 + \frac{3(Ca_p - Ca)}{\tilde{h}(\tilde{h} + 3l_s)} = 0 \qquad (6.16)$$

On voit dans la dernière équation apparaître un équilibre entre les forces visqueuses, capillaires et la gravité. L'analyse dimensionnelle de cette dernière équation fait naturellement apparaître l_γ la longueur capillaire. Pour une courbure nulle, un film plat peut exister et son épaisseur s'exprime en fonction de la longueur capillaire :

$$h = l_c \sqrt{3(U_p - U)\eta/\gamma} \qquad (6.17)$$

La vitesse de l'écoulement s'ajuste grâce à l'équilibre existant entre les forces visqueuses et le poids du film. Une troisième condition est nécessaire pour sélectionner une épaisseur. Celle d'un film plat infini entraîné le long d'une plaque sortant d'un bain a été calculée par Landau et Levich [Landau *et al* 1942]. Le film connecté au bain a alors une épaisseur :

$$h_{LL} = l_c Ca^{2/3}. \qquad (6.18)$$

La figure 6.13 montre le film liquide avec le bourrelet, le film de Landau-Levich et leur épaisseur : h_b et h_{LL} :

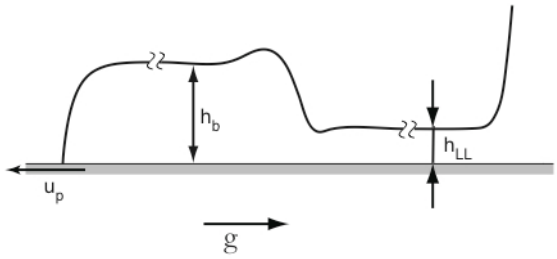


Figure 6.13 : Film liquide et ses différentes épaisseurs : Celle du bourrelet h_b et celle du film liquide : h_{LL}.

En considérant comme autre troisième condition, le fait que le film est aussi connecté à la ligne de contact, une autre épaisseur sera sélectionnée : h_b. En suivant les solutions fournies par des conditions initiales proches de celles d'un film plat posées près de la ligne de contact :

$$h(z) = h_b(1 - \varepsilon e^{-sz}) \qquad (6.19)$$

on voit que chaque épaisseur h_b donne une seule valeur pour l'angle de contact microscopique θ_{cl}. Inversement la hauteur du bourrelet est imposée uniquement par cet angle : $h_b(\theta_{cl})$. On peut voir cette dépendance, pour une valeur donnée de l_s, sur le graphique suivant :

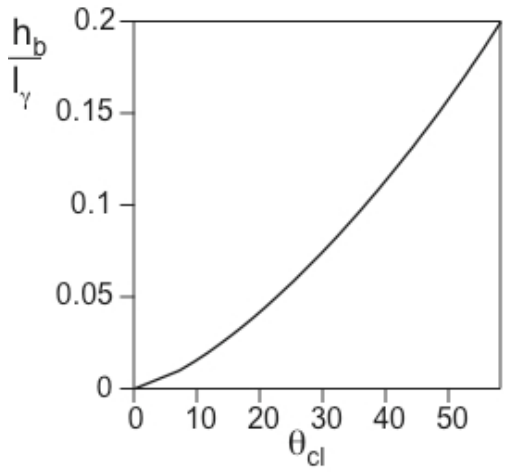


Figure 6.14 : Epaisseur du film en fonction de l'angle de contact.

Pour correspondre avec les données expérimentales : h_b = 0.165 l_γ et θ_s = 51.5°, la valeur du rapport l_s/l_γ à été fixée à $1{,}3.10^{-5}$.
Il est important de noter que les hauteurs du bourrelet et du film de Landau-Levich sont déterminées par des mécanismes physiques indépendants. La première est fixée par les propriétés de la ligne de contact, la seconde par le raccordement au bain. Par conséquent on a généralement $h_b \neq h_{LL}$. Quand on se rapproche de la transition d'entraînement du film liquide, l'épaisseur du bourrelet est toujours plus importante que celle du film de Landau-Levich. Le raccordement entre les deux films se fait par la propagation du choc capillaire.

6.3.3. Ressaut capillaire.

On peut écrire la hauteur du film liquide au niveau du ressaut capillaire comme suit : $h(x-U_j t)$. Exprimons la vitesse du saut capillaire U_j en utilisant les équations de conservation de la masse (6.1) et de Stokes (6.16). On utilise alors une méthode analogue à celle de Bertozzi [Bertozzi *et al* , 1998 et Bertozzi *et al* 1999]. On part du principe que le choc se propage dans le film à vitesse constante U_j (c'est effectivement le cas comme on peut le voir sur les diagrammes spatio-temporels) et qu'il ne change pas de forme. On peut donc réécrire la conservation de la matière :

$$\frac{\partial h\left(z-U_j t\right)}{\partial t}+\frac{\partial (hU)}{\partial z}=-U_j\frac{\partial h}{\partial z}+\frac{\partial (hU)}{\partial z}=0 \qquad (6.20)$$

et donc :

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(h.(U-U_j)\right)=0. \qquad (6.21)$$

Le flux $h.(U-U_j)$ à travers le bourrelet est donc constant. Le flux qui vient du film dans Landau-Levich est : $h_{LL}.(U_{LL}-U_j)$ et celle qui en sort est : $h_b.(U_b-U_j)$. L'égalité des flux nous donne :

$$U_j=\frac{h_b U_b-h_{LL}U_{LL}}{h_b-h_{LL}}. \qquad (6.22)$$

Simplifions l'équation 6.16 en considérant que l_s est négligeable devant h. On se place dans une région plane du film, par conséquent la courbure κ est nulle ainsi que ses dérivées. Finalement on a :

$$\rho g=\frac{3\eta}{h^2}\left(U_p-U\right) \qquad (6.23)$$

On remplace h et U par h_b et U_b les hauteurs et vitesses dans le bourrelet. On fait de même pour h_{LL} et U_{LL}. Les vitesses obtenues sont les suivantes :

$$U_b = U_p - \frac{\rho g}{3\eta} h_b^{\,2} \qquad (6.24)$$

et

$$U_{LL} = U_p - \frac{\rho g}{3\eta} h_{LL}^{\,2} \qquad (6.25)$$

On remplace ces vitesses dans 6.22 et l'on obtient :

$$U_j = U_p - \frac{\rho g}{3\eta} \frac{\left(h_b^{\,3} - h_{LL}^{\,3}\right)}{\left(h_b - h_{LL}\right)} \qquad (6.26)$$

donc :

$$U_j = U_p - \frac{\rho g}{3\eta}\left(h_b^{\,2} + h_b h_{LL} + h_{LL}^{\,2}\right). \qquad (6.27)$$

En adimensionnalisant on obtient :

$$\frac{\eta}{\gamma} U_j = Ca - \frac{\rho g}{3\gamma}\left(h_b^{\,2} + h_b h_{LL} + h_{LL}^{\,2}\right) \qquad (6.28)$$

Finalement :

$$\frac{\eta}{\gamma} U_j = Ca - \frac{h_b^{\,2} + h_b h_{LL} + h_{LL}^{\,2}}{3 l_\gamma^{\,2}} \qquad (6.29)$$

6.3.4. Comparaison avec l'expérience

On peut remarquer sur le graphique ci-dessous, le bon ajustement entre les données expérimentales et l'équation 6.29 (la droite passant par les ronds) qui donne l'expression de la vitesse du choc capillaire :

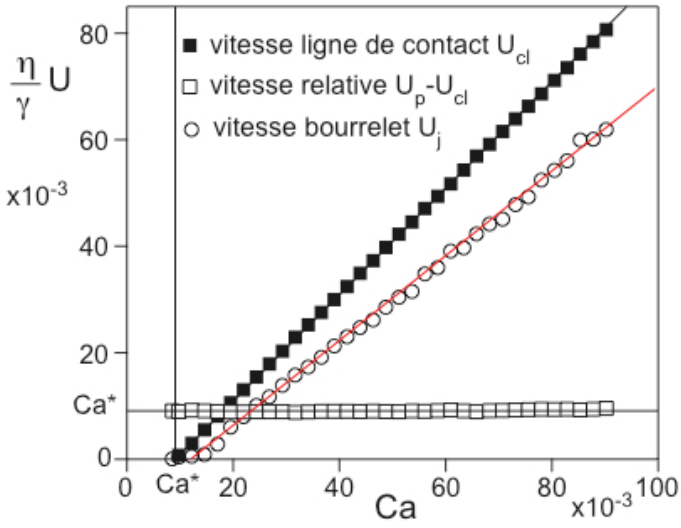


Figure 6.15 : Vitesses de la ligne de contact U_{cl}, du bourrelet U_j et de la ligne de contact relative à la plaque : U_p-U_{cl} en fonction de Ca. Les ronds vides représentent la vitesse du bourrelet donnée par l'équation 6.29.

On y retrouve les résultats expérimentaux de la figure 6.7 : la ligne de contact maintient une vitesse constante par rapport à la plaque. Sa vitesse relative à la plaque est la vitesse déterminante. Le nombre capillaire qui lui correspond s'écrit d'après l'équation 6.17 :

$$Ca^* = (U_p - U_{cl})\frac{\eta}{\gamma} = \frac{1}{3}\left(\frac{h_b}{l_\gamma}\right)^2 . \qquad (6.30)$$

qui nous donne en l'inversant : $h_r = l_c\sqrt{3Ca^*}$ que l'on peut comparer à ce moment-là avec l'épaisseur du film de Landau-Levich : $h_{LL} = l_c Ca^{*2/3}$. A la transition et au-delà, Ca* reste constant et le bourrelet garde alors une épaisseur constante. Il n'en va pas de même pour le film de Landau-Levich dont l'épaisseur, fonction de Ca continue d'augmenter. Plus la vitesse de tirage est importante, plus l'écart entre les deux épaisseurs diminue jusqu'à disparaître.
Le nombre capillaire observé Ca* = $9{,}1.10^{-3}$ implique une épaisseur de bourrelet : h_b=0,165.l_γ. Etant donné que l'équation 6.30 peut être obtenue depuis les équations de Navier-Stokes, cela implique que ce dernier résultat ne dépend pas d'hypothèses faites sur la ligne de contact. Expérimentalement, on trouve que le seuil d'entraînement coïncide avec Ca*. Ceci va à l'encontre des prédictions théoriques d'une transition apparaissant à Ca_c. La transition apparaît avant que les solutions de ménisque stationnaire cessent d'exister : au moment où le bourrelet se forme ; et celui-ci part de la ligne de contact comme on le voit sur le graphique 6.10 de son évolution temporelle. On trouve numériquement à partir des équations de Navier-Stokes 6.13, un Ca* 15% inférieur au Ca critique. Il semblerait alors que la transition soit non critique, dans le sens où le liquide est entraîné prématurément : avant que le système atteigne le point critique. L'apparition du bourrelet est responsable de cette transition prématurée. Ceci explique que les temps de relaxations restent finis même au moment de la transition qui n'est pas critique. Que se passe-t-il quand le nombre capillaire critique est atteint ?

6.4. Mise en évidence du point critique.

6.4.1. Evolution quasi-statique au delà du seuil

Le passage de la solution du ménisque statique à celle du bourrelet, fournit des informations supplémentaires sur la transition de mouillage dynamique. La figure 6.16 représente la hauteur du ménisque en fonction du temps et du nombre capillaire pour différentes vitesses de plaques :

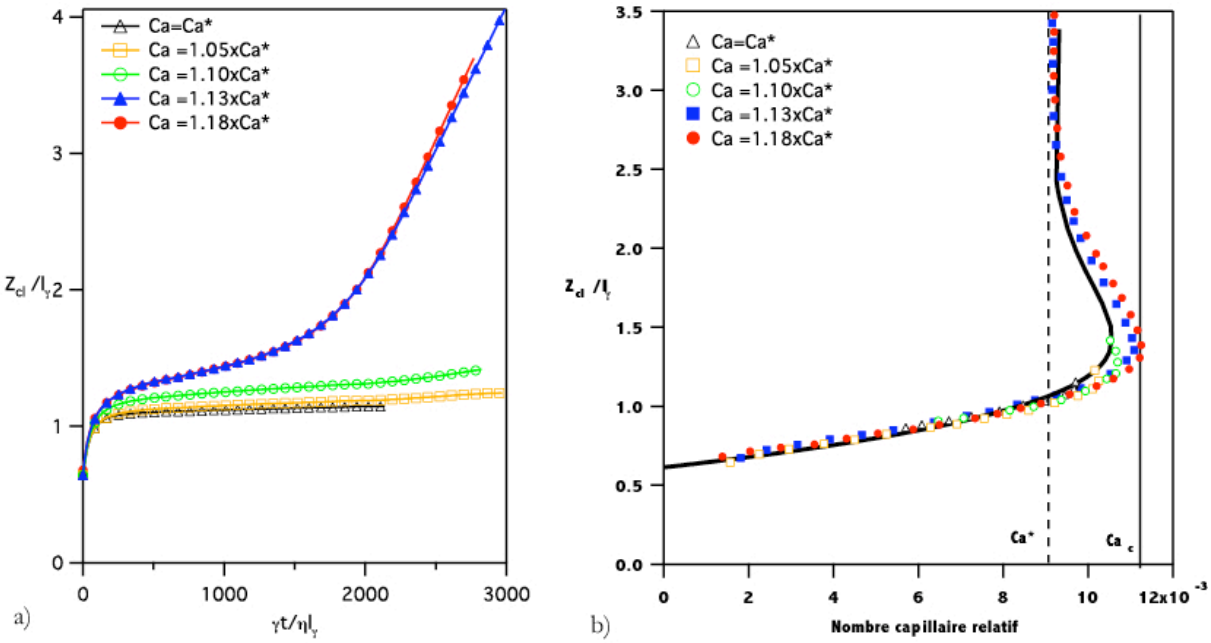


Figure 6.16 : (a) hauteur du ménisque renormalisée par la longueur capillaire en fonction du temps et pour différents nombre capillaires. (b) les mêmes données mais tracées en fonction du nombre capillaire relatif de la ligne de contact. La courbe continue est la solution provenant du modèle hydrodynamique multi-échelles.

La figure 6.16a montre la hauteur du ménisque renormalisée par la longueur capillaire en fonction du temps renormalisé par un temps capillaire $\eta l_\gamma / \lambda$. Les données correspondent à plusieurs nombres capillaires pris en dessous (symboles vides) et au-dessus (symboles pleins) du nombre capillaire Ca* d'entraînement. Comme on l'a vu précédemment, en dessous du nombre capillaire d'entraînement, la hauteur du ménisque relaxe vers un plateau quasiment plat. Au-dessus de Ca*, la relaxation exponentielle est suivie d'une montée quasi constante du ménisque puis d'une ascension beaucoup plus brusque, correspondant au développement du bourrelet capillaire.

La figure 6.16b représentent les mêmes données, cette fois en fonction du nombre capillaire relatif de la ligne de contact par rapport à la plaque : $Ca = (\eta / \gamma)(U_p - \dot{z}_{cl}(t))$. Toutes les courbes produites chacune pour un Ca distinct se recalent sur une courbe maîtresse. On constate de plus que le modèle hydrodynamique multi-échelles, courbe continue, suit aussi cette

même courbe maîtresse. Celle-ci peut se décomposer en trois régions. La première est celle pour laquelle la courbe enregistre une pente positive : tous les ménisques stationnaires sont localisés sur cette branche. La deuxième, de pente négative est celle où les solutions de ménisque stationnaire cessent d'exister : c'est un état transitoire vers la formation du bourrelet capillaire. La branche verticale, pour laquelle $Ca = Ca*$, correspond à la vitesse du bourrelet. On se rend compte sur cette courbe que le point critique, donné par la tangente verticale, n'est jamais atteint par les solutions de ménisque stationnaire mais par les ménisques transitoires. La courbe donne un nombre capillaire critique de 11.1×10^{-3}, valeur relativement proche de celle prédite par la théorie hydrodynamique.

6.4.2. Relaxation des perturbations au voisinage du point critique

On rappelle que dans le cas de la ligne de contact perturbée par des perturbations régulières de grand vecteur d'onde, on avait observé la non-divergence du temps de relaxation quand le nombre capillaire d'entraînement était atteint. Mais ce nombre n'était pas le nombre capillaire critique atteint par la ligne de contact dans son état transitoire que l'on peut voir sur le graphique 6.16b. Qu'en est-il de la relaxation quand la ligne de contact atteint le point critique ? On représente les taux de relaxation en fonction du nombre capillaire variant entre 0 et Ca_c :

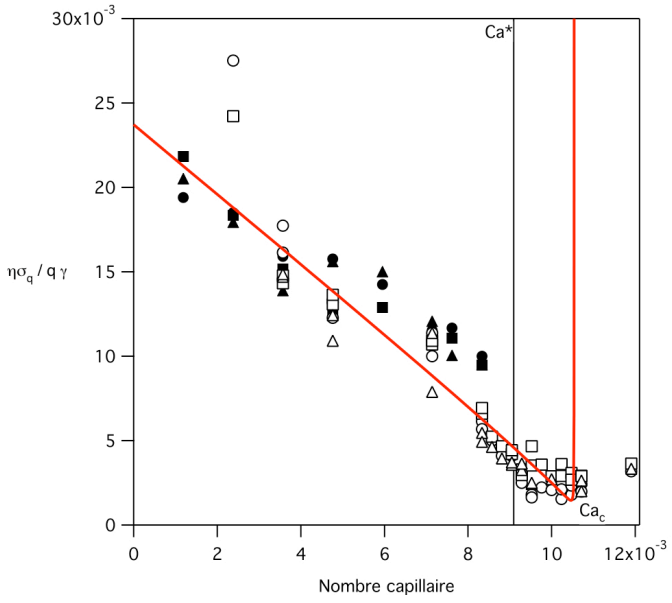


Figure 6.17 : Taux de relaxation de la ligne de contact périodiquement perturbée par les défauts pour un nombre capillaire allant jusqu'au point critique. Les défauts traversent alors un bourrelet en formation.

Au-delà, du nombre capillaire d'entraînement, les défauts traversent non seulement une ligne de contact entraînée mais aussi le bourrelet capillaire. Nous avons en effet vu que le bourrelet se forme dès qu'il y avait entraînement du film liquide. Sur le graphique 6.17, on constate que les temps de relaxation continuent à s'allonger (les taux continuent à décroître) pour des nombres

capillaires supérieurs à Ca*. Il est à noter que même lorsque l'on atteint le nombre capillaire critique, les temps de relaxation ne divergent pas et continuent à se caler sur la courbe du modèle hydrodynamique multi-échelles. Ces résultats s'opposent aux prévisions de Golestanian et Raphael qui s'appuient sur la théorie du ménisque quasi-statique. Dans ce modèle, la ligne de contact devient "rugueuse" au point critique : une petite perturbation de celle-ci ne relaxe plus une fois le nombre capillaire critique atteint (σ_q=0).

6.5. Conclusion.

Nous avons étudié avec précision la structure du film liquide déposé sur une plaque non mouillante sortie d'un liquide au-delà de la vitesse d'entraînement. On a pu constater qu'il n'était pas possible de tirer un film liquide d'épaisseur uniforme. Celui-ci fait apparaître une singulière structure en forme de bourrelet. Ce bourrelet capillaire provient de la propagation d'un choc capillaire et entraîne une discontinuité dans les épaisseurs des zones du film connectées d'une part à la ligne de contact et au réservoir d'autre part. L'émergence du choc capillaire joignant deux régions d'un film liquide semble être une propriété générale des écoulements aux surfaces libres. Ce genre de phénomène a en effet été observé par Bertozzi [Bertozzi *et al* 1998] dans le cadre de lignes de contact pilotées par des forces de Marangonni ou bien par Segin [Segin, 2005] pour des écoulements di-phasiques. Nous avons montré ensuite que la vitesse du seuil d'entraînement était déterminée par la vitesse adimensionnée du bourrelet Ca* et non par le point critique où les solutions de ménisques stationnaires cessent d'exister. On a pu le vérifier dans une autre expérience qui consistait approcher le point critique en augmentant la vitesse de façon quasi-statique. La transition d'entraînement continuait d'apparaître toujours pour la même vitesse Ca*, inférieure à celle du point critique. Les temps de relaxation rencontrés au moment de la transition restent finis et le point critique est évité. Ce résultat contraste avec les mesures de Sedev et Petrov [Sedev *et al*, 1991)], sur le démouillage de fibres de rayon bien inférieur à la longueur capillaire. Ils annoncent alors que la transition apparaît quand l'interface adopte la forme critique d'un film de mouillage parfait. Cette différence peut être attribuée à la différence de courbure qui introduit un nouveau paramètre : quand le rayon de la fibre devient comparable à la longueur capillaire, les valeurs de Ca* et Ca_c changent. Des expériences préliminaires sur des fibres révèlent que le bourrelet est une structure qui persiste près de la transition, même dans cette géométrie courbe.

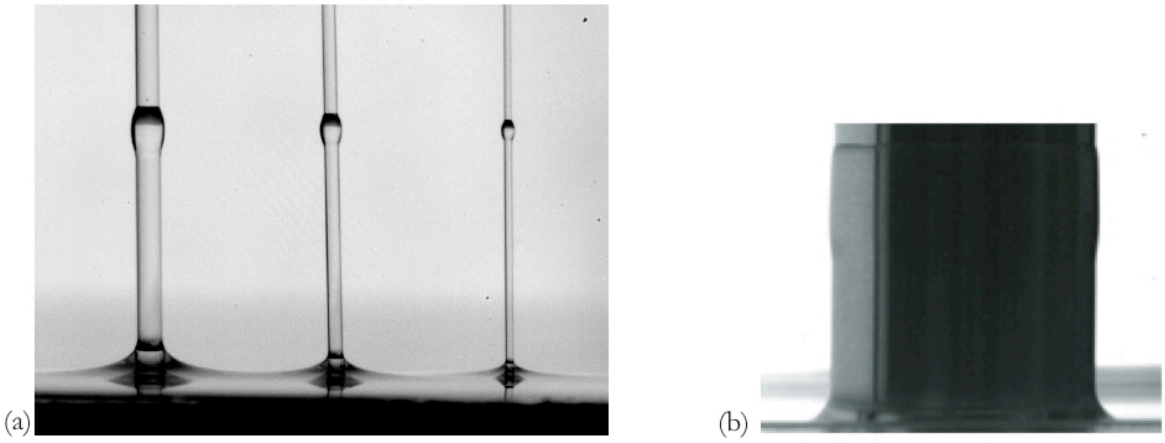


Figure 6.18 (a) : Persistance de la structure du bourrelet en géométrie cylindrique pour des fibres de diamètres 550, 330 et 170 μm ($0{,}4l_\gamma$ $0{,}24l_\gamma$ et $0{,}12l_\gamma$) et (b) pour une fibre de diamètre $10xl_\gamma$.

Un autre résultat est que les propriétés du bourrelet sont déterminées par la physique de la ligne de contact, en particulier par la longueur de glissement et par l'angle de contact microscopique.

Le modèle qui nous a servi fait intervenir la notion de longueur de glissement, qui empêche la divergence des effets visqueux au niveau de la ligne de contact. Celle-ci est connectée à un écoulement macroscopique. Le problème est généralement abordé sous l'angle des modèles macroscopiques qui sont peu sensibles aux paramètres microscopiques et qui annonçaient la transition comme critique avec des temps de relaxation qui divergent et un angle de contact qui devient nul.

Bibliographie du Chapitre VI

Bertozzi A. L., Münch A., Fanton X. & Cazabat A. M., 1998, Contact Line Stability and "Undercompressive Shocks" in Driven Thin Film Flow, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5169.

Bertozzi A.L., Münch A. & Shearer M., 1999, Undercompressive shocks in thin film flows, *Physica* (Amsterdam) D**134**, 431-464.

Sedev R. V. & Petrov J. G., 1991, The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment, *Colloids Surf.* **53**, 147.

7. Conclusion.

Figure 7.1 Phrase de conclusion de l'histoire des Shadocks.

7.1. Nature de la transition de mouillage dynamique

Cette thèse présente une contribution à l'étude de la transition de mouillage dynamique. Parmi les différentes transitions de mouillage dynamique existant, le cas de gouttes ruisselant sur un plan incliné a été évoqué. Les gouttes restent rondes pour de faibles vitesses puis au fur et à mesure que la vitesse augmente, l'arrière des gouttes se déforme : il adopte d'abord une forme de coin qui devient de plus en plus pointu et qui finit par perler. Celle étudiée théoriquement par Landau et Levich consiste à retirer à vitesse constante une plaque hors d'un liquide et à calculer l'épaisseur du dépôt liquide. Selon la vitesse de tirage, le ménisque évolue, d'une forme stationnaire vers la forme d'un film liquide qui se dépose sur la plaque. Cette transition a été étudiée sur le plan expérimental par Blake qui a observé une mise en pointe de la ligne de contact à partir d'une vitesse seuil. Nous avons choisi d'approfondir l'étude du passage d'un ménisque stationnaire à un film entraîné.

Une façon de caractériser ces transitions consiste à mesurer l'angle de contact de reculée et d'étudier son évolution en fonction de la vitesse de déplacement du liquide par rapport au substrat. Toutes les études théoriques et expérimentales s'accordent pour dire que cet angle de contact diminue quand la vitesse augmente. La transition reste cependant mal décrite. En effet, la plupart des modèles prédisent un angle de contact apparent nul au moment de la transition. Les expériences sur les gouttes et sur le ménisque dynamique ont pu montrer qu'il n'en était rien. De plus, les transitions semblent dépendantes de la géométrie et ne présentent pas toutes le même nombre capillaire de transition. Dans certains cas, les phénomènes qui apparaissent à la transition ne sont pas décrits par les théories : parfois on observe une déformation de la ligne de contact qui se met en coin et dans notre cas, un bourrelet capillaire se forme. La difficulté des modèles à prédire le comportement du liquide provient du fait que les solutions fournies doivent respecter les conditions aux limites données à grande échelle d'un côté (la présence du bain ou de l'ensemble de la goutte), et celles à petite échelle au niveau de la ligne de contact.

La transition que l'on a observée illustre parfaitement la nécessité de prendre en compte les deux échelles : elle se caractérise par le dépôt d'un film liquide qui présente deux épaisseurs différentes, l'une fixée par la physique de la ligne de contact et l'autre par la présence du réservoir liquide. Le raccordement des deux régions du film s'effectue par l'apparition du bourrelet que l'on a observé. Ce bourrelet n'a pas été prévu par Landau et Levich qui n'ont fourni que des prédictions sur l'épaisseur d'un film entraîné en l'absence de conditions aux limites.

La relaxation de la ligne de contact a été étudiée pour tester l'un des critères de criticité de la transition. Quand on perturbe régulièrement celle-ci, les temps de relaxation divergent dans le cas d'une transition critique. On a pu tester la relaxation de la ligne de contact dans le cas d'une perturbation localisée et dans le cas d'une perturbation périodique. Dans les deux cas, à la transition et au-delà de la transition, les perturbations relaxent en un temps fini.

Les expériences s'opposent en partie à la théorie quasi-statique. Bien en dessous de la vitesse d'entraînement les observations expérimentales sont en bon accord avec les prédictions du modèle quasi-statique. Ce n'est plus vrai à la transition que l'on observe. En effet, si on considère les courbes de la figure 6.16 (qui donne la hauteur du ménisque en fonction de Ca) et que l'on

inverse la formule du ménisque statique pour obtenir l'angle de contact, on s'aperçoit que celui-ci s'annule à la transition puis devient négatif ($Z_{cl} > \sqrt{2}\, l_\gamma$). On se rend alors compte que résoudre le problème statique en imposant comme condition aux limites un angle de contact négatif donnerait une forme de film liquide absurde. La théorie quasi-statique ne se montre valable qu'à des nombres capillaires proche de zéro. De plus, la formulation élastique de la ligne de contact suppose l'universalité de la relation $\theta(Ca)$ et en particulier du point de transition. Nous avons pu voir qu'il n'en était rien : les gouttes transitent à un nombre capillaire différent de celui que l'on observe et différent de celui que Blake observe pour la mise en coin de la ligne de contact. Les angles de contact dans chacun des cas étaient différent les un des autres. Il faut ajouter à cela que la prédiction selon lesquelle la ligne de contact est rugueuse à la transition pour toute longueur d'onde de perturbation est inexacte elle aussi.

La théorie selon laquelle la transition serait critique : temps de relaxation infini et angle de contact nul, a été invalidée par l'expérience. La transition de Landau-Levich est non critique et ceci grâce au bourrelet capillaire qui apparaît dès qu'il y a entraînement d'un film liquide. De ce fait, la ligne de contact affiche une vitesse constante par rapport à la plaque et celle-ci correspond au nombre capillaire de la transition. Le film liquide est séparé en deux régions, l'une plus épaisse se trouve juste en dessous de la ligne de contact : c'est le bourrelet capillaire, l'autre a l'épaisseur calculée par Landau et Levich. Le raccordement entre les deux se fait par le biais d'un choc capillaire qui se propage à l'intérieur du film liquide depuis la ligne de contact vers le bain.

7.2. Problèmes ouverts.

La géométrie choisie était celle d'une plaque perpendiculaire à la surface du liquide. Nous n'avons pas étudié les cas de plaques inclinées qui sortiraient du bain et qui permettraient d'abaisser les effets de la gravité. L'influence de l'inclinaison de la plaque sur la vitesse de transition reste encore indéterminée même si l'on suppose qu'elle aura pour effet d'abaisser le nombre capillaire de la transition.

L'inclinaison de la plaque permettra aussi l'étude directe de l'angle de contact de reculée rendu accessible par l'inclinaison et la projection d'une nappe laser. Ci-dessous, des photos faites lors d'expériences préliminaires obtenues par projection de la nappe laser :

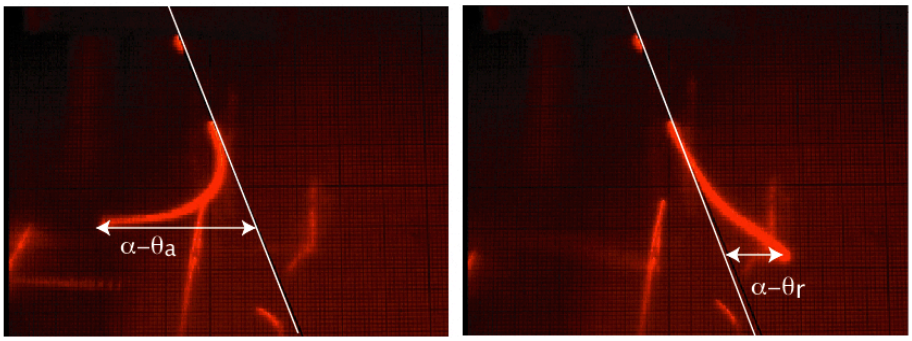


Figure 7.2 : Photos de la nappe laser déviée à gauche par l'angle d'avancée pour une plaque en plongée, à droite par l'angle de reculée pour une plaque en retrait. En blanc, la nappe laser telle qu'elle serait en l'absence de la plaque.

La déviation de la nappe laser est directement reliée à l'angle de contact d'avancée ou de reculée du liquide sur la plaque. L'étude de la transition de mouillage dynamique sur plaque inclinée et sur fibre cylindrique permettra de compléter l'étude.

Nous avons pu constaté que le modèle hydrodynamique multi-échelles décrit assez bien la transition. Il reste cependant éloigné de 20% des résultats expérimentaux en ne tenant pas compte de l'hystérésis. Même si les 7° de celle-ci peuvent être considérés comme faibles, ils peuvent être suffisants pour déplacer le nombre capillaire critique de 20% et le rendre égal à Ca*. Celui-ci se trouve effectivement à moins de 20% de Ca_c. Le modèle hydrodynamique multi-échelles avec θ_r comme condition aux limites est bon à Ca=0 puisque θ_r est la définition de θ_{app} à Ca=0. Près de la transition le modèle s'éloigne de 20% de la réalité. Alors que la solution statique est linéairement stable à Ca*, on peut se demander pourquoi le film entraîné fabrique un bourrelet ? Une certaine incompréhension du phénomène demeure puisqu'on prédit que le ménisque est linéairement stable face aux perturbations (à Ca*et même au-delà) et que celui-ci transite tout de même vers un film entraîné. Il semble raisonnable d'attribuer à l'hystérésis l'entraînement prématuré du film liquide.

8. Annexes.

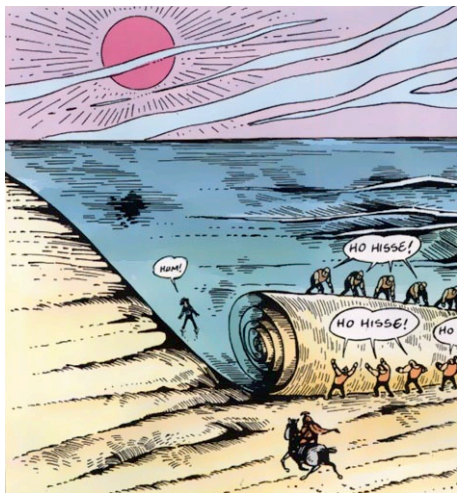
a) b) 

Figure 8.1 : Ce que l'on peut faire grâce à la tension de surface d'un liquide. A gauche, un tableau de Dali : "*Moi même à l'age de 6 ans, quand je croyais être petite fille, en train de soulever avec une extrême précaution la peau de la mer pour observer un chien dormant dans l'ombre de l'eau*", 1950 ; à droite : les rouleurs de la mer, dessin extrait de la bande dessinée Philémon de Fred, 1980.

8.1. A : Programme de détection de la ligne de contact.

```
import ij.*;
import ij.process.*;
import ij.gui.*;
import java.awt.*;
import java.awt.event.*;
import java.io.*;
import ij.plugin.*;
import java.lang.*;
import ij.io.*;
import ij.plugin.filter.PlugInFilter;

public class Line_Detector implements PlugIn, KeyListener {

//flag d'attente de la selection
boolean Stop=true;

//répertoire des donnees
String directory;

//chemin d'acces aux donnees
String path;

//fichier de donnees
String file;

//Tableau de resultats
int ligneMax;

        public void run(String arg) {
//Possibilite de keylistener
        IJ.getInstance().addKeyListener(this);
        IJ.getTextPanel().addKeyListener(this);

//Localisation du fichier de donnees
        OpenDialog od = new OpenDialog("Open" ,"");
        directory =od.getDirectory();
        file = od.getFileName();
        IJ.write("" + directory + file + "");
```

```
        path = directory + file;

//Fabrication et affichage du stack correspondant
        ImagePlus imp = new ImagePlus(path);
        ImageStack stack = imp.getStack();
        imp.show();
//Taille du stack

        int stackHeight=stack.getHeight();
        int stackWidth=stack.getWidth();
        IJ.write("stackHeight=" + stackHeight + " stackWidth=" + stackWidth + "");

//Choix de l'image de reference et de la largeur sur laquelle on construit le profil de reference

// Choix de la largeur de la fenetre de convolution
        int N=stack.getSize();
   int Sref=N;
        int LargFen=5;
        int largConv=0;
        int posPic=0;
        int posMil=0;
        boolean fullwidth=false;
        GenericDialog gd = new GenericDialog("Parametres");
        gd.addNumericField("No image reference",Sref,0);
        gd.addNumericField("Demi largeur de convolution (+1)",largConv,0);
        gd.addNumericField("Demi largeur d'integration.",LargFen,0);
        gd.addCheckbox("Integrer sur toute la largeur",fullwidth);
        gd.addNumericField("Position d'un des pics",posPic,0);
        gd.addNumericField("Position du milieu",posMil,0);
        gd.showDialog();
        Sref = (int) gd.getNextNumber();
        largConv = (int) gd.getNextNumber();
        LargFen = (int) gd.getNextNumber();
        fullwidth= gd.getNextBoolean();
        posPic = (int) gd.getNextNumber();
        posMil = (int) gd.getNextNumber();
        if (2*LargFen > stackWidth) {
                IJ.write("La largeur d'integration ne peut pas etre plus grande que l'image!");
                fullwidth=true;
        }
        if (2*largConv > stackWidth) {
                IJ.write("La largeur de convolution ne peut pas etre plus grande que l'image!");
                largConv=0;
```

```
        }
        IJ.write("Image de reference no " + Sref);
        IJ.write("Largeur de convolution: " + largConv);
        IJ.write("Largeur d'integration pour la ligne de reference: " + LargFen);

//Selection de la ligne sur laquelle on va definir le profil de reference
        IJ.write("Selectionnez la ligne de reference et appuyez sur la touche espace.");

        while(Stop){
        };
        Roi r=imp.getRoi();
        Rectangle roi=r.getBounds();

//Recherche du centre de la ligne
        double X=roi.getX();
        double Y=roi.getY();
        double H = roi.getHeight();
        double Moitie = Math.ceil((2*Y+H)/2);
        Double convert=new Double(Moitie);
        int centre=convert.intValue();
        Double convert2=new Double(H);
        int hline=convert2.intValue();
        Double convert3=new Double(Y);
        int yint=convert3.intValue();
        Double convert4=new Double(X);
        int lignex=convert4.intValue();
        IJ.write("X=" + X + "Y=" + Y + " H=" + H +" centre =" + centre + "");
    if (lignex+LargFen > stackWidth) {
                IJ.write("La fenetre d'integration sort de l'image");
                fullwidth=true;
        }
        if (lignex-LargFen < 0) {
                IJ.write("La fenetre d'integration sort de l'image");
                fullwidth=true;
        }

// Calcul du profil de reference
    ImageProcessor ip = stack.getProcessor(Sref);
        double[] profilref= new double[hline] ;
// moyenne sur toute la largeur
        if (fullwidth) {
                for (int j=0 ; j < hline ; j++){
                        for (int i = 0 ; i < stackWidth ; i++) {
```

```
                        profilref[j]=profilref[j]+ip.getPixel(i,yint+j) ;
                    }
                    profilref[j]=profilref[j]/stackWidth;
                }
        }
        else {
                int nlarg = 2*LargFen+1;
                for (int j=0 ; j < hline ; j++){
                    for (int i = -LargFen; i <= LargFen  ; i++) {
                        profilref[j]=profilref[j]+ip.getPixel(lignex+i,yint+j) ;
                    }
                    profilref[j]=profilref[j]/nlarg;
                    IJ.write(""+profilref[j]);
                }

        }
// Creer un stack pour afficher l'image de convolution
//     ImageStack convstack = new ImageStack(stackWidth, stackHeight);
// Ouvrir un fichier pour stocker l'evolution de l'amplitude
  PrintWriter pwa = null;
      try {
         FileOutputStream fosa = new FileOutputStream(directory+"Amplitude.txt");
         BufferedOutputStream bosa = new BufferedOutputStream(fosa);
         pwa = new PrintWriter(bosa);
      }
      catch (IOException e) {
         IJ.write("" + e);
      }

// Boucle sur les differentes images du stack
  for(int i=0; i<N ; i++){
                IJ.write("Traitement de l'image no "+ i+" ");
                PrintWriter pw = null;
                String name = imp.getTitle() + i+".txt" ;
      try {
         FileOutputStream fos = new FileOutputStream(directory+name);
         BufferedOutputStream bos = new BufferedOutputStream(fos);
         pw = new PrintWriter(bos);
      }
      catch (IOException e) {
         IJ.write("" + e);
      }
      String ls = System.getProperty("line.separator");
```

```
//Fabrication de l'image Processor correspondantà l'image qu'on traite
        ip = stack.getProcessor(i+1);
// Creer un ImageProcessor pour stocker provisoirement l'image de convolution
//     FloatProcessor convimg = new FloatProcessor(stackWidth, stackHeight);
// Initialiser les positions min et max de la ligne
    double minpos=stackHeight;
        double maxpos=0;
        double ampl=0;
        double picHaut=0;
        double milHaut=0;
        double deltapic=0;
//convolution de la ligne de pixels par le profil de reference
    int ypos=0;
// boucle sur les colonnes de l'image
        for(int j=0; j < stackWidth ; j++){
            double convMax =0;
            double[] somme = new double[stackHeight] ;
//Calcul de la multiplication d'une ligne de l'image par le profil de reference
            for(int k=0; k<stackHeight-hline ; k++) {
                        somme[k]=0;
// Cas ou la largeur de la fenetre de convolution est superieure a 1
                        if (largConv>0 && j >= largConv && j <= stackWidth-largConv) {

                                for (int l=0; l<hline ; l++) {
                                        for(int m=-largConv; m <=largConv ; m++) {

      somme[k]=somme[k]+ip.getPixel(j+m,k+l)*profilref[l];
                                        }
                                }
                        }
// Cas ou la largeur de la fenetre de convolution est egale a 1
                        else {
                                for (int l=0; l<hline ; l++) {
                                        somme[k]=somme[k]+ip.getPixel(j,k+l)*profilref[l];
                                }
                        }
// Recherche du maximum a un pixel pres
                        if (somme[k] > convMax) {
                                convMax=somme[k] ;
                                ypos=k;
                        }
            }
```

```
// Interpolation subpixel
// Fit de la parabole
// M est l'abscisse du maximum de convolution
		double M,d,D,div;
		if (ypos>0 && ypos < stackHeight) {
			d=somme[ypos+1]-somme[ypos-1];
			D=somme[ypos+1]+somme[ypos-1]-2*convMax;
			M=-0.5*d/D+ypos;
		}
		else {
			M=ypos;
		}
		M=M+0.5*H;
		if (M > maxpos) {
			maxpos=M;
		}
		if (M < minpos) {
			minpos=M;
		}
// Image J prend l'origine de l'axe vertical sur le haut de l'image
// On remet les coordonnees a l'endroit
		M=stackHeight-M;
		if (j == posPic) {
			picHaut = M;
		}
		if (j == posMil) {
			milHaut = M ;
		}
// ecriture sur le fichier
		pw.print(j+"\t"+M+"\t"+ls);
//fin de la boucle sur les colonnes (j)
		}
		pw.close();
		deltapic=picHaut-milHaut;
		ampl=maxpos-minpos;
		pwa.print(i+"\t"+ampl+"\t"+deltapic+"\t"+ls);
// Ajouter l'image de convolution au stack
//	convstack.addSlice(""+i, convimg);
//Fin de la boucle sur les images (i)
  }
 pwa.close();
//  ImagePlus convimp = new ImagePlus("convolution", convstack);
//  convimp.show();
```

```
  IJ.write("vos fichiers sont prets");

//Fin de la Classe
}


 // Methods required by the KeyListener interface
   public void keyPressed(KeyEvent e) {
                    Stop=false;
         IJ.write("caught keystroke ... Stop is " + Stop +".");
                    int key = e.getKeyCode();
                    if (key == KeyEvent.VK_ENTER) {
                    return;
                    }
}
   public void keyReleased(KeyEvent e) {}
   public void keyTyped(KeyEvent e) {}

}
```

8.2. B : Programme de détection du reflet déformé du fil .

```
import ij.*;
import ij.plugin.filter.PlugInFilter;
import ij.gui.*;
import ij.io.*;
import ij.measure.*;
import ij.process.*;
import ij.text.*;
import java.awt.*;
import java.awt.event.*;
import java.io.*;
import java.lang.*;
import ij.plugin.*;

public class det_fil11 implements PlugInFilter, MouseListener,KeyListener{

//flag d'attente de la selection
boolean Stop=true;
boolean ClicSouris=false;
ImagePlus imp;
ImageCanvas canvas ;
private int xpos;
private int ypos ;


public int setup(String arg, ImagePlus imp) {
                this.imp = imp;
                return DOES_8G;
        }


                public void run(ImageProcessor ip) {
                        ImageWindow win = imp.getWindow();
                        canvas = win.getCanvas();
                        canvas.addKeyListener(this);
                        canvas.addMouseListener(this);
                        int width,height ;
                        int posFil1x=0;
```

```
int posFil1y=0;
int posFil2x=0;
int posFil2y=0;
int posFilrefx=0;
int posFilrefy=0;
int latExcur=40;
int largeurRef=16;
int demiLargeur=largeurRef/2;
double[] correlation = new double[2*latExcur] ;
double[] profilref= new double[largeurRef] ;
width = ip.getWidth() ;
height = ip.getHeight() ;
ImageStack stack = imp.getStack();
int N=stack.getSize();
ImageProcessor ipc ;
double[][] lignepos = new double[N][height];
int xref[] = new int[height];
int posMenBas[] = new int[N];
int posMenHaut[] = new int[N];
// ouvrir un fichier pour stocker les resultats
PrintWriter pw = null;
String name = "lignedef.txt" ;
try {
        FileOutputStream fos = new FileOutputStream(name);
        BufferedOutputStream bos = new BufferedOutputStream(fos);
        pw = new PrintWriter(bos);
}
catch (IOException e) {
        IJ.write("" + e);
}
String ls = System.getProperty("line.separator");
// ImageStack stack = imp.getStack();
// int N=stack.getSize();
IJ.log("Cliquez sur le point haut du fil non deforme");
while(!ClicSouris){
};
ClicSouris=false;
posFil1x = xpos;
posFil1y = ypos;
IJ.log("Cliquez sur le point bas du fil non deforme");
while(!ClicSouris){
};
ClicSouris=false;
```

```
                        posFil2x = xpos;
                        posFil2y = ypos;
                        if (posFil1x == posFil2x) {
                                IJ.log("La ligne ne peut etre verticale !");
                        }
                        GenericDialog gd = new GenericDialog("Parametres");
                        int Sref=0;
                        gd.addNumericField("No image reference",Sref,0);
                        gd.showDialog();
                        Sref = (int) gd.getNextNumber();
                        IJ.log("Image de reference no " + Sref);
                        ipc = stack.getProcessor(Sref);
                        IJ.log("Cliquez pour definir le profil de reference");
                        while(!ClicSouris){
                        };
                        ClicSouris=false;
                        posFilrefx = xpos;
                        posFilrefy = ypos;
// Equation du fil non deforme
// x - posFil1x = a (posFil2x - posFil1x)
// y - posFil1y = a (posFil2y - posFil1y)
// y = posFil1y + (x - posFil1x)*(posFil2y - posFil1y)/(posFil2x - posFil1x)
//  x = posFil1x + (y - posFil1y)*(posFil2x - posFil1x)/(posFil2y - posFil1y)/

                        double pentefil = 0;
                        pentefil = pentefil + posFil2x - posFil1x ;
                        double pentefilden = 0 ;
                        pentefilden = pentefilden + posFil2y - posFil1y;
                        pentefil = pentefil/pentefilden ;
                        for (int row=0 ; row<height ; row++){
                                        xref[row]=posFil1x + (int) ((row - posFil1y)*pentefil);
                                        pw.print(row+"\t"+xref[row]+ls);
                        }
                // recuperer le profil de reference
                        profilref=ipc.getLine(posFilrefx-
demiLargeur,posFilrefy,posFilrefx+demiLargeur,posFilrefy);
        // determiner les positions des menisques haut et bas en fonction du temps
        // Attention sur Image J, l'axe y est oriente vers le bas
        // Si y est superieur a posMenBas, on ne fait pas le calcul de la position de ligne
        // Si y est inferieur a posMenHaut, on ne fait pas le calcul de la position de ligne
                        IJ.log("Cliquez sur la position du menisque haut sur la 1ere image");
                        while(!ClicSouris){
                        };
```

```
                    ClicSouris=false;
                    int posMenHautIni = ypos;
                    IJ.log("Cliquez sur la position du menisque bas sur la 1ere image");
                    while(!ClicSouris){
                    };
                    ClicSouris=false;
                    int posMenBasIni = ypos;
                    IJ.log("Cliquez sur la position du menisque haut sur la derniere image");

                    while(!ClicSouris){
                    };
                    ClicSouris=false;
                    int posMenHautFin = ypos;
                    IJ.log("Cliquez sur la position du menisque bas sur la derniere image");

                    while(!ClicSouris){
                    };
                    ClicSouris=false;
                    int posMenBasFin = ypos;
                    double unSurN = 1./(N-1);
                    double penteBas = unSurN*(posMenBasFin-posMenBasIni);
                    double penteHaut = unSurN*(posMenHautFin-posMenHautIni);
                    for (int nimage=0 ; nimage < N ; nimage++){
                            posMenBas[nimage]=posMenBasIni+ (int) penteBas*nimage;
                            posMenHaut[nimage]=posMenHautIni+ (int) penteHaut*nimage;
                            IJ.write(""+posMenBas[nimage]+" "+posMenHaut[nimage]);
                    }
            // chercher la position de la ligne deformee sur toutes les images du stack
                    for (int nimage=0 ; nimage < N ; nimage++){
                            pw.print("xd"+nimage+ls);
                            IJ.log("image : "+nimage);
                            ipc = stack.getProcessor(nimage+1) ;
                            for (int row=0 ; row<height ; row++){
                                    if (row > posMenHaut[nimage] && (row-350) <
posMenBas[nimage]) {
                                            double maxcor = 0;
                                            int mmax=0 ;
                                            for (int m=-latExcur ; m<latExcur ;m++){
                                                    correlation[m+latExcur]=0 ;
                                                    for (int n=-demiLargeur ; n<demiLargeur ;
n++){
```

```
        correlation[m+latExcur]=correlation[m+latExcur]+profilref[n+demiLargeur]*ipc.getPixe
l(xref[row]+m+n,row);
                                                }
                                                if (correlation[m+latExcur] > maxcor){
                                                        maxcor = correlation[m+latExcur] ;
                                                        mmax = m;
                                                }
                                        }
                        // interpolation
                                        double d,D,div;
                                        if (mmax > -latExcur && mmax < latExcur-1){
                                                d=correlation[mmax+latExcur+1]-
correlation[mmax+latExcur-1];

        D=correlation[mmax+latExcur+1]+correlation[mmax+latExcur-1]-2*maxcor;
                                                lignepos[nimage][row] = -0.5*d/D +
mmax;
                                        }
                                        else {
                                                lignepos[nimage][row] = mmax ;
                                        }
                                }
                                else {
                                        lignepos[nimage][row] = 0 ;
                                }
                                pw.print(lignepos[nimage][row]+ls);
                        }
                }
        pw.close();
        IJ.log("Fini");
        }

// Methods required by the MouseListener interface
        public void mousePressed(MouseEvent e) {
                int x = e.getX();
                int y = e.getY();
                xpos = canvas.offScreenX(x);
                ypos = canvas.offScreenY(y);
                IJ.log("Mouse pressed: "+xpos+","+ypos+modifiers(e.getModifiers()));
                //IJ.log("Right button: "+((e.getModifiers()&Event.META_MASK)!=0));
                ClicSouris=true;
        }
```

```
        public void mouseReleased(MouseEvent e) {
                IJ.log("mouseReleased: ");
        }

        public void mouseDragged(MouseEvent e) {
                int x = e.getX();
                int y = e.getY();
                int offscreenX = canvas.offScreenX(x);
                int offscreenY = canvas.offScreenY(y);
                IJ.log("Mouse dragged:
"+offscreenX+","+offscreenY+modifiers(e.getModifiers()));
        }
        public void mouseExited(MouseEvent e) {}
        public void mouseClicked(MouseEvent e) {}
        public void mouseEntered(MouseEvent e) {}
        public void mouseMoved(MouseEvent e) {}

        public static String modifiers(int flags) {
                String s = " [ ";
                if (flags == 0) return "";
                if ((flags & Event.SHIFT_MASK) != 0) s += "Shift ";
                if ((flags & Event.CTRL_MASK) != 0) s += "Control ";
                if ((flags & Event.META_MASK) != 0) s += "Meta (right button) ";
                if ((flags & Event.ALT_MASK) != 0) s += "Alt ";
                s += "]";
                if (s.equals(" [ ]"))
                        s = " [no modifiers]";
                return s;
        }

// Methods required by the KeyListener interface
   public void keyPressed(KeyEvent e) {
                int key = e.getKeyCode();
                if (key == KeyEvent.VK_SPACE) {
                        Stop=false;
                        IJ.write("caught keystroke ... Stop is " + Stop +".");
                        return;
                }
        }
   public void keyReleased(KeyEvent e) {}
   public void keyTyped(KeyEvent e) {}
}
```

8.3. C : Relaxation of a dewetting contact line Part 2: Experiments.

Under consideration for publication in J. Fluid Mech.

Relaxation of a dewetting contact line Part 2: Experiments

By GILES DELON[1], MARC FERMIGIER[1], JACCO H. SNOEIJER[1,2] AND BRUNO ANDREOTTI[1]

[1] Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

[2] School of Mathematics, University of Bristol, University Walk, Bristol BS8 1TW, United Kingdom

(Received 15 January 2007)

The dynamics of receding contact lines is investigated experimentally through controlled perturbations of a meniscus in a dip coating experiment. We first characterize stationary menisci and their breakdown at the coating transition. It is then shown that the dynamics of both liquid deposition and long-wavelength perturbations adiabatically follow these stationary states. This provides a first experimental access to the entire bifurcation diagram of dynamical wetting, confirming the hydrodynamic theory developed in Part 1. In contrast to quasi-static theories based on a dynamic contact angle, we demonstrate that the transition strongly depends on the large scale flow geometry. We then establish the dispersion relation for large wavenumbers, for which we find that σ is linear in q. The speed dependence of σ is well described by hydrodynamic theory, in particular the absence of diverging time-scales at the critical point. Finally, we highlight some open problems related to contact angle hysteresis that lead beyond the current description.

1. Introduction

Moving contact lines have been studied for more than thirty years but constitute still an open problem in fluid mechanics. The difficulty comes from the existence of six decades of length scale separating the macroscopic scale from the molecular scale that become active as soon as a contact line moves, due to viscous diffusion. This effect may be seen in the classical hydrodynamics description, where the no-slip boundary condition leads to a divergence of viscous stresses at the contact line (Huh & Scriven 1971, Dussan et al. 1974). Of course, this singularity can be avoided by considering molecular physics that goes beyond hydrodynamics, such as the description of diffuse interfaces (Pismen & Pomeau 2000), Van der Waals interactions (Teletzke & al. 1988), or a slip at the solid substrate (Thompson & Robbins 1989). The latter mechanism has recently been accessed experimentally (Schmatko et al. 2005, Cottin-Bizonne et al. 2005), showing that slip really occurs and is not an ad hoc quantity to save the hydrodynamic description. Over a large range of shear rates, the velocity v_s of the last layer of molecules was found proportional to the velocity gradient $\dot{\gamma}$,

$$v_s = l_s \dot{\gamma} \ , \tag{1.1}$$

where l_s is the slip length. According to these experiments and molecular dynamics simulations (Thompson & Troian 1997 , Barrat & Bocquet 1999), large slip lengths are associated to a hydrophobic behaviour. For moderately large contact angles, the slip

length is of the order of a few molecule sizes. Even though, the difficulty of the moving contact line problem arises from the very large interface curvatures near the contact line, required to balance the viscous stresses (Voinov 1976, Cox 1986). This strongly curved region has to be matched to the macroscopic flow, which is particularly challenging in the dewetting case (Eggers 2004, Eggers 2005).

On the experimental side, this problem is essentially studied by examining the macroscopic interface shape as a function of the properly rescaled contact line speed U, (e.g. see Hoffman 1975, Dussan et al. 1991, Le Grand et al. 2005), called the capillary number:

$$\mathrm{Ca} = \frac{\eta U}{\gamma} , \tag{1.2}$$

where η and γ are viscosity and surface tensions respectively. However, macroscopically observable parameters, such as the dynamic contact angle, are not very sensitive to distinguish the microscopic contact line models. Golestanian & Raphael proposed that, by studying *perturbations* of contact lines, one could discriminate between different dissipation models at the contact line. Their analysis is based on the elastic-like description for *static* contact lines (Joanny & de Gennes 1984, de Gennes 1986a): a small perturbation of the contact line position with wavector q involves the deformation of the free surface over a distance $1/q$ resulting in an elastic capillary energy proportional to $|q|$. The contact line returns to its equilibrium straight configuration with a characteristic time σ^{-1} such that, in the limit of small contact angles θ,

$$\sigma \propto \frac{\gamma}{\eta}\theta^3|q|. \tag{1.3}$$

The θ^3 dependence reflects the visco-capillary balance within the wedge of liquid bounded by the solid substrate and the free surface. Ondarçuhu & Veyssié 1991 were the first to experimentally study this dispersion relation for a static contact line and they confirmed in particular the $|q|$ dependence in the limit of large q. Marsh & Cazabat 1993 examined the relaxation of a very slowly moving contact line, distorted by an isolated chemical defect. They showed that the relaxing line profiles can be described by functions of the form $\ln(y^2 + c^2t^2)$, where y is the coordinate along the contact line and c is the characteristic speed $\propto \gamma\theta^3/\eta$. This logarithmic shape is also a direct consequence of the peculiar contact line elasticity (de Gennes 1986a).

In the case of *receding* contact lines, the quasi-static theory by Golestanian & Raphael predicts that the relaxation time σ^{-1} should increase with contact line speed and diverge at the dynamic entrainment transition, i.e. when a steady meniscus can no longer be sustained. An intriguing consequence of this is that perturbations due to small-scale inhomogeneities of the substrate are no longer damped at the critical point, leading to a roughening of the contact line (Golestanian & Raphael 2003). This scenario contrasts the dispersion relation obtained from the full-scale hydrodynamic calculation presented in our preceding paper (Part 1, Snoeijer et al. 2007), predicting a finite relaxation time for perturbations smaller than the capillary length. This hydrodynamic calculation explicitly accounts for viscous dissipation at all lengths and is thus expected to be more accurate than a quasi-static approach, in which dissipative effects enter through an effective boundary condition.

In this paper we experimentally study the global stability and relaxation times of a contact line in the context of a simple dip-coating experiment (figure 1). When a vertical plate is withdrawn from a liquid bath at velocities below the coating transition, the contact line equilibrates and we study the relaxation of well-controlled perturbations. It is found that the relaxation times indeed increase as the entrainment transition is

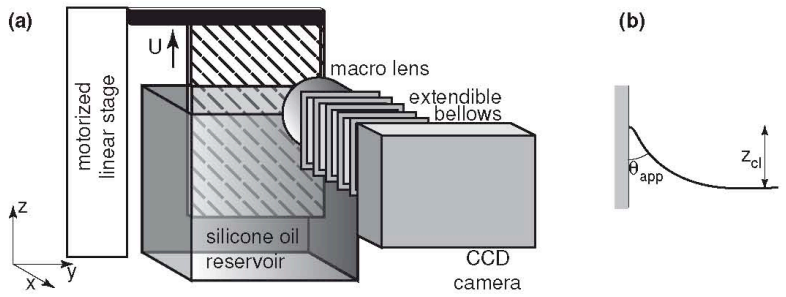


FIGURE 1. Experimental set-up. *(a)* A vertical plate is withdrawn at velocity U_p from a bath of liquid that does not wet spontaneously on it. *(b)* Definition of meniscus rise z_{cl} and the apparent contact angle θ_{app}.

approached. However, as we have shown previously (Snoeijer et al. 2006), the transition is not critical because relaxation times remain finite at threshold. The full dispersion relation is established and compared quantitatively to hydrodynamic results. Above the transition it is found that transients evolve adiabatically through a succession of quasi-steady states. We can thus, for the first time, experimentally access the full bifurcation structure of the wetting transition, using these transient states. Our experiments confirm the nontrivial bifurcation scenario proposed in Part 1.

The paper is organized as follows. In Sec. 2 we describe briefly the experimental set-up and the physico-chemical properties of the system used. The framework of the hydrodynamic theory developped in Part 1 is briefly recalled in Sec. 3. In Sec. 4, we then examine the global shape of the meniscus, essentially characterized by its height above the liquid bath. We determine the critical velocity for meniscus stability and investigate the bifurcation diagram from transients evolution to liquid deposition. Section 5 is devoted to the analysis of the contact line relaxation. We first examine periodic pertubations created by rows of defects moving through the contact line. These perturbations are shown to decay with a rate σ proportional to the wavevector q, as for a static contact line. We also examine the $q = 0$ mode, i.e. the relaxation of the average meniscus height to its stationary position. In Sec. 6 we show that the variation of σ with respect to the capillary number and its behavior near the entrainment transition are well described by the hydrodynamic theory. We complete this discussion of contact line relaxation, in Sec. 7, by presenting experiments on localized perturbations. In the conclusion we finally address several open problems in contact line dynamics, particularly, the possible influence of hysteresis which has not yet been studied properly.

2. Experimental set-up

The experiment simply consists of withdrawing a non-wetting plate from a vessel filled with viscous liquid (figure 1). The plate is a 5 cm wide strip, cut from a silicon wafer (Siltronix). A thin layer of fluorinated material is deposited on the wafer by dip coating

in a solution of FC 725 (3M) in ethyl acetate. The liquids used are polydimethylsiloxanes (PDMS, Rhodorsil 47V series) with dynamic viscosities η ranging from 1 to 5 Pa.s (the corresponding average molecular weights range from 21000 to 40000), surface tension $\gamma = 21$ mN/m and density $\rho = 980$ kg/m^3. The corresponding capillary length is $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g} = 1.46$ mm. This particular physico-chemical system was chosen because high molecular weight PDMS is non volatile and its low surface tension inhibits rapid contamination of the free surface. In addition, this allows a direct comparison with other experiments performed with the same system in a different geometry.

PDMS is a molten polymer and it exhibits an entanglement transition at a molecular weight around 20000 (Rahalker et al. 1984). The flow behavior is Newtonian up to a critical shear rate $\dot{\gamma}_c$ which decreases with the molecular weight. For the fluids used in this study, $\dot{\gamma}_c \approx 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ (Lee et al. 1970). This critical value, above which shear thinning is observed, should be compared to the experimental shear rates at the macroscopic and microscopic scales. At the macroscopic scale $\dot{\gamma} \approx U_p/l_\gamma$, which never exceeds 0.1 s^{-1}. Thus we expect a purely newtonian behavior of the liquid at the scale of the capillary length. At the microscopic scale $\dot{\gamma} \approx U_p/a$, where a is a molecular size of the order of 10 nm. The shear rate can thus reach $10^4\,\mathrm{s}^{-1}$ very close to the contact line and a moderate decrease of the viscosity might take place (Lee et al. 1970).

We were not able to measure directly the slip length of our system, but it can be estimated as follows. Starting from the length of the Si-Si binding (around 0.3 nm) and from the number of monomers (around 25^2 for the high viscosity oil of $\eta = 4.95$ Pa.s), we obtain the size $a \simeq 7.5$ nm of a molecule (Le Grand et al. 2005). It is known from molecular dynamics simulations that contact angles lower than 90°, for which the interaction between the liquid and the substrate is attractive, give rise to a slip length of the order of 2 molecular lengths (Thompson & Troian 1997). Throughout the paper we therefore use the value $l_s \simeq 2a \simeq 15$ nm$\simeq 10^{-5}\, l_\gamma$ when comparing to theoretical results.

PDMS partially wets the fluorinated coating with a static contact angle that can vary from one plate to another by 5°. The data presented here have been obtained for a receding contact angle of $\theta_r = 51.5°$ and an advancing contact angle of $\theta_a = 57.1°$. Like all the plates prepared for this study, the contact angle hysteresis is thus very low ($\theta_a - \theta_r < 7°$), as previously obtained (Rio et al. 2005).

To induce controlled perturbations of the contact line we create wetting defects on the plate using two techniques:

• controlled deposition of ink droplets on the fluorinated coating. When dried, ink has a much higher surface energy than the fluorinated coating, and it is completely wetted by the silicone oils.

• spin-coating a layer of photo-sensitive resin (SU-8 Microchem) on the surface of a silicon wafer. After UV exposure through a mask the resin is developed, leaving cylindrical posts (200 μm wide, 100 μm high) on the wafer. The whole surface is then coated with FC-725, as described above. With this technique, the surface wettability is uniform and the defects are only physical.

Both fabrication techniques produce surface defects that are able to significantly distort the contact line as they move through the meniscus.

The size of the vessel containing the liquid is chosen sufficiently large (10×10 cm^2) to avoid any capillary interaction between the meniscus on the plate and the menisci formed on the rim of the vessel. Also, the cross section of the silicon wafer is 10^{-3} times the cross section of the vessel, so that the liquid displacement by the wafer hardly affects the vertical position of the free surface. When the plate moves at its typical high velocity, 100 μm/s, the reference level in the bath is displaced only at 0.1 μm/s.

The motion of the plate is controlled within 1 μm by a motorized linear stage (New-

port Corp., linear stage M-UTM50, controller ESP300). The image of the meniscus is recorded with a CCD camera (Basler A602f, 656x492 pixels, pixel size: 9.9 μm x 9.9 μm, 100 frames/s) fitted with a macrophotography bellows and a Nikon 2.8/60 mm lens. We can thus obtain a magnification ratio of 5, in which case 1 pixel in the image corresponds to 2 μm on the object plane.

The location of the contact line is precisely determined by a cross-correlation procedure. The gray level profile corresponding to the unperturbed contact line is recorded for each experiment. This reference profile is then correlated with each vertical line of the image. The contact line position corresponds to the location of the correlation maximum. The location of this maximum is subsequently refined with subpixel resolution by interpolation around the correlation peak. This procedure is implemented as a plugin for the ImageJ software (http://rsb.info.nih.gov/ij/).

3. Hydrodynamic framework

Let us briefly describe the hydrodynamic theory to which the experimental results will be compared. We basically follow the analysis of the accompanying paper, Part 1, Snoeijer et al. 2007, which is based upon the lubrication approximation for noninertial free surface flows (Oron et al. 1997, Hocking 2001, Eggers 2004). However, to enable a *quantitative* comparison involving large contact angles, typically around 45°, we include corrections to the standard lubrication theory as proposed by Snoeijer 2006. The governing equations for the interface profile $h(z,y,t)$ then become

$$\partial_t h + \nabla \cdot (h\,\mathbf{U}) = 0\ , \tag{3.1}$$

$$\nabla\kappa - \mathbf{e}_z + \frac{3(\mathrm{Ca}\,\mathbf{e}_z - \mathbf{U})}{h(h+3l_s)} F(\theta) = \mathbf{0}\ , \tag{3.2}$$

representing mass conservation and force balance respectively. Here, $\mathbf{U}$ is the depth-averaged velocity, while κ is twice the mean curvature of the interface. The equations have been made dimensionless using the capillary length l_γ and the capillary time $\eta l_\gamma/\gamma$. The equations differ from the standard lubrication approach through a correction factor

$$F(\theta) = \frac{2}{3}\frac{\tan\theta \sin^2\theta}{\theta - \cos\theta\sin\theta}\ , \tag{3.3}$$

where $\tan\theta$ is the local slope of the interface (Snoeijer 2006). Indeed, $F(\theta) \simeq 1$ for $\theta \ll 1$. We refer to Part 1 for details on boundary conditions and the numerics of the linear stability analysis.

The theory requires two input parameters characterizing the contact line: the slip length l_s, preventing a stress divergence, and a microscopic contact angle θ_{cl}. As argued in Sec. 2, we can use a value $l_s = 10^{-5}\, l_\gamma$ estimated from the molecular size. Macroscopic results depend only logarithmically on the precise value of l_s (Voinov 1976, Cox 1986). The microscopic contact angle is unknown a priori, but it is generally assumed to be equal to the equilibrium angle. For hysteretic systems, the static angle can take any value between θ_r and θ_a. Since the results are quite sensitive to this parameter, we have produced numerical curves using three different values of θ_{cl}: receding angle $\theta_r = 51.5°$, advancing angle $\theta_a = 57.1°$ and average static angle $(\theta_a + \theta_r)/2 = 54.3°$.

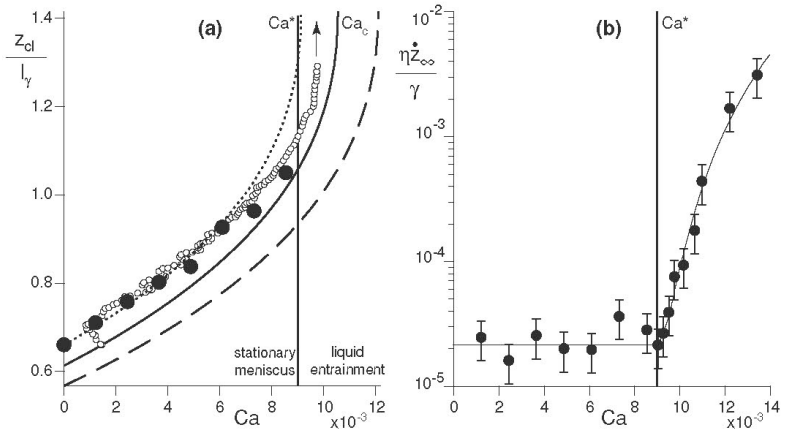


FIGURE 2. *(a)* Meniscus rise $z_{\rm cl}$ normalized by capillary length l_γ as a function of the plate capillary number Ca. Symbols (•): steady solutions, determined experimentally as a function of Ca. Symbols (○): rescaled meniscus rise $z_{\rm cl}(t)$ function of the contact line relative capillary number $\widetilde{\rm Ca}(t) = \eta(U_p - \dot{z}_{\rm cl}(t))/\gamma$, for Ca = 9.8 10^{-3} (see text). Lines: predictions from hydrodynamics theory, with microscopic contact angle $\theta_{\rm cl} = \theta_r$ (dotted), $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$ (solid), $\theta_{\rm cl} = \theta_a$ (dashed). *(b)* Rescaled contact line velocity at long time $\dot{z}_\infty$, as a function of the capillary number Ca. Each point corresponds to an average over several experiments. The error bars indicate the typical variation of the measured quantity from one experiment to the other. The solid line is a phenomenological fit of the form: $\eta\dot{z}_\infty/\gamma = c_1 + c_2({\rm Ca} - {\rm Ca}^*)^3$. c_1 is a residual ascending velocity present even below the threshold.

4. Steady menisci

4.1. *Contact line position as a function of capillary number*

When the vertical plate is at rest, the liquid rises above the bath up to a height $z_{\rm cl}$, figure 1, determined by the capillary length and the contact angle, according to the classical relation (Landau & Lifschitz 1959),

$$z_{\rm cl} = l_\gamma \sqrt{2(1 - \sin\theta)}\ , \tag{4.1}$$

where θ is the equilibrium contact angle (receding or advancing). This relation implies that a perfectly wetting liquid can achieve a maximum rise of $\sqrt{2}$ times the capillary length l_γ.

When the plate is set withdrawn with a velocity U_p, so that the contact line recedes with respect to the plate, the meniscus height increases to a new equilibrium value. The closed circles on figure 2a represent experimentally observed $z_{\rm cl}$ for various ${\rm Ca} = \eta U_p/\gamma$, showing an increase of the meniscus rise with Ca. However, beyond a critical velocity, corresponding to a capillary number Ca*, the meniscus no longer equilibrates but rises indefinitely. This is the signature of the entrainment transition: in our experiments, steady menisci cannot exist beyond ${\rm Ca}^* \approx 9.1 \times 10^{-3}$.

The dependence of $z_{\rm cl}$ on Ca can be compared to the predictions of hydrodynamic theory. As mentioned in Sec. 3, the numerical curves are quite sensitive to the boundary condition of the microscopic contact angle, $\theta_{\rm cl}$. In figures 2a we therefore present numerical curves obtained using $\theta_{\rm cl} = \theta_r$, $\theta_{\rm cl} = \theta_a$ and $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$. The experi-

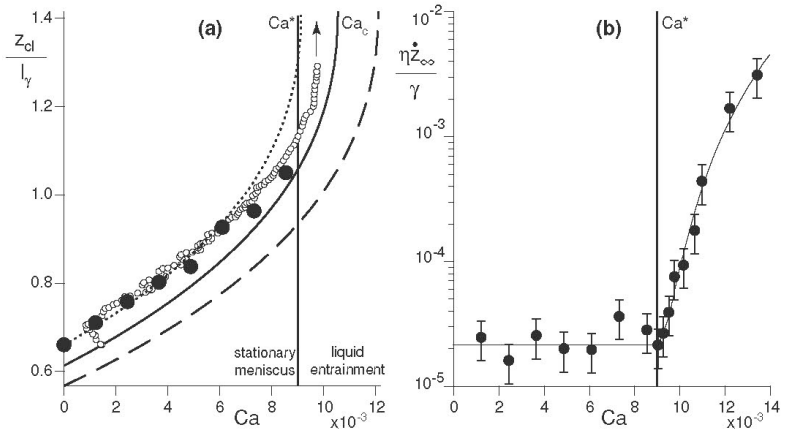


FIGURE 2. *(a)* Meniscus rise $z_{\rm cl}$ normalized by capillary length l_γ as a function of the plate capillary number Ca. Symbols (•): steady solutions, determined experimentally as a function of Ca. Symbols (○): rescaled meniscus rise $z_{\rm cl}(t)$ function of the contact line relative capillary number $\widetilde{\rm Ca}(t) = \eta(U_p - \dot{z}_{\rm cl}(t))/\gamma$, for Ca = 9.8 10^{-3} (see text). Lines: predictions from hydrodynamics theory, with microscopic contact angle $\theta_{\rm cl} = \theta_r$ (dotted), $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$ (solid), $\theta_{\rm cl} = \theta_a$ (dashed). *(b)* Rescaled contact line velocity at long time $\dot{z}_\infty$, as a function of the capillary number Ca. Each point corresponds to an average over several experiments. The error bars indicate the typical variation of the measured quantity from one experiment to the other. The solid line is a phenomenological fit of the form: $\eta\dot{z}_\infty/\gamma = c_1 + c_2({\rm Ca} - {\rm Ca}^*)^3$. c_1 is a residual ascending velocity present even below the threshold.

4. Steady menisci

4.1. *Contact line position as a function of capillary number*

When the vertical plate is at rest, the liquid rises above the bath up to a height $z_{\rm cl}$, figure 1, determined by the capillary length and the contact angle, according to the classical relation (Landau & Lifschitz 1959),

$$z_{\rm cl} = l_\gamma \sqrt{2(1 - \sin\theta)}\ , \tag{4.1}$$

where θ is the equilibrium contact angle (receding or advancing). This relation implies that a perfectly wetting liquid can achieve a maximum rise of $\sqrt{2}$ times the capillary length l_γ.

When the plate is set withdrawn with a velocity U_p, so that the contact line recedes with respect to the plate, the meniscus height increases to a new equilibrium value. The closed circles on figure 2a represent experimentally observed $z_{\rm cl}$ for various ${\rm Ca} = \eta U_p/\gamma$, showing an increase of the meniscus rise with Ca. However, beyond a critical velocity, corresponding to a capillary number ${\rm Ca}^*$, the meniscus no longer equilibrates but rises indefinitely. This is the signature of the entrainment transition: in our experiments, steady menisci cannot exist beyond ${\rm Ca}^* \approx 9.1 \times 10^{-3}$.

The dependence of $z_{\rm cl}$ on Ca can be compared to the predictions of hydrodynamic theory. As mentioned in Sec. 3, the numerical curves are quite sensitive to the boundary condition of the microscopic contact angle, $\theta_{\rm cl}$. In figures 2a we therefore present numerical curves obtained using $\theta_{\rm cl} = \theta_r$, $\theta_{\rm cl} = \theta_a$ and $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$. The experi-

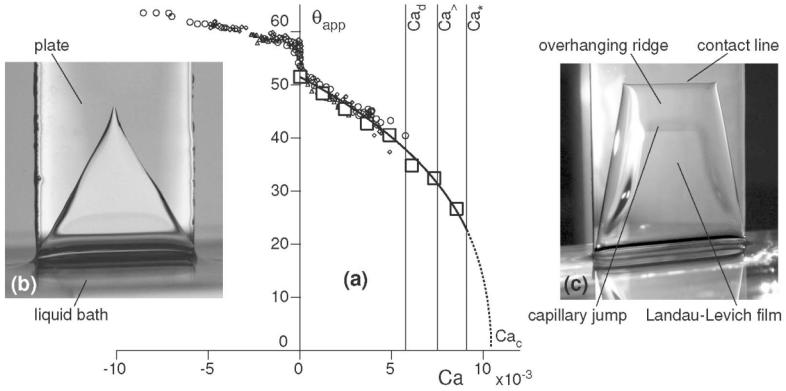


FIGURE 3. *(a)* Symbols (□): apparent contact angle $\theta_{\rm app}$, defined from Eq (4.2) as a function of capillary number for PDMS on fluorinated glass or silicon. Symbols (○, ◇, △): data from Rio et al. 2005 obtained for drops sliding on an inclined plane. Vertical lines indicate threshold capillary numbers Ca_d for the drop experiment, $\mathrm{Ca}_>$ "corner" dewetting flow on vertical plate (see text), Ca^* for the entrainment transition in the plate geometry. The solid line is the result of the hydrodynamic theory for $(\theta_a + \theta_r)/2$, shifted down by 2.8°. It is mostly used as a guide eye but shows that the prediction is within the experimental error on the absolute position of the contact line. *(b)* Triangular liquid film observed when the dewetting lines originating at the wafer edges meet. *(c)* Overall shape of the liquid film well above the entrainment transition. Most of the analysis pertains to the horizontal contact line at the top of the film.

mental points for $z_{\rm cl}(\mathrm{Ca})$ lie between the curves obtained with θ_r and the average static angle. It should be noted that, while we can measure the *relative* contact line motion with a precision of a few microns, it is much more difficult to get the reference level of the liquid bath, inducing incertainty in the static angles. There is, however, an important discrepancy on the precise location of the transition: for all model parameters, the hydrodynamic theory predicts that the transition occurs when the meniscus reaches $z_{\rm cl} = \sqrt{2}l_\gamma$, the height attained by a perfectly wetting liquid (Part 1, Eggers 2004). We denote this theoretical maximum velocity as the critical point, with a critical capillary number Ca_c. In the experiments, entrainment already occurs at $z_{\rm cl} \approx 1.1 l_\gamma$, from which we infer that $\mathrm{Ca}^* < \mathrm{Ca}_c$. Below we discuss how the experimental Ca^* is related to transient film solutions.

These results can be represented in terms of the *apparent* contact angle, $\theta_{\rm app}$, defined from $z_{\rm cl}$ using Eq. (4.1),

$$\theta_{\rm app} = \arcsin\left(1 - \frac{1}{2}\left[\frac{z_{\rm cl}}{l_\gamma}\right]^2\right) . \tag{4.2}$$

As expected, this apparent contact angle decreases when the plate velocity is increased (squares, figure 3a). However, $\theta_{\rm app}$ is far from zero at the entrainment transition, since $z_{\rm cl}$ remains well below the theoretical maximum of $\sqrt{2}l_\gamma$. Interestingly, our data for $\theta_{\rm app}$ can be directly compared with dynamic angle measurements for the same physico-chemical system, but for a different geometry, namely droplets sliding down an inclined plane (Rio et al. 2005). Figure 3 shows that the two sets of data for a receding contact line are very similar, suggesting that the dynamic contact angle has some universal features.

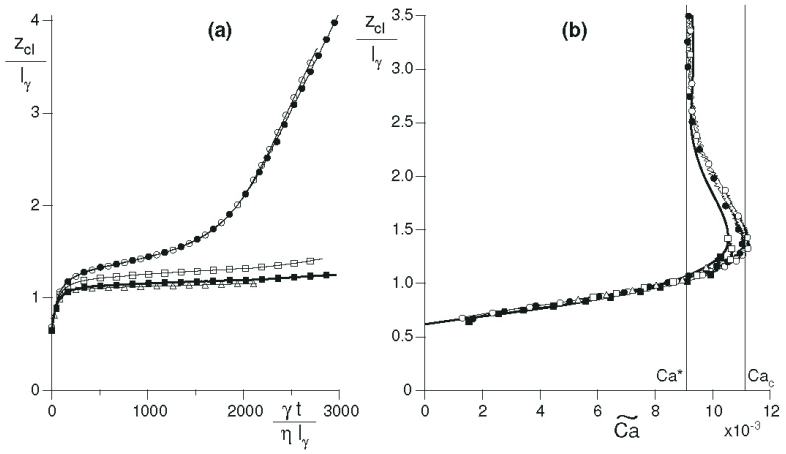


FIGURE 4. *(a)* Meniscus height $z_{\rm cl}$ rescaled par the capillary length as a function of time, rescaled by the capillary time for $\mathrm{Ca} = 9.7 \times 10^{-3}$ (△), $\mathrm{Ca} = 10.2 \times 10^{-3}$ (■), $\mathrm{Ca} = 10.7 \times 10^{-3}$ (□), $\mathrm{Ca} = 11.2 \times 10^{-3}$ (•) and $\mathrm{Ca} = 11.5 \times 10^{-3}$ (○). *(b)* Same data plotted as $z_{\rm cl}(t)$ as a function of the contact line relative capillary number $\widetilde{\mathrm{Ca}} = \eta(U_p - \dot{z}_{\rm cl}(t))/\gamma$. Solid line: Steady solutions of the multi-scale hydrodynamic model.

One should be careful, however, since Rio et al. 2005 measure the *actual* slope of the interface at a fixed distance from the contact line, while definition (4.2) represents an apparent slope when extrapolating static profiles.

While the behavior of the dynamic contact angle appears to be robust with respect to the large scale geometry, the threshold Ca for the entrainment transition is far from universal. In the experiments on sliding drops performed with the same substrate and liquids, the rear of the drop assumes a conical shape such that receding contact lines move at a constant normal velocity (Podgorski et al. 2001, Rio et al. 2005). The corresponding critical capillary number is $\mathrm{Ca}_d = 5.7 \times 10^{-3}$, which is substantially lower than $\mathrm{Ca}^* = 9.1 \times 10^{-3}$. Yet another geometry gives a third different value: when the plate is pulled out at $\mathrm{Ca} > \mathrm{Ca}^*$ a liquid film is entrained except at the edges. As a result, a triangular (figure 3b) or trapezoidal (figure 3c) film is created. The receding speed of the lateral lines is constant and corresponds to $\mathrm{Ca}_> = 7.5 \times 10^{-3}$. This shows that the threshold for contact line stability is not universal but depends on the details of the large scale geometry of the flow.

4.2. *Experimental determination of* Ca^*

The dynamical evolution from the steady meniscus to the ridge solution provides crucial information on the wetting transition. Figure 4a shows the time evolution of the meniscus height $z_{\rm cl}(t)$ after setting the plate velocity at a constant value at $t = 0$. When $\mathrm{Ca} < \mathrm{Ca}^*$, $z_{\rm cl}$ relaxes exponentially to a nearly flat plateau. Note that we systematically observe a very slow upwards drift at a rescaled velocity $\eta \dot{z}_\infty/\gamma \sim 2 \cdot 10^{-5}$, which is three orders of magnitude smaller than typical capillary numbers. Above Ca^*, the exponential relaxation is followed by a moderate steady rise and finally a much steeper rise corresponding to the development of the capillary ridge. Indeed, figure 2b shows that there is a well-defined

point at which the contact line velocity exceeds the "noise" level, which allows to identify the entrainment transition.

For $\mathrm{Ca} > \mathrm{Ca}^*$, liquid is entrained by the plate. As can be seen from the photograph of figure 3c, the interface dynamics is not trivial: immediately behind the contact line we observe the formation of a capillary ridge. We have found experimentally that this structure travels exactly at a speed Ca^*, suggesting that the threshold of entrainment is determined by properties of the ridge (Snoeijer et al. 2006). In fact, the ridge consists of two flat films that are connected through a capillary shock. On the one hand the boundary conditions at the contact line select a film thickness $h \propto l_\gamma \mathrm{Ca}^{*1/2}$, which is much thicker than the film connected to the bath, obeying the classical Landau-Levich scaling $h \propto l_\gamma \mathrm{Ca}^{2/3}$ (Landau & Levich 1942). This mismatch then gives rise to the shock.

The picture that emerges is thus that, experimentally, entrainment occurs whenever the ridge can nucleate, even though stationary, linearly stable meniscus solutions in principle exist between Ca^* and Ca_c. We believe that this avoided critical behavior is due to intrinsic noise in the experiment: contact angle hysteresis is a manifestation of microscopic inhomogeneity, an effect that is not treated in the model. The observation that Ca_c is sensitive to minor changes in the microscopic θ_{cl}, and the presence of contact line drift even below the transition support this interpretation.

4.3. *Quasi-steady transients: bifurcation diagram*

Let us now show how transient states during entrainment provide access to the full bifurcation structure of the wetting transition. The dynamical evolution towards a ridge can be recast in the plane $(z_{\mathrm{cl}}, \widetilde{\mathrm{Ca}})$, where $\widetilde{\mathrm{Ca}}$ is the capillary number based on the *relative* velocity between plate and contact line, $U_p - \dot{z}_{\mathrm{cl}}$. Figure 4b represents parametric plots of $z_{\mathrm{cl}}(t)$ and $\widetilde{\mathrm{Ca}}(t)$, for different plate velocities. Surprisingly, all data points for various Ca follow a single master curve. In addition, these points accurately follow the hydrodynamic prediction for the equilibrated values of z_{cl} versus Ca (solid line). Let us stress that this correspondence is far from trivial, since the theory considers stationary rather than dynamical interface profiles. Roughly speaking, one can identify (i) a stable branch ($dz_{\mathrm{cl}}/d\mathrm{Ca} > 0$) on which all the steady menisci are located, (ii) an unstable branch ($dz_{\mathrm{cl}}/d\mathrm{Ca} < 0$) where no steady menisci can exist, but where the we observe transients, and (iii) a vertical branch at $\mathrm{Ca} = \mathrm{Ca}^*$ corresponding to the velocity of the capillary ridge. The hydrodynamic theory predicts a slightly more complex structure with small oscillations around the vertical asymptote, which can not be resolved experimentally.

In addition to this correspondence, the data from the transient menisci can be compared to the values of z_{cl} for steady menisci obtained at $\mathrm{Ca} < \mathrm{Ca}^*$ (open circles, figure 2a). Indeed, the two data sets coincide, providing further evidence that transients states are similar in nature to the steady interface profiles.

These experimental findings strongly suggest that entrainment proceeds through a succession of steady states, which we refer to as a *quasi-steady* dynamics. Experimentally, the critical point (with a vertical tangent on the $z_{\mathrm{cl}}(\mathrm{Ca})$ curve) is never reached through stationary menisci. However, *during the transient* the meniscus shapes follow the complete bifurcation curve, and therefore provides an indirect measurement of Ca_c. The critical capillary number is found here to be 11.1×10^{-3}, a slightly larger value than predicted by the hydrodynamic theory.

5. Dispersion relation

Having discussed the dynamics of unperturbed menisci we can address perturbations of the contact line. As originally suggested by Golestanian & Raphael, these should provide

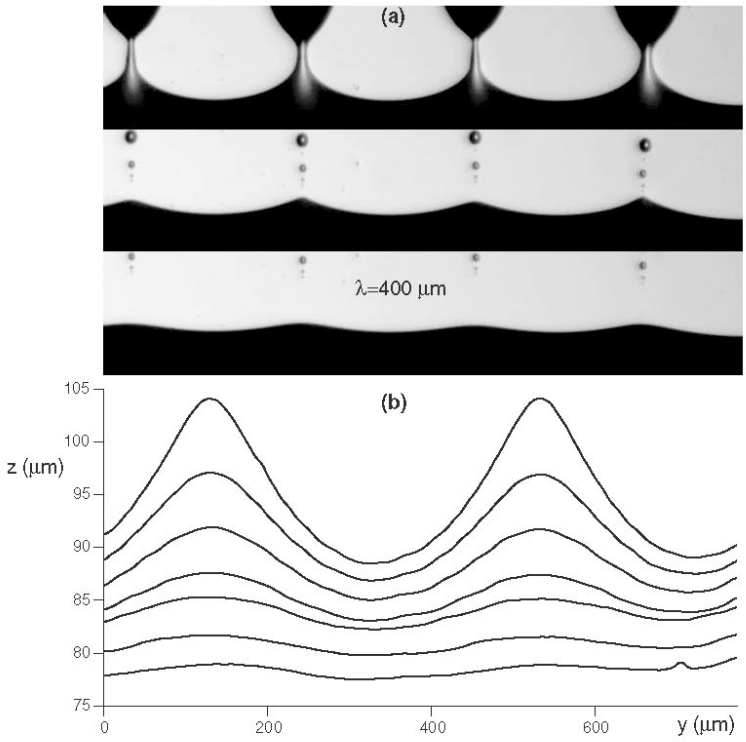


FIGURE 5. *(a)* Pictures showing the evolution of the contact line initially perturbed at wavelength $\lambda = 400$ μm by chemical defects on the plate. $\Delta t = 0.4$ s. *(b)* Extracted profiles.

a sensitive experimental probe of small scale dynamics. In this section we consider two types of perturbations on the contact line: i) spatially periodic perturbations with rows of equally spaced defects (finite wavenumber q), ii) a global vertical shift of the meniscus ($q = 0$). We first describe the experimental protocols, while the experimental findings results are discussed in the following section.

5.1. *Periodic defects*

To assess the dispersion relation, σ versus q, as a function of the contact line speed, we performed systematic experiments with periodically spaced defects. A horizontal row of defects is created on the solid plate, as described in Sec. 2. When this row of defects moves through the meniscus, it entrains drops of silicone oil out of the bath. As the defects move away from the meniscus, the threads connecting the drops to the bath pinch off leaving a few satellite droplets (figure 5a). Immediately after the release from the defects, the contact line has a spatially periodic perturbation with sharp peaks, which decay quickly leaving a smoother almost sinusoidal perturbation. The spacing between defects is well below the capillary length, $\lambda = 400\mu$m or 600μm, corresponding

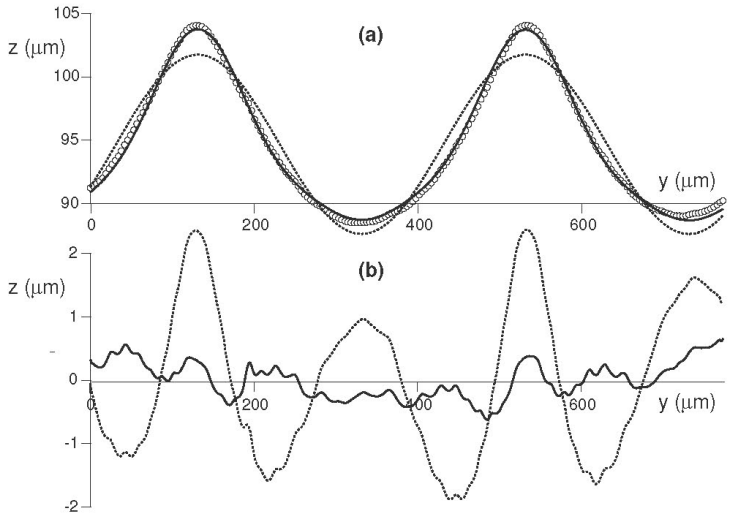


FIGURE 6. *(a)* Fit of the contact line profile (○) by a single mode of wavelength $\lambda = 400$ μm (dotted line) and by the sum of three modes, $\lambda = 400$ μm, $\lambda = 200$ μm and $\lambda = 133$ μm (solid line). *(b)* Corresponding residual ($z - z_{\text{fit}}$) curves

to $ql_\gamma \approx 23$ and 15 respectively. As a consequence, the gravitational energy involved in the meniscus deformation is much smaller than the interfacial energy.

The precise location of the contact line is determined as described in Sec. 2 and the relaxation is analyzed over a horizontal range spanning two defects (see figure 5b). Even if the defects are identical and evenly spaced, the liquid thread pinch-off generically do not occur simultaneously on all defects. For example, figure 5a shows the pinch-off from four defects: on the top photograph, the rightmost liquid thread is clearly wider than the middle ones. It will then break slightly later. In the middle photograph, the corresponding peak is sharper and higher. Even after the decay of the highest spatial modes, there is still a small difference between peak amplitudes (figure 5a, bottom photograph). For this reason it is impossible to fit the whole experimental curve with a single function and we choose to fit the curve by parts, considering only two defects at the same time (figure 5b).

To analyze the relaxation, the experimental profiles are fitted by the sum of three modes: $z_{\text{fit}} = a_0 + a_1 \cos(q_0(y-\varphi)) + a_2 \cos(2q_0(y-\varphi)) + a_3 \cos(3q_0(y-\varphi))$ where $q_0 = 2\pi/\lambda$ is the wavector corresponding to the spacing λ between defects. It can be seen on figures 6 that a single cosine function does not fit the experimental curves correctly while the three mode fit gives an accurate description: for a total amplitude of 15 μm, the difference between the experimental points and the three mode fit is less than 0.5μm. We thus obtain the dynamics of three different wavevectors in a single experiment. This procedure allows a very precise determination of the amplitude (figure 7a), with a resolution exceeding the camera resolution. This is due to the averaging procedure which is implied by the fit over hundreds of data points.

For the three modes used in the fitting function, the amplitude decays exponentially

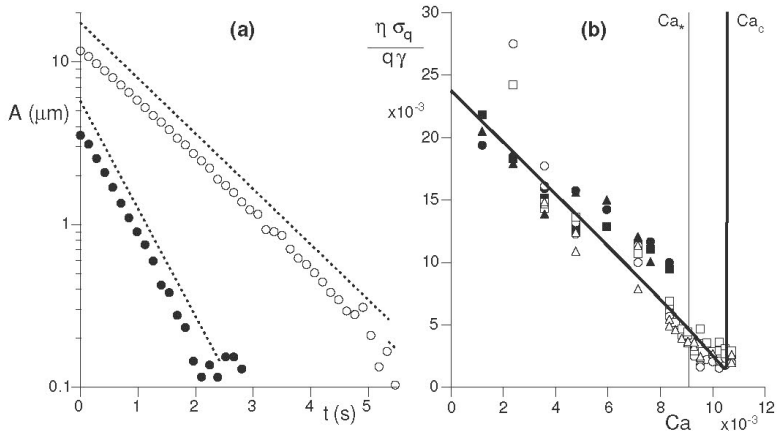


FIGURE 7. *(a)* Amplitude of contact line deformation as a function of time for periodic perturbations. Open circles $\lambda = 400\mu$m, filled circles $\lambda = 200\mu$m. The dotted lines are exponentials. *(b)* Dimensionless relaxation rate as a function of capillary number at different wavelengths (defects with 600 μm spacing: ($\circ$)$\lambda = 600\mu$, ($\square$)$\lambda = 300\mu$, ($\triangle$)$\lambda = 200\mu$; defects with 400 μm spacing: ($\bullet$)$\lambda = 400\mu$, ($\blacksquare$)$\lambda = 200\mu$, ($\blacktriangle$)$\lambda = 133\mu$). The solid line is the prediction of the multiscale hydrodynamic model with $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$.

as $e^{-\sigma t}$ (figure 7a), with a decay rate σ proportional to the wavevector (mode 2 decays twice as fast as mode 1 and mode 3 three times faster than mode 1). As we will show below (figure 9a), the data derived from the relaxation of multiple defects perturbation indeed display the linear relation between the relaxation rate σ and the wavevector q, within experimental error, as anticipated in Eq. (1.3).

5.2. *"Zero mode" relaxation*

The experiments with regularly spaced defects provide data only in the long wavevector limit $ql_\gamma \gg 1$. But, we can get information on the small wavector limit $q \to 0$ simply by considering the relaxation of the meniscus height $z_{\rm cl}$ towards its steady value. Again, the amplitude of perturbation decays exponentially with time (figure 8a). We fit the curves $z_{\rm cl}(t)$ for Ca $<$ Ca* (as shown on figure 4a) by a function: $z_{\rm fit} = (z_{cl} + \dot{z}_\infty t)\,[1 - e^{-\sigma t}]$, in which we account for the long term drift of the contact line through the term $\dot{z}_\infty t$. We thus obtain the relaxation rate σ of the $q = 0$ mode as a function of the capillary number.

6. Dimensionless relaxation rates and their evolution with Ca

We now analyze the experimentally measured relaxation rate, σ, as a function of q and Ca. In order to compare the obtained this experimental dispersion relation to theoretical predictions, we define dimensionless relaxation rates with different scalings in the limits $ql_\gamma \gg 1$ and $ql_\gamma \ll 1$.

6.1. *Short wavelengths:* $ql_\gamma \gg 1$

Gravity plays no role in the large wavevector limit, so the only length scale in the problem is provided by the wavelength of the perturbation. Hence, we expect the relaxation rate

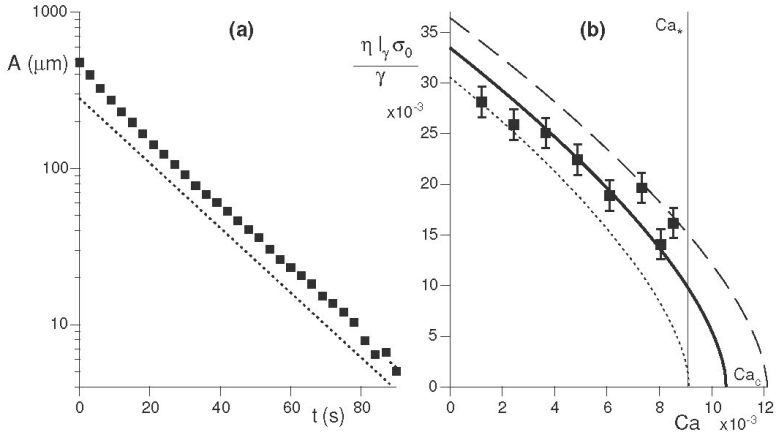


FIGURE 8. *(a)* Amplitude of contact line perturbation as a function of time for the "zero" mode $\lambda \to \infty$. *(b)* Dimensionless relaxation rate for the zero mode as a function of capillary number. The data have been obtained with the same plate. The error bars indicate the typical variation from one experiment to the other. The lines are the prediction of the multiscale hydrodynamic model for $\theta_{cl} = \theta_r$ (dotted line), $(\theta_r + \theta_a)/2$ (solid line), θ_a (dashed line).

to scale with the imposed deformation $|q|$ and the characteristic capillary velocity γ/η (de Gennes 1986a). We therefore introduce the dimensionless relaxation rate $\sigma_\infty(\mathrm{Ca})$:

$$\sigma = \frac{\gamma}{\eta}|q|\,\sigma_\infty(\mathrm{Ca})\ , \tag{6.1}$$

where the subscript ∞ refers to the limit $ql_\gamma \to \infty$ (see also Part 1).

The quasi-static theory for contact lines predicts σ_∞ in terms of the apparent contact angle θ_{app} and its dependence on Ca (Golestanian & Raphael 2003)

$$\sigma_\infty = -\theta\left(\frac{d\theta_{\mathrm{app}}}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}\ , \tag{6.2}$$

which is the small angle limit of a more general expression. For all models of $\theta_{\mathrm{app}}(\mathrm{Ca})$ (such as Cox 1986, Voinov 1976, de Gennes 1986b, Blake et al. 1995), σ_∞ is found to decay almost linearly with Ca, down to a zero value at the critical capillary number for entrainment. This implies a diverging relaxation time σ^{-1}, a direct consequence of the diverging slope $d\theta_{\mathrm{app}}/d\mathrm{Ca}$ at the critical point. The slope of the curve $\sigma_\infty(\mathrm{Ca})$ varies from to -2 to -4, depending on the model used (Golestanian & Raphael 2001a).

If we examine our experimental data (figure 7b), we can see that σ_∞ indeed decreases almost linearly from Ca = 0 to Ca = Ca*, the location of the entrainment transition. But, this decreasing trend persists *beyond* Ca* when we consider the data points obtained during the transition. As we have shown in Sec. 4, the transient meniscus adiabatically follows the bifurcation curve so we can effectively probe the contact line dynamics up to the critical point Ca$_c$. The experiments clearly show that σ_∞ does *not* go to zero between Ca* and Ca$_c$. This experimental result is in disagreement with the quasi-static theories.

If, however, the viscous dissipation is accounted for in the full-scale hydrodynamic

calculation, one indeed recovers a non-zero value of σ_∞ at the critical point (Part 1, Snoeijer et al. 2007). The prediction of hydrodynamic theory is represented by the solid line in figure 7b, where we took the microscopic contact angle as $\theta_{\rm cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$. It correctly describes the variation of σ_∞ over the whole range of capillary numbers, including the nonzero value at the critical point. Note that the solid line displays a sudden divergence near $\mathrm{Ca_c}$, which is due to a breakdown of the linear scaling $\sigma_q \propto |q|$ at criticality. This subtle effect is not observed within the experiments, for which the scaling with $|q|$ holds within experimental error.

6.2. *Long wavelengths:* $ql_\gamma \ll 1$

In the small wavector limit, the energy of deformation is dominated by gravity and the relevant length scale is no longer provided by the wavelength, but the capillary length l_γ (Nikolayev & Beysens 2003). We therefore define the dimensionless relaxation rate $\sigma_0(\mathrm{Ca})$ as

$$\sigma = \frac{\gamma}{\eta l_\gamma}\,\sigma_0(\mathrm{Ca})\ . \tag{6.3}$$

The quasi-static theory predicts a dependence with Ca of the form

$$\sigma_0 = l_\gamma \left(\frac{dz_{\rm cl}}{d\mathrm{Ca}}\right)^{-1}\ , \tag{6.4}$$

which was found in excellent agreement with the hydrodynamic calculation of Part 1. This relaxation is based on the idea that all transients with $q = 0$ effectively obey a *quasi-steady* dynamics governed by a universal curve $z_{\rm cl}(\mathrm{Ca})$, a concept that we discussed already in Sec. 4. The critical point is again associated to a divergence of the slope $dz_{\rm cl}/d\mathrm{Ca}$, leading to a zero value of σ_0 at $\mathrm{Ca_c}$. In our experiments, we can only measure the relaxation towards a steady meniscus, i.e. when Ca remains smaller than Ca^*. Within this limit, the model accounts reasonably well for the variation of σ_0.

To close this section, let us compare the values of σ_∞ and σ_0, by plotting their ratio in figure 9b as a function of Ca. We find a very good agreement with hydrodynamic theory (solid line). The ratio diverges at $\mathrm{Ca_c}$ since $\sigma_0 \to 0$ at $\mathrm{Ca_c}$, not accessible experimentally, while σ_∞ remains finite.

7. Localized perturbation and Green's function

Having confirmed the scaling $\sigma \propto |q|$ for short wavelengths, we can further investigate this "anomalous elasticity" of moving contact lines (Joanny & de Gennes 1984, de Gennes 1986a, Golestanian & Raphael 2001). An interesting consequence of this dispersion relation is that the corresponding Green's function is a Lorentzian: a localized perturbation of the contact line, created by a single defect passing accross the interface, should thus decay self-similarly according to a Lorentzian profile. The width (amplitude) is supposed to increase (decrease) linearly in time.

Suppose that, at time 0, the contact line deformation is described by a Lorentzian of width w_0 and area A:

$$z(y,0) = \frac{A}{\pi w_0}\frac{1}{1+y^2/w_0^2}\ , \tag{7.1}$$

with a peak amplitude $A/\pi w_0$. Its Fourier transform is

$$\hat{z}_q(0) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}}\exp(-|q|w_0)\ . \tag{7.2}$$

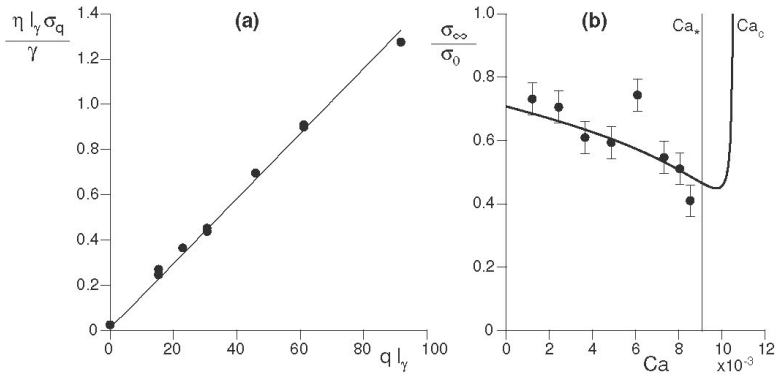


FIGURE 9. *(a)* Normalized relaxation rate as a function of the wavenumber rescaled by the capillary length. *(b)* Ratio of the relaxation rate of large wavenumber modes to zero mode rescaled by ql_γ, i.e. σ_∞/σ_0. Each point corresponds to an average over several measurements. The error bars indicate the variance around the average. The hydrodynamic theory is presented by a solid line ($\theta_{cl} = (\theta_a + \theta_r)/2$).

Using Eq. (6.1), we get the Fourier transform after relaxation during a time t as

$$\hat{z}_q(t) = e^{-\sigma t}\,\hat{z}_q(0) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-|q|\left[w_0 + \frac{\gamma\sigma_\infty}{\eta}t\right]\right) , \tag{7.3}$$

which can be inverted to

$$z(y,t) = \frac{A}{\pi w(t)} \frac{1}{1 + y^2/w(t)^2} , \tag{7.4}$$

where the width increasing linearly in time:

$$w(t) = w_0 + \frac{\gamma\sigma_\infty}{\eta}t . \tag{7.5}$$

Experimentally, we thus create a very localized perturbation that should quickly evolve into a Lorentzian shape. The time evolution of the perturbation created by a single defect is shown on figure 10. In this experiment, the contact line speed is slightly below the critical speed. Immediately after depinning from the defect, the contact line is sharply peaked and cannot be fitted accurately by a Lorentzian (figure 10b). After a few seconds, the modes corresponding to large wavenumbers are damped and the deformation is indeed very well approximated by a Lorentzian (for comparison we show a Gaussian fit in figure 10c, dotted line). It is also worth noting that a logarithmic shape resulting from a localized force applied on the contact line (de Gennes 1986a) cannot describe properly the experimental profiles.

The convergence to a fixed Lorentzian shape is further evidenced by the rescaling of the experimental profiles $z(y,t)$, since Eq. (7.4) predicts $z(y,t)w(t)\pi/A(t) = f[y/w(t)]$. As expected, the shape of the rescaled curves nicely collapse onto a master curve, shown on figure 11a. Moreover, after the first few seconds during which the shape evolves into a Lorentzian, the computed width increases linearly with time (figure 11b). The spreading velocity of Eq. (7.5), $\sigma_\infty\gamma/\eta$, was found to be 17μm/s in this example, corresponding to a dimensionless rate $\sigma_\infty \approx 8.4 \times 10^{-4}$. This value was obtained at $U = 140\mu$m/s with

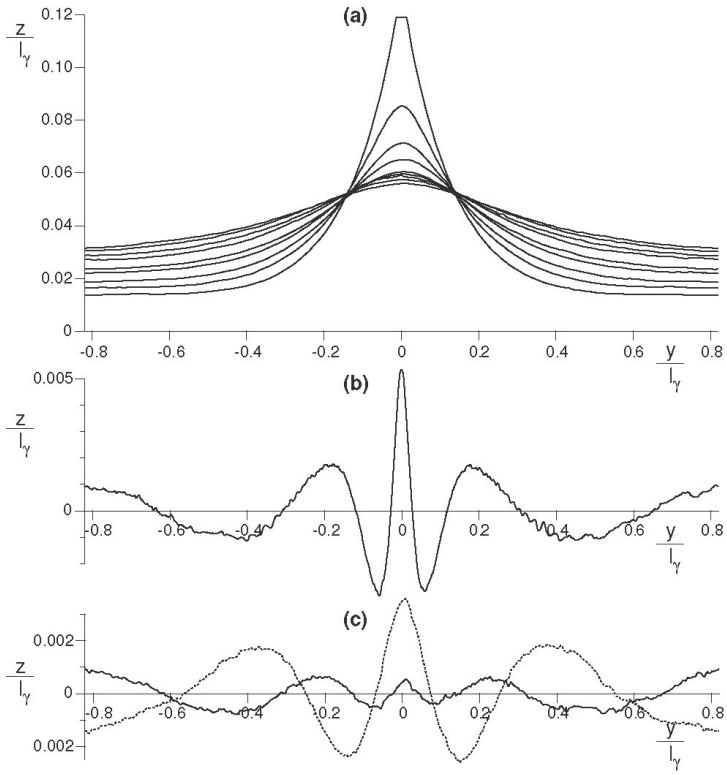


FIGURE 10. *(a)* Time evolution of the contact line initially perturbed by a single chemical defect $\Delta t = 2.5$ s, at $\mathrm{Ca} = 7 \times 10^{-3}$. *(b)* Residual of the fit of the contact line by a Lorentzian, just after depinning ($t = 0.625$ s). *(c)* Residual of the fit of the contact line by a Lorentzian (solid line) and by a Gaussian (dotted line) at time $t = 5$ s.

1 Pa.s oil, i.e. at $\mathrm{Ca} = 7 \times 10^{-3}$, very near the entrainment transition. The relaxation rate is indeed close to the lowest values observed with the periodic defects when Ca is between Ca^* and Ca_c. Finally, the area under the fitting curve A is found to be constant, again after the initial decay of the transient modes (figure 11c).

8. Conclusion

We have measured the relaxation of a receding contact line, by considering perturbations in the limit of both small and large wavelengths with respect to the capillary length l_γ. This provides crucial information on the dynamics of contact lines and the nature of the dynamical wetting transition. As expected from the quasi-static theory by Golestanian & Raphael, the moving contact line retains the peculiar elasticity already found for static lines, namely a relaxation rate proportional to the wavevector q, in the

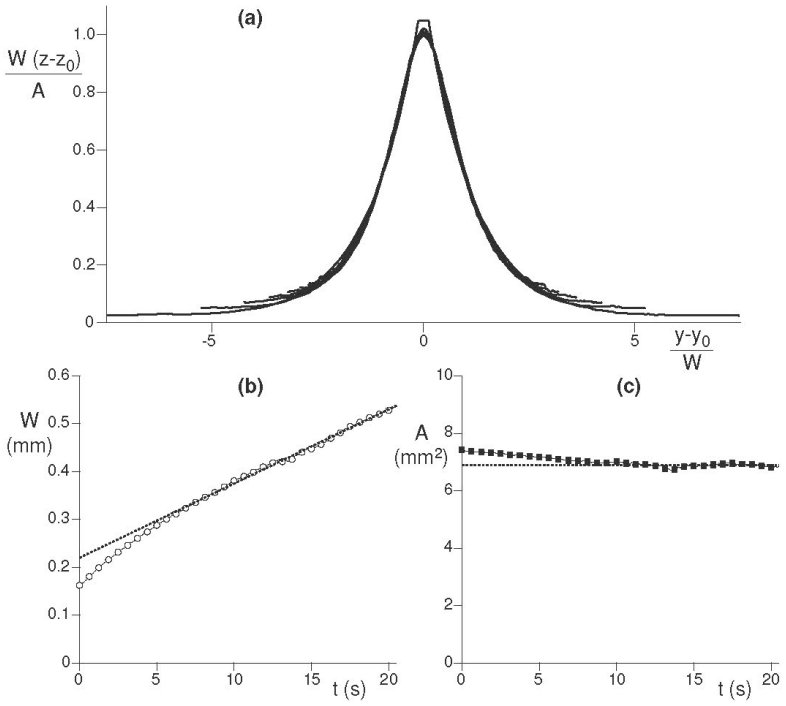


FIGURE 11. *(a)* Rescaled contact line profiles (from figure 10a) showing the self-similar behavior. *(b)* Time evolution of the width derived from the fit. *(c)* Time evolution of the area A under each curve.

limit $ql_\gamma \gg 1$. However, their crucial prediction of diverging timescales at the entrainment transition is not confirmed experimentally. The initial interpretation for this was that the critical point is completely avoided through the nucleation of a capillary ridge (Snoeijer et al. 2006). However, the present experiments *do* explore the critical point through transients during liquid deposition: the interface profiles adiabatically proceed through stationary states, including the critical point. Even though, there is no evidence of a divergent relaxation time for perturbations of $ql_\gamma \gg 1$, which were found to decay on a very rapid time scale even at criticality (figure 7b).

These findings are consistent with the hydrodynamic calculation put forward in Part 1, in which we explicitly treat viscous effects at all length scales. There we showed that the critical point is described by a standard saddle-node bifurcation, for which $\sigma = 0$ only for $q = 0$, but not for finite wave perturbations. This demonstrates that a true hydrodynamic description is crucial to unravel the dynamics of contact lines. Another conclusion of Part 1 was that stationary menisci obey a rather surprising bifurcation diagram, that is characterized by two distinct capillary numbers, Ca^* and Ca_c. The experimentally observed transients towards liquid deposition were indeed found to exhibit the same structure (figure 4b).

There is, however, an important feature missing in the hydrodynamic description. Experimentally, the entrainment transition occurs at Ca^*, while in theory solutions are linearly stable up to Ca_c. Sedev & Petrov 1991 studied the entrainment transition for small siliconized glass rods pulled out of a bath of water-glycerin mixture. Within their experimental uncertainty, they found that entrainment occurs when the meniscus height is very close to its maximum value, with corresponding values of $\theta_{\rm app}$ ranging from 2 to 13° and this is in contradiction with our results. It should be noted that their substrates exhibit a large variation of static contact angle (from 70 to 86°) and the magnitude of hysteresis is not reported. It is thus not clear if the discrepancy with our results is due to the strong interface curvature in the third dimension or to hysteresis effects.

A crucial step would be to incorporate substrate inhomogeneities into the theory. Golestanian & Raphael 2003 discussed the influence of fluctuations of surface energy (directly correlated to hysteresis) on the stability diagram for the wetting transition. They also predict, consistent with their quasi-static theory for smooth substrates, a roughening of the contact line at the coating transition since perturbations imposed by substrate heterogeneities should no longer relax. Our experimental and theoretical findings suggest a rather different scenario at the wetting transition, and underline the need for a hydrodynamic description incorporating hysteresis.

Experimentally, it is extremely difficult to get rid of hysteresis on solid substrates. There have been attempts to use nanostructured surfaces: for example, Semal et al. 2000 used mixed alkanethiol monolayers to create composite surfaces with an hysteresis for alcane droplets varying from 2 to 7°. They interpreted their results of droplet spreading (measuring an apparent contact angle as a function of time) in terms of the molecular kinetic theory of Blake (Blake & Haynes 1969). They obtained a friction coefficient for the contact line which was correlated to the average composition of the thiol monolayer. As we have shown, dynamic characteristics near transitions are much more sensitive tests than quantities like apparent contact angles which are furthermore ambiguously defined. It will thus be interesting to perform experiments similar to those presented here, on substrates of viscous liquids to try to eliminate the hysteresis completely, or on nano-patterned solid substrates to try to vary the hysteresis continuously.

We wish to thank Elie Raphael who initially suggested this experiment. We also thank Jose Bico, Jens Eggers and Laurent Limat for fruitful discussions and Patrice Jenffer and David Renard for technical assistance. JHS acknowledges financial support by Marie Curie European Fellowships FP6 (MEIF-CT2003-502006, MEIF-CT2006-025104).

REFERENCES

Barrat, J.-L. & Bocquet, L. 1999 Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4671-4674.

Blake,T.D. & Haynes, J.M.1969 Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid Interface Sci.***30**, 421.

Blake, T.D., Coninck J. de & D'Ortuna U. 1995 Models of wetting: Immiscible lattice Boltzmann automata versus molecular kinetic theory. *Langmuir* **11**, 4588.

Cottin-Bizonne, C., Cross, B., Steinberger, A. & Charlaix, E. 2005 Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102.

Cox, R.G. 1986 The Dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. *J. Fluid Mech.* **168**, 169-194.

Dussan, E.B., Davis, V. & Davis, S.H. 1974 On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.* **65**, 71-95.

Dussan V., E.B., Rame, E. & Garoff, S. 1991 On identifying the appropriate boundary

conditions at a moving contact line: an experimental investigation *J. Fluid Mech.* **230**, 97 - 116.

Eggers, J. 2004 Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502.

Eggers, J. 2005 Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids* **17**, 082106.

Gennes, P.-G. de 1986 Dynamique d'une ligne triple. *C. R. Acad. Sci. Paris* **302**, 731–733.

Gennes, P.-G. de 1986 Deposition of Langmuir-Blodget layers. *Colloid Polym. Sci.* **264**, 463-465.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2001 Dissipation in dynamics of a moving contact line. *Phys. Rev. E* **64**, 031601.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2001 Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect. *Europhys. Lett.* **55**, 228-234.

Golestanian, R. & Raphael, E. 2003 Roughening transition in a moving contact line. *Phys. Rev. E* **67**, 031603.

Hocking, L.M. 2001 Meniscus draw-up and draining. *Euro. J. Appl. Math* **12**, 195-208.

Hoffman, R.L. 1975 Dynamic contact angle. *J. Colloid Interface Sci.* **50**, 228-241.

Huh, C. & Scriven, L.E. 1971 Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85-101.

Joanny, J. -F. & de Gennes, P.-G. 1984 Model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* **11**, 552-562.

Landau, L.D. and Levich, B.V. 1942 Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS* **17**, 42-54.

Landau, L.D. and Lifschitz, E.M. 1959 Fluid Mechanics. Pergamon, London.

Lee,C.L., Polmanteer, K.E. & King, E.G. 1970 Flow Behavior of Narrow-Distribution Polydimethylsiloxane *J. Pol. Sci. A2* **8**, 1909-1916.

Le Grand, N., Daerr, A. & Limat, L. 2005 Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. *J. Fluid Mech.* **541**, 293-315.

Marsh, J. A. & Cazabat, A. M. 1993 Dynamics of contact line depinning from a single defect. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2433-2436.

Nikolayev, V.S. & Beysens, D.A. 2003 Equation of motion of the triple contact line along an inhomogeneous interface. *Europhys. Lett.* **64**, 763-768.

Ondarçuhu, T. & Veyssié, M. 1991 Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature* **352**, 418-420.

Oron, A., Davis, S. H. & Bankoff, S. G. 1997 Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 931-980.

Pismen, L. M. & Pomeau, Y. 2000 Disjoining potential and spreading of thin liquid layers in the diffuse-interface model coupled to hydrodynamics. *Phys. Rev. E* **62**, 2480-2492.

Podgorski, T., Flesselles, J. M. & Limat, L. 2001 Corners, cusps and pearls in running drops 2001. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 036102.

Rahalker, R.R., Lamb, J., Harrison, G., Barlow, A.J., Hawthorn,W., Semlyen, J.A., North, A.M. & Pethrick, R.A. 1984 Viscoelastic studies of linear polydimethylsiloxanes *Proc. Roy. Soc. Lond* **A394**, 207-222.

Rio, E., Daerr, A., Andreotti, B. & Limat, L. 2005 Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line: experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 024503.

Sedev, R.V. & Petrov, J.G. 1991 The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment. *Colloids and Surfaces* **53**, 147-156.

Semal,S., Bauthier, C., Voué ,M., Vanden Eynde,J.J., Gouttebaron, R.& de Coninck, J. 2000 Spontaneous Spreading of Liquid Droplets on Mixed Alkanethiol Monolayers: Dynamics ofWetting and Wetting Transition *J. Phys. Chem. B* **104**, 6225

Snoeijer, J. H., Delon, G., Fermigier, M. & Andreotti, B. 2006 Avoided critical behavior in dynamically forced wetting, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 174504

Snoeijer, J. H. 2006 Free surface flows with large slopes: beyond lubrication theory, *Phys. Fluids.* **18**, 021701

Snoeijer, J. H., Andreotti, B. , Delon, G., & Fermigier, M. 2007 Relaxation of a dewetting contact line. Part 1: A full-scale hydrodynamic calculation, *to appear in J. Fluid Mech.*

Schmatko T., Hervet H., & Léger L. Friction and Slip at Simple Fluid-Solid Interfaces: The Roles of the Molecular Shape and the Solid-Liquid Interaction *Phys. Rev. Lett.* **94**, 244501.

Teletzke, G. F. , Davis, H. T. & Scriven, L. E. 1988 Wetting hydrodynamics. *J. Phys.* **23**, 989

Thompson, P. A. & Robbins, M. O. 1989 Simulations of contact-line motion: slip and the dynamic contact angle. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 766-769.

Thompson, P. A. & Troian S. M. 1997 A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces *Nature* **389**, 360-362.

Voinov, O.V. 1976 Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics* **11**, 714-721.

8.4. D : Avoided Critical Behavior in Dynamically Forced Wetting.

PRL 96, 174504 (2006) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 5 MAY 2006

Avoided Critical Behavior in Dynamically Forced Wetting

Jacco H. Snoeijer,[1] Giles Delon,[1] Marc Fermigier,[1] and Bruno Andreotti[1]

[1]*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 CNRS-ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France*

(Received 3 November 2005; published 5 May 2006)

A solid object can be coated by a nonwetting liquid since a receding contact line cannot exceed a critical speed. In this Letter we study the dynamical wetting transition at which a liquid film gets deposited by withdrawing a vertical plate out of a liquid reservoir. It has recently been predicted that this wetting transition is critical with diverging time scales and coincides with the disappearance of stationary menisci. We demonstrate experimentally and theoretically that the transition is due to the formation of a solitary wave, well below the critical point. As a consequence, relaxation times remain finite at threshold. The structure of the liquid deposited on the plate involves a capillary ridge that does not trivially match the Landau-Levich film.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.174504 PACS numbers: 47.10.−g, 68.08.Bc

Wetting and dewetting phenomena are encountered in a variety of environmental and technological contexts, ranging from the treatment of plants to oil recovery and coating. Yet, their dynamics can not be captured within the framework of classical hydrodynamics—with the usual no-slip boundary condition on the substrate—since the viscous stress diverges at the contact line [1,2]. The description of moving contact lines has remained a great challenge, especially because it involves a wide range of length scales. In between molecular and millimetric scales, the strong viscous stresses are balanced by capillary forces. In this zone, the slope of the free surface varies logarithmically with the distance to the contact line so that the interface is strongly curved, even down to small scales [3,4]. Ultimately, the intermolecular forces due to the substrate introduce the physical mechanism that cuts off this singular tendency [3–5]. The problem remains highly controversial, however, as none of the existing experiments has been able to discriminate between the various proposed regularizations.

The motion of *receding* contact lines is limited by a maximum speed beyond which the interface gives way to liquid deposition. Drops sliding down a window develop singular cusplike tails that, at high velocities, emit little drops [6]. Similarly, solid objects can be coated by a nonwetting liquid when withdrawn fast enough from a liquid bath [7–9]. The relevant dimensionless parameter for these experiments is the capillary number $\mathrm{Ca} = \eta U/\gamma$, which represents the velocity U, rescaled by viscosity η and surface tension γ. Recently, this wetting transition to liquid deposition has been interpreted in a full-scale hydrodynamic model, as a matching problem between the boundary conditions imposed at both ends of the scale range: the highly curved contact line zone and the macroscopic flow [10,11]. Above a critical Ca_c, stationary solutions cease to exist. It has furthermore been argued, as is generic for saddle-node bifurcations, that relaxation times should diverge at this critical point [12,13].

In this Letter we unravel the nature of the dynamical wetting transition in the classical setup of a dip-coating experiment, in which a plate is withdrawn vertically from a liquid bath. We demonstrate that the transition occurs *before* the predicted critical point, due to the appearance of a solitary wave that has the structure of a ridge (Fig. 1). This ridge is very different from the rim observed in dewetting of thin films [14], both in structure as well as in its physical origin. This provides a novel perspective on wetting dynamics, in particular, since we show that the ridge serves as a sensitive probe for the nanoscale physics at the contact line.

Experimental setup.—We study the dynamics at the forced wetting transition by withdrawing a vertical plate from a bath of nonwetting liquid. The experiments were performed using a $50\ \mathrm{mm} \times 100\ \mathrm{mm}$ silicon wafer coated with a fluorinated surfactant FC725 (sold by 3M), which is withdrawn vertically from a bath of silicone oil (viscosity $\eta = 4.95\ \mathrm{Pa\,s}$, surface tension $\gamma = 0.0203\ \mathrm{N\,m^{-1}}$, density $\rho = 970\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$, molecular size 70 nm). The silicone oil is partially wetting the plate, with a static contact angle $\theta_s = 51.5°$ for a receding contact line (57° for an advancing one). The plate velocity U_p is controlled within a

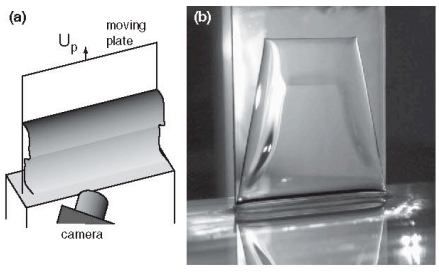


FIG. 1. (a) Schematic representation of the experiment: a vertical plate is withdrawn from a liquid bath at constant velocity U_p. Above the transition, a capillary ridge starts propagating upwards. (b) Photograph of the experiment. The inclined contact lines are induced by the edges of the plate. This Letter focuses on the horizontal central zone.

 © 2006 The American Physical Society

micron per second by a stepper motor. In the remainder the capillary number is based upon the *plate velocity*, $\mathrm{Ca} = \eta U_p/\gamma$. Above the transition we have reconstructed the shape of the entrained film by placing a thin wire parallel to the plate, a few millimeters from the liquid film. The mirror image of the wire (reflected in the silicon plate) is distorted by refraction through the liquid-vapor interface. The displacement of the image of the wire gives the local interface slope from which we reconstruct the capillary ridge, by integration.

Experimental results.—We first consider plate velocities below the wetting transition. After the plate is set into motion one finds that the contact line evolves towards an equilibrium height z_{cl} above the liquid reservoir (Fig. 2). The relaxation of the meniscus toward z_{cl} is exponential with a well-defined time scale. The entrainment transition is defined by the plate velocity beyond which the contact line no longer equilibrates, but continues propagating upwards. It has been predicted that the transition is due to a critical point that is characterized by diverging time scales at threshold [12,13]. Figure 2 clearly shows, however, that the relaxation time remains finite in the experiment [15], even right at the transition ($\mathrm{Ca}^* = 9.1 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$). This is a first strong indication that entrainment already occurs *before* the critical point at which stationary solutions disappear.

We unravel the mechanism that is responsible for this avoided critical behavior by following the interface profile during entrainment. Surprisingly, the dynamics above the transition does not immediately give rise to a flat "Landau-Levich" film [16], but involves an intermediate ridgelike structure that propagates upwards (Fig. 1). The evolution of the free surface as a function of time is shown in Fig. 3. One first observes the formation of a ridge, right behind the contact line, which after a short transient stage evolves towards a flat zone of constant thickness h_r. This plateau stretches in the course of the experiment. The contact line moves upwards at a constant velocity U_{cl}. This front of the entrained liquid does not directly match onto the Landau-Levich film but involves a sharp capillary jump. This jump propagates upwards with a well-defined velocity U_j, which is lower than U_{cl}, while the shape of the shock remains unaltered. The Landau-Levich film that matches to the bath only appears behind this capillary shock (the bath is not shown in the figure). Note that very similar structures play a crucial role for the stability of advancing contact lines, driven by Marangoni forces [17].

The photograph of Fig. 1(b) reveals that there is no liquid entrainment at the edges of the plate. This gives rise to inclined contact lines at the sides that have a lower upwards velocity. As a consequence, the sharp corners intersecting the horizontal contact line move inward and ultimately meet to form a single corner [7]. Similar corner structures have been observed at the rear of sliding drops [6]. In the remainder we focus on the horizontal zone in the middle of the plate.

Theory for the ridge.—The remarkable structure of the liquid interface can be understood in terms of a matching among 3 zones: (i) the contact line leaving a flat film, (ii) the Landau-Levich film connected to the bath, (iii) the capillary jump matching the two flat zones. This is illustrated in Fig. 4, showing a piecewise reconstruction of the free surface. We show below that the thickness of the ridge, h_r, is solely determined by the physics at the contact line and that, in general, this does not match the Landau-Levich thickness h_{LL}. The emergence of a capillary shock matching the two film solutions is then a generic feature of free surface flows. The conditions under which these shocks occur have been discussed in detail for contact lines driven by Marangoni forces [17,18] and countercurrent two-phase flows [19].

Since each of these structures propagate with a well-defined velocity, we consider profiles $h(z - ct)$. These profiles are computed numerically (using a semi-implicit algorithm), within the framework of lubrication theory,

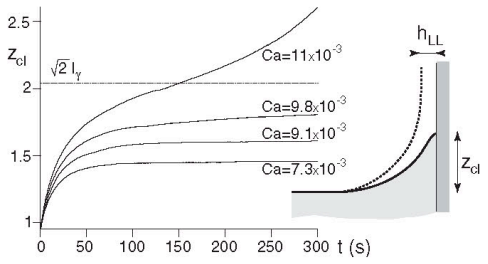


FIG. 2. Evolution of the contact line. Right: Below the entrainment threshold, the contact line equilibrates at a height z_{cl}. Above the transition, the liquid bath matches to the Landau-Levich film of thickness h_{LL}. Left: Even right at the transition, the contact line still relaxes exponentially towards z_{cl} with a finite relaxation time.

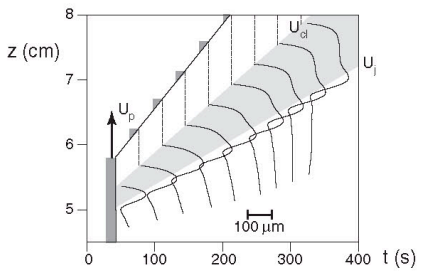


FIG. 3. Temporal evolution of the free surface at $\mathrm{Ca} = 32 \times 10^{-3}$, determined by placing a thin wire in front of the plate. The contact line propagates upwards at a velocity U_{cl} larger than that of the capillary jump U_j. Note that the jump maintains a constant shape throughout the experiment.

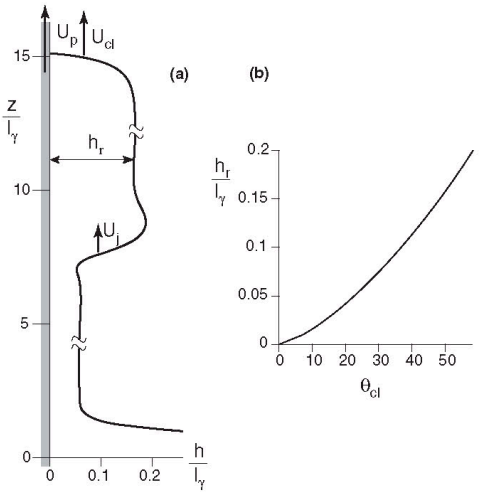


FIG. 4. (a) Cross section of the interface computed numerically from Eqs. (1) and (2), at $\mathrm{Ca} = 17 \times 10^{-3}$; we have shown that h_r does not depend on Ca. (b) h_r versus microscopic contact angle θ_{cl}. To reproduce the experimental $h_r = 0.165 l_\gamma$ using the static angle $\theta_s = 51.5°$, we fixed $l_s/l_\gamma = 1.3 \times 10^{-5}$ (see text).

which is the standard tool for free surface flows [20]:

$$\partial_t h + \partial_z(hU) = 0, \tag{1}$$

$$\gamma \partial_z \kappa - \rho g + \frac{3\eta(U_p - U)}{h(h + 3l_s)} = 0. \tag{2}$$

κ denotes the curvature of the interface, while $U(z, t)$ is the (depth-averaged) fluid velocity inside the film. The first equation is mass conservation, while the second represents the force balance between surface tension γ, gravity ρg, and viscosity η, respectively—in the experiments the Reynolds number is typically $\mathrm{Re} = 10^{-10}$, so that inertial effects are negligible. For simplicity we have chosen to resolve the viscous singularity at the contact line using a standard Navier slip condition with microscopic slip length l_s [21–23].

Dimensional analysis of Eq. (2) reveals that the capillary length $l_\gamma = \sqrt{\gamma/\rho g}$ is the relevant length scale of the problem. The relevant velocity scale is γ/η, which also appears in the capillary number $\mathrm{Ca} = \eta U_p/\gamma$.

From Eq. (2) it clear that a flat film (curvature $\kappa = 0$) can in principle exist for arbitrary thickness

$$h_{\mathrm{film}} = l_\gamma \sqrt{3(U_p - U)\eta/\gamma}. \tag{3}$$

The fluid velocity inside the film adjusts itself such that the upwards viscous drag balances the weight of the film. A thickness gets selected only once an additional condition is imposed. Landau and Levich [16] studied the problem of an infinite flat film that is entrained along the plate out of liquid reservoir. In this case, the matching to the bath results into the scaling $h_{\mathrm{LL}} \propto l_\gamma \mathrm{Ca}^{2/3}$.

Similarly, the additional condition of a contact line, now at the upper end of the film, provides a selection of the ridge height h_r. This can be seen by following the solutions with initial conditions close to the flat film, $h(z) = h_r(1 - \epsilon e^{-sz})$, toward the contact line: each h_r will yield a single value for the microscopic contact angle θ_{cl}. Or vice versa, the height of the ridge is uniquely determined by this angle, i.e., $h_r(\theta_{\mathrm{cl}})$. This dependence has been plotted in Fig. 4(b), for a fixed value of l_s.

We emphasize that the height of the ridge and of the Landau-Levich film are determined by independent physical mechanisms, so that in general $h_r \neq h_{\mathrm{LL}}$. Close to the transition we always find that $h_r > h_{\mathrm{LL}}$. The matching between these films involves an intermediate structure, which we write as $h(z - U_j t)$. From mass conservation between the two films, one derives [18]

$$\frac{\eta}{\gamma} U_j = \mathrm{Ca} - \frac{h_r^2 + h_r h_{\mathrm{LL}} + h_{\mathrm{LL}}^2}{3 l_\gamma^2}, \tag{4}$$

which nicely fits the experimental data for the jump velocity U_j (Fig. 5). Here, h_{LL} has been taken according to the Landau-Levich scaling, while h_r has been calibrated from the experiment (see below).

The threshold velocity for entrainment.—We now show that the threshold of entrainment is not determined by the critical point at which stationary meniscus solutions disappear, but by the observed ridge structure. To do so, we

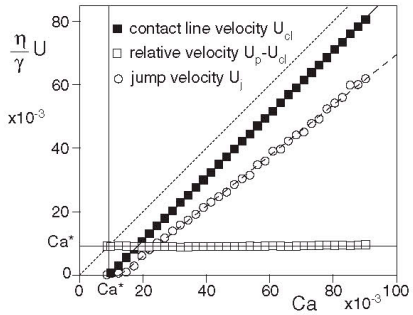


FIG. 5. Rescaled velocities of the contact line U_{cl} and the capillary jump U_j, and relative velocity $U_p - U_{\mathrm{cl}}$, as a function of Ca based on the plate velocity. The entrained contact line maintains a constant velocity with respect to the plate. This velocity coincides with the entrainment threshold (solid line), indicating that the entrainment transition is due to the appearance of the ridge rather than to the disappearance of the static meniscus solution. The velocity of the jump with respect to the plate is well predicted by Eq. (4) (dashed line).

measured the velocities U_{cl}, U_j in the reference frame of the liquid reservoir (Fig. 5). The crucial quantity is the *relative* velocity between the plate and the entrained contact line, which rescaled by γ/η simply reads

$$\mathrm{Ca}^* = (U_p - U_{cl})\frac{\eta}{\gamma} = \frac{1}{3}(h_r/l_\gamma)^2. \quad (5)$$

The relation with h_r follows from Eq. (3). As we have seen that h_r is solely determined by θ_{cl}, the relative velocity Ca^* should be completely independent of Ca. This is confirmed by Fig. 5: upon increasing the plate velocity, the contact line will move faster in the lab frame in order to maintain a constant velocity difference with respect to the plate. The observed value $\mathrm{Ca}^* = 9.1 \times 10^{-3}$ implies $h_r = 0.165 l_\gamma$. As Eq. (5) for flat films can be obtained directly from the Navier-Stokes equations, this result does not depend on any hypothesis for the contact line.

We find experimentally that the threshold for entrainment precisely coincides with Ca^* (Fig. 5). This observation is in striking contrast with theoretical predictions that the transition occurs at a critical Ca_c, at which the stationary meniscus solutions disappear. We numerically find from Eq. (2) that the ridge velocity Ca^* is typically 15% smaller than this critical Ca_c (see also Ref. [24]). Hence, the transition is *precritical* in the sense that the critical point is avoided through the moving ridge solution. The dynamics of the film is such that this solution nucleates as soon as it is possible, i.e., for $U_{cl} = 0$. This explains the observation of Fig. 2, which showed that relaxation times remain finite even right at the transition.

Discussion.—We have shown that for nonwetting liquids, the deposition of a Landau-Levich film involves a remarkable ridgelike structure. This ridge emerges due to a mismatching between the liquid reservoir and the contact line zone at the front of the film. Secondly, we have shown that the threshold velocity for the entrainment transition is determined by the ridge velocity Ca^*, and not by the bifurcation at which stationary menisci solutions disappear [25]. Therefore, the transition is characterized by finite relaxation times, and the critical point is avoided. This appears to be in contrast with measurements by Sedev and Petrov [9], on the dewetting of fibers of radii well below the capillary length. They claim that the transition occurs when the interface, at large scale, takes the critical shape corresponding to a perfectly wetting liquid. This difference may be due to the curvature of the fibers, which introduce a new parameter: when the radius of the fiber becomes comparable to l_γ, the relative values of Ca^* and Ca_c will change. Our preliminary experiments on forced wetting of thin fibers reveal that the ridge structure *does* persist around the transition.

Another interesting perspective is that the ridge properties originate directly from the physics at the contact line, in particular, from the slip length l_s and the microscopic contact angle. Whether or not one should recover the *static* angle θ_s at this ultimate scale is hotly debated. While in the presented lubrication model one requires a reasonable value for the slip length (about 20 nm) to reproduce the experimental ridge velocity from a slope θ_s, this obviously remains an important open problem.

We thank J. Bico, J. Eggers, and L. Limat for fruitful discussions and P. Jenffer for technical assistance. J. H. S. acknowledges financial support by a Marie Curie Action FP6 (MEIF-CT2003-502006).

[1] C. Huh and L. E. Scriven, J. Colloid Interface Sci. **37**, 196 (1971).
[2] E. B. Dussan, V. Davis, and S. H. Davis, J. Fluid Mech. **65**, 71 (1974).
[3] O. V. Voinov, Fluid Dyn. **11**, 714 (1976).
[4] R. G. Cox, J. Fluid Mech. **168**, 169 (1986).
[5] L. M. Pismen and Y. Pomeau, Phys. Rev. E **62**, 2480 (2000).
[6] T. Podgorski, J.-M. Flesselles, and L. Limat, Phys. Rev. Lett. **87**, 036102 (2001).
[7] T. D. Blake and K. J. Ruschak, Nature (London) **282**, 489 (1979).
[8] D. Quéré, C.R. Acad. Sci., Ser. II **313**, 313 (1991).
[9] R. V. Sedev and J. G. Petrov, Colloids Surf. **53**, 147 (1991).
[10] J. Eggers, Phys. Rev. Lett. **93**, 094502 (2004).
[11] J. Eggers, Phys. Fluids **17**, 082106 (2005).
[12] R. Golestanian and E. Raphael, Europhys. Lett. **55**, 228 (2001).
[13] R. Golestanian and E. Raphael, Phys. Rev. E **64**, 031601 (2001).
[14] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. **66**, 715 (1991).
[15] More detailed measurements will be presented elsewhere.
[16] L. D. Landau and B. V. Levich, Acta Physicochimica URSS **17**, 42 (1942).
[17] A. L. Bertozzi, A. Münch, X. Fanton, and A. M. Cazabat, Phys. Rev. Lett. **81**, 5169 (1998).
[18] A. L. Bertozzi, A. Münch, and M. Shearer, Physica (Amsterdam) **134D**, 431 (1999).
[19] T. M. Segin, B. S. Tilly, and L. Kondic, J. Fluid Mech. **532**, 217 (2005).
[20] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. **69**, 931 (1997).
[21] E. Lauga and H. A. Stone, J. Fluid Mech. **489**, 55 (2003).
[22] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger, Phys. Rev. Lett. **85**, 980 (2000).
[23] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, Phys. Rev. Lett. **94**, 056102 (2005).
[24] L. M. Hocking, Eur. J. Appl. Math. **12**, 195 (2001).
[25] We have tried to approach the critical point by quasistatically increasing the plate velocity. The entrainment transition always occurred at the same velocity Ca^*, well below the critical point.

Bibliographie générale.

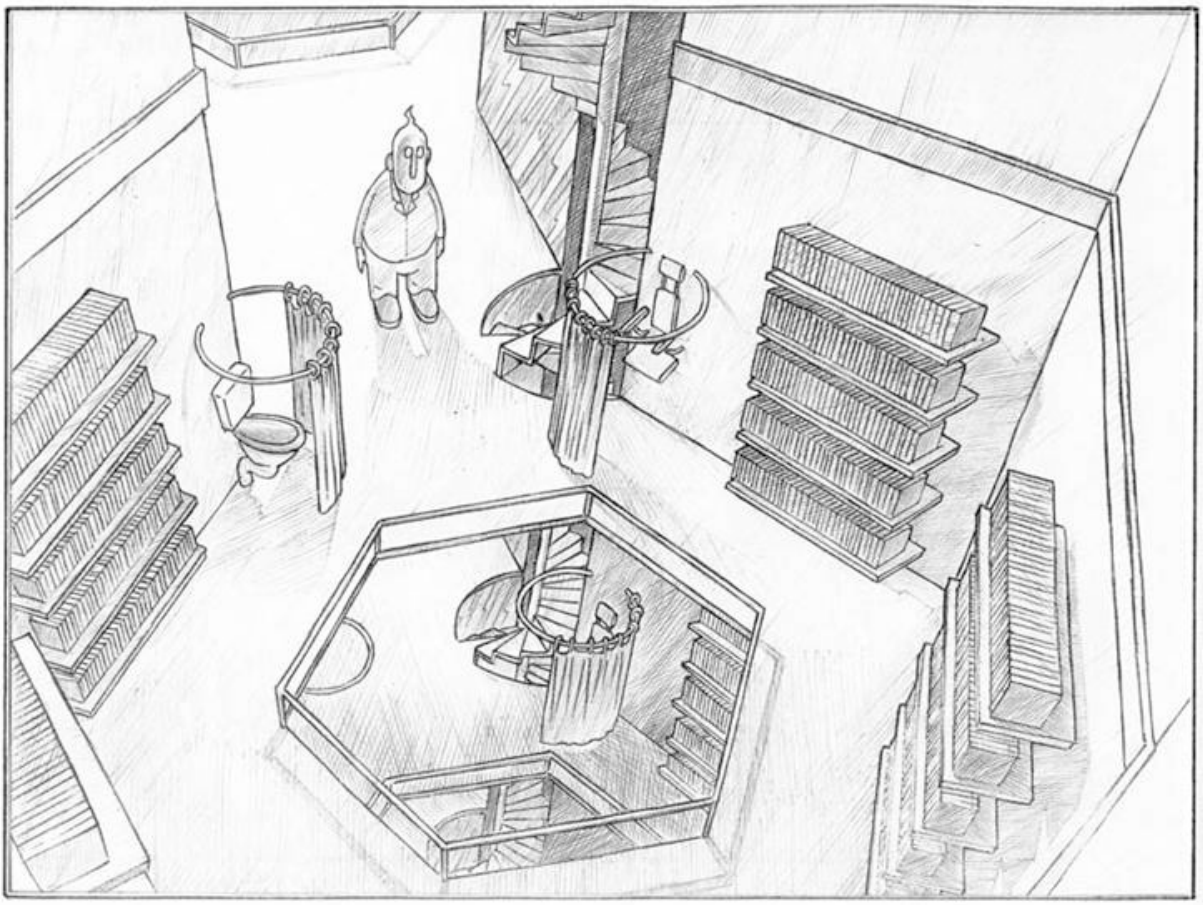


Figure 8.2 : Dessin, trouvé sur le site http://larevuemoutarde.free.fr/Autresactivites/LaBibliothequedeBabel.htm, inspiré de "La bibliothèque de Babel" de J. L. Borges [Fictions, 1944].

Bertozzi A. L., Münch A., Fanton X. & Cazabat A. M., 1998, Contact Line Stability and "Undercompressive Shocks" in Driven Thin Film Flow, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5169.

Bertozzi A.L., Münch A. & Shearer M., 1999, Undercompressive shocks in thin film flows, *Physica* (Amsterdam) D**134**, 431-464.

La Bible de Jérusalem, traduite en français sous la direction de l'Ecole biblique de Jérusalem, aux éditions du Cerf.

Blake T. D., Ruschak K. J., 1979, "A maximum speed of wetting". *Nature* **282**: 489-91.

Blake T. D. & Haynes J. M., 1969, *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 421.

Blake T. D., Coninck J. de, D'Ortuna U. 1995 Models of wetting: Immiscible lattice Boltzmann automata versus molecular kinetic theory. *Langmuir* **11**, 4588.

Borges J. L., 1944, La bibliothèque de Babel, *Fictions*.

Cottin-Bizzonne C., Cross B., Steinberger A., & Charlaix E., 2005, Boundary Slip on Smooth Hydrophobic Surfaces: Intrinsic Effects and Possible Artifacts, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056102.

Cox R.G., 1986, The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1 : Viscous flows, *J. Fluid Mech.*, **168**, p. 169-194.

Dali S., 1954, Montre molle au moment de la première explosion.

Derjaguin B.V., 1943, On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. Acta Physicochim. USSR **20**:349-52.

Derjaguin B.V. et Levi S.M., 1964, Film coating theory, The Focal Press, Londres.

Dussan E.B., 1979, On the spreading of liquids on solide surfaces : static and dynamic contact lines. Ann. Rev. Fluid Mech., **11** :371-400.

Eggers, J., 2004, Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 094502.

Eggers, J., 2005, Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids* **17**, 082106.

EGGERS J., 2004, Towards a description of contact line motion at higher capillary numbers, *Phys. Fluids*, **16**, p. 3491-3494.

de Gennes P. G., 1979, Écoulements viscométriques de polymères enchevêtrés, *C. R. Acad. Sci.*, **288 (IIb)**, p. 219

de Gennes P. G., 1985, Wetting : Statics and Dynamics, Rev. Mod. Phys. **57**, 827.

de Gennes P.-G ., 1986, Deposition of Langmuir-Blodget layers, *Colloid Polymer Sci.*, **264**, p. 463-465

de Gennes P.-G., HUA X. & Levinson P., 1990, Dynamics of wetting : local contact angles, *J. Fluid Mech.*, **212**, p. 55-63

Goucher F. S. & Ward H., 1922, A problem in viscosity : The thickness of liquide films formed on solid surfaces under dynamic conditions. *Phil. Mag.* **44**: 1002-14.

Golestanian R. & Raphael E., 2001, Dissipation in dynamics of a moving contact line*Phys. Rev. E* **64**, 031601

Golestanian R. & Raphael E., 2001, Relaxation of a moving contact line and the Landau-Levich effect *Europhys. Lett.* **55**, 228.

Goldstein R. J., 1996, Fluid Mechanics Measurements, Taylor &Francis, Washington.

Hocking, L.M., 2001, Meniscus draw-upand draining. *Euro. J. Appl. Math* **12**, 195-208

Huh C. & Scriven L.E., 1991, Hydrodynamic model of steady movement of solid/liquid/fluid contact line. *J. Coll. Int. Sc.* **35**(1) : 85-101.

Israelachvili, J., 1992, Intermolecular and Surface Forces. *Academic.*

Joanny J.F. & de Gennes P.-G., 1984, A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.*, **81 (1)**, p. 552-562

Landau L.D., Levich B, 1942, Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim.* USSR **17**:42-54

Lauga E. & Stone H.A., 2003, Effective slip in pressure-driven Stokes flow, *J Fluid Mech.* **489**, 55(2003)

Lee C. L., Polmanteer K. E. & King E. G., 1970, Flow behavior of narrow-distribution polydimethylsiloxane, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1909-1916.

Le Grand N., Ruissellement avec effets de mouillage : gouttes et méandres sur un plan incliné, thèse de doctorat, Université Paris 7, 222 pages.

Le Grand N., Daerr A., Limat L., 2005, Shape and motion of drops sliding down an inclined plane, *J. Fluid Mech.*, **541**, p. 293-315

Le Grand-Piteira N., Daerr A., Limat L., 2006, Meandering rivulets on a plane : a simple balance between inertia and capillarity ?, accepté à *Phys. Rev. Lett.*

Maleki M., Reyssat E., Quéré D. & Golestanian R., 2007, On the Landau-Levich Transition, soumis à *Langmuir*.

Newton I., 1717, Opticks: Or, A Treatise of the Reflections, Refractions, Inflexions and Colours of Light. The Second Edition, with Additions.

Nikolayev,V.S. & Beyssens D.A. Equation of a motion of the triple contact line along an inhomogeneous interface. *Europhys. Lett.* **64**, 763-768 (2003).

Ondarçuhu T. & Veyssie M., 1991, Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature* **352**, 418-420.

Pit R., Hervet H., & Leger L., 2000, Interfacial properties on the Submicron Scale, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 980.

Podgorski T., Flesselles J.-M. & Limat L., 2001, Corners, cusps and pearls in running drops, *Phys. Rev., Lett.*, **87**, p. 036102-036105

Ramé E., Garoff S. & Willson K.R., 2004, Characterizing the microscopic physics near moving contact lines using dynamic contact angle data. *Phys. Rev. E* **70**, 0301608.

Rio E., 2005, Gouttes, flaques et arches sèches : des lignes de contact en présence d'un écoulement, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 244 pages.

Rio E., Daerr A., Andreotti B. & Limat L., 2005, Boundary conditions in the vincinity of a dynamic contact line : experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, p. 0245031-4

Sedev R. V. & Petrov J. G., 1991, The critical condition for transition from steady wetting to film entrainment, *Colloids Surf.* **53**, 147.

Voinov O. V., 1976, Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn.* **11**, 714.

Young T., 1805, An Essay on the Cohesion of Fluids, Philos. Trans. Soc., London 95, 65 .

Nature de la transition de Landau-Levich.

Un solide peut être recouvert d'un film mince de liquide quand celui-ci est retiré à vitesse constante en dehors du liquide. Ce processus d'enduisage par trempage a été initialement étudié par Landau et Levich. Dans le cas du mouillage partiel, il y a une vitesse seuil en dessous de laquelle le ménisque est stable et le solide reste sec. Nous étudions la transition de mouillage dynamique entre les deux états : à petite vitesse, un ménisque stable, à haute vitesse l'entraînement d'un film liquide. Il a été prédit qu'une ligne de contact devient instable pour une valeur du nombre capillaire supérieure à une valeur critique Ca_c et qu'une modulation périodique de la ligne de contact relaxe alors en un temps infini.
Au cours de nos expériences, l'entraînement du liquide apparaît pour un nombre capillaire Ca* inférieur à Ca_c. Le comportement critique attendu à Ca_c est alors évité. On observe alors une relaxation de la ligne de contact en un temps fini. La vitesse seuil coïncide exactement avec la vitesse que connaît la ligne de contact au-delà de la transition. L'apparition de cette transition prématurée est expliquée par la nucléation d'un bourrelet capillaire qui se propage à l'intérieur du film liquide. Les caractéristiques du bourrelet déterminent la vitesse seuil d'entraînement du liquide. Les observations sont comparées avec un modèle hydrodynamique multi-échelles.

Mots clefs : interfaces, mouillage, ligne de contact, angle de contact, hystérésis, nombre capillaire, temps de relaxation, bourrelet capillaire.

On the Landau-Levich transition.

A solid surface can be coated by a thin film when the solid is withdrawn out of a bath of liquid. This dip coating process was first analyzed by Landau and Levich, who computed the thickness of the entrained film as a function of plate velocity. In the case of partial wetting, where the liquid does not naturally wet the plate, there is a threshold velocity below which the meniscus is steady and the solid remains dry. Liquid entrainment only occurs above this threshold value, and we investigate the dynamic wetting transition between from a stable meniscus to an entrained film.It has recently been predicted that a receding contact line becomes unstable when the capillary number exceeds a critical value Ca_c and that at this critical point perturbations of the contact line would relax with an infinite time.
In our experiments, however, liquid entrainment occurs at a capillary number Ca* which is significantly lower than Ca_c. The critical behavior expected at Ca_c is thus avoided, and we observe that contact line perturbations decay with a finite relaxation time. The threshold velocity coincides precisely with the contact line velocity above the transition, and we attribute the early transition to the nucleation of a capillary ridge (see fig.) which moves ahead of the thin film. Hence, the characteristics of this ridge determine the threshold velocity for liquid entrainment. Observations are compared with a full-scale hydrodynamic model.

Key words : interfaces, wetting, contact line, contact angle, hysteresis, capillary number, relaxation time, capillary ridge.