



HAL
open science

Comportement collectif d'une assemblée de colloïdes au voisinage d'une électrode plane sous champ électrique alternatif

François Nadal

► **To cite this version:**

François Nadal. Comportement collectif d'une assemblée de colloïdes au voisinage d'une électrode plane sous champ électrique alternatif. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00004668

HAL Id: tel-00004668

<https://theses.hal.science/tel-00004668>

Submitted on 16 Feb 2004

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.

N° d'ordre : 2602

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par François Nadal

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Chimie - Physique

COMPORTEMENT COLLECTIF
D'UNE ASSEMBLEE DE COLLOIDES
AU VOISINAGE D'UNE ELECTRODE PLANE
SOUS CHAMP ELECTRIQUE ALTERNATIF

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Françoise Argoul, Armand Ajdari, Bernard Pouligny et Christophe Ybert qui m'ont étroitement encadré, sans jamais être directifs, et qui ont su m'aiguiller judicieusement aux moments opportuns.

Je remercie les membres du jury qui ont bien voulu se pencher sur ce manuscrit. Leurs remarques, critiques et suggestions m'ont été d'une grande aide.

J'adresse ma sincère reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé pour mener à bien certains volets de ce travail, notamment Serge Ravaine, Patrick Hanusse, Jacques Boissonade (sans l'aide duquel j'aurais probablement cassé la plupart des imprimantes du laboratoire) et Pierre Kestener.

Je tiens à insister sur l'excellent souvenir que me laissent tous ceux que j'ai quotidiennement fréquentés au laboratoire. Je pense en particulier à Béatrice Sanchot, Cendrine Moskalenko, Cedric Vaillant, Jean Delour (un des meilleurs joueurs de labo-basket du CRPP), Raphaël Saliba, Pierre Kestener, Gilles Marcou, Antonio Pereira, Jean Batiste Salmon, David Olea, Cedric Hurth ... Je les reverrai tous (je l'espère) avec le plus grand plaisir.

Table des matières

1	Rappels : effets d'origine électrique dans les systèmes colloïdaux	13
1.1	Surface chargée en contact avec un électrolyte à l'équilibre	14
1.1.1	Relations vérifiées par le potentiel électrique et les densités volumiques d'ions et de contre-ions. Equation de Poisson-Boltzmann	14
1.1.2	Profil spatial du potentiel électrique et des concentrations ioniques	15
1.2	Interactions entre colloïdes chargés dans un électrolyte	17
1.2.1	Interactions d'origine électrique entre deux milieux diélectriques	18
1.2.2	Eléments de base de la théorie DLVO	21
1.3	Interactions d'origine électrostatiques entre une particule colloïdale et un milieu conducteur	23
1.4	Phénomènes stationnaires liés à l'existence d'un champ électrique extérieur	26
1.4.1	Phénomène d'électro-osmose au voisinage d'un plan conducteur	26
1.4.2	Vitesse de glissement intégrée à l'échelle λ_D	28
1.4.3	Formule de Smoluchowsky pour l'électrophorèse	28
1.4.4	Conclusion des paragraphes 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4	31
1.5	Rappel sur le comportement dynamique de la couche de Debye. Comportement fréquentiel d'une cellule « vide »	32
1.5.1	Equation d'évolution de la charge électrique et de la densité moyenne de charge	32
1.5.2	Réponse de l'électrolyte à un échelon de charge électrique	33
1.5.3	Réponse d'une cellule de taille finie à un échelon de potentiel	34
1.5.4	Conclusion de la partie 1.5	44

2	Comportement sous champ électrique alternatif d'une assemblée de particules colloïdales situées au voisinage d'une surface conductrice	45
2.1	Dispositif expérimental et caractérisation des composants	46
2.1.1	La cellule électrique	46
2.1.2	La suspension colloïdale	50
2.1.3	Ensemble des appareils de mesure	51
2.2	Comportement d'une assemblée de particules sous champ alternatif	54
2.2.1	Protocole expérimental	54
2.2.2	Observations et premiers résultats	57
2.2.3	Dynamique de transition	61
2.2.4	Observations complémentaires	62
2.2.5	Discussion et premières hypothèses	65
2.2.6	Conclusion du chapitre 2	67
3	Etude de l'interaction de paire	69
3.1	Dispositif de lévitation optique	69
3.2	Comportement d'une paire de particules maintenue loin des électrodes.	73
3.2.1	Configuration répulsive	74
3.2.2	Etude de la répulsion en configuration stable	76
3.3	Comportement d'une paire de particules située au voisinage de la surface conductrice.	80
3.3.1	Dynamique de rapprochement pour un saut en fréquence HF \rightarrow BF pour un couple de billes identiques	80
3.3.2	Commentaires et discussion sur les observations précédentes	84
3.3.3	Dynamique de rapprochement pour un saut en fréquence HF \rightarrow BF pour un couple de billes de tailles très différentes	86
3.3.4	Dynamique d'éloignement dans un petit agrégat lors d'un saut en fréquence BF \rightarrow HF	88
3.3.5	Situation stationnaire autour de la fréquence de contact	90
3.4	Conclusion du chapitre 3	91
4	Origine du flot hydrodynamique attractif : modélisations possibles et expériences probatoires	93
4.1	Modèle de drainage électro-osmotique à une surface conductrice	94
4.1.1	Cas d'une sphère diélectrique près d'une électrode plane : images simples et insuffisances	95

4.1.2	Problème 2D d'un perturbation diélectrique sur une surface conductrice	96
4.1.3	Conclusion du calcul exposé au paragraphe 4.1.2	110
4.1.4	Partie expérimentale relative au problème 2D	111
4.1.5	Généralisation du calcul en géométrie cylindrique. Conclusions quant à l'écoulement généré par une sphère diélectrique au voisinage d'un plan conducteur	119
4.2	Modèle de pompage électro-mécanique	123
4.2.1	Comportement fréquentiel théorique de l'écoulement	123
4.2.2	Estimation de l'ordre de grandeur des vitesses	125
4.3	Conclusion du chapitre 4	127
5	Synthèse des résultats obtenus	129
5.1	Forme semi-empirique proposée pour la composante répulsive	129
5.2	Forme semi-empirique proposée pour la composante attractive	130
5.3	Validité du modèle. Interprétation du comportement collectif	131
5.4	Conclusion du chapitre 5	135
A	Méthodes de discrétisation utilisées dans la résolution numérique de la réponse d'une cellule vide à un échelon de tension.	141
B	Compléments des calculs présentés au chapitre 4	145
C	Etude succincte de l'interaction colloïde-surface par RICM (Reflection Contrast Interference Microscopy)	149
C.1	Dispositif expérimental et principe de la mesure	149
C.2	Mesure d'un profil de force répulsif bille-quartz	152

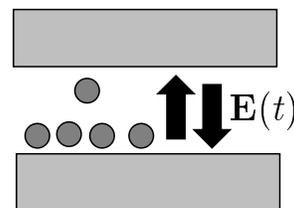
Introduction

L'assemblage de particules colloïdales dans des phases solides ou liquides a suscité un intérêt constant depuis le début du XX^e siècle. On peut grossièrement séparer les processus de transition {phase dispersée → phase agrégée} dans les solutions colloïdales en trois catégories. Tout d'abord les transitions « à l'équilibre thermodynamique ». Le phénomène de coagulation dans les solutions colloïdales aqueuses en est un exemple simple : la phase dispersée et la phase « coagulée » sont des phases d'équilibre thermodynamique et la transition de l'une à l'autre est pilotée par la concentration en sel de la solution [26, 53]. La concentration en sel dirige le profil des interactions de paire (théorie Deryaguin Landau Verwey Overbeek ou DLVO). Durant la transition, et pourvu que l'ajout de sel soit suffisamment progressif, le système est proche de l'équilibre (ce genre de transition a par exemple lieu dans le delta des fleuves lorsque l'augmentation du taux de sel dans l'eau douce provoque la floculation de certaines substances). On peut, dans une deuxième catégorie, regrouper les transitions « hors équilibre » dans lesquelles l'agrégation, liée à l'existence de phénomènes transitoires, a lieu loin de l'équilibre. l'état final du système dépend alors de la cinétique d'agrégation, c'est-à-dire de la « violence » de l'effet transitoire qui l'induit. Cet état final n'est pas, en général un état d'équilibre mais un état « gelé ». On peut à titre d'exemple citer les travaux sur l'agrégation bidimensionnelle de particules colloïdales à l'interface air/eau induites par l'évaporation de la phase liquide [15, 16, 17, 33, 31]. Des forces capillaires apparaissent entre particules colloïdales, dès que l'épaisseur de la couche fluide est de l'ordre de leur diamètre. On peut enfin isoler une troisième catégorie de transitions, relative à des systèmes dispersifs « hors équilibre », maintenus dans un état stationnaire par l'application d'un forçage extérieur (de l'énergie est injectée dans le système pour compenser la dissipation). La transition est pilotée par les paramètres de ce forçage : ce dernier peut par exemple être de nature mécanique (vibration, cisaillement) ou électrique. C'est à ce dernier type de forçage que nous intéresserons dans ce travail.

Les phénomènes d'agrégation de particules en solution induits par l'application d'un champ électrique extérieur ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué. Ils peuvent,

suivant la nature du système et les caractéristiques du champ appliqué (fréquence et amplitude), avoir lieu en volume [19] ou à la surface des électrodes, c'est-à-dire à une interface solide liquide. L'électro-déposition de colloïdes (EPD) est une technique classique qui permet de former à l'interface électrolyte/électrode un empilement de monocouches cristallines de particules colloïdales, par application d'un champ électrique **constant**. Cette technique permet de synthétiser des matériaux aux propriétés optiques et optoélectriques particulières [12, 28, 62, 64]. D'autre part, l'utilisation de particules colloïdales complexes telles que les « oignons » [18] permet, toujours par EPD de synthétiser des matériaux d'intérêt biologiques (biocapteurs). Le phénomène d'agrégation bidimensionnelle de particules colloïdales au voisinage d'une électrode plane a depuis une vingtaine d'années fait l'objet de travaux plus fondamentaux. La première mise en évidence d'un phénomène d'agrégation sous champ électrique alternatif est due à P. Richetti *et al.* (J. Physique lett. 1984 [51]). Plusieurs travaux ont depuis été publiés sur le même sujet [21, 60, 65]. Cependant l'interprétation du phénomène d'agrégation sous champ électrique alternatif est encore un sujet partiellement ouvert.

Le but de cette étude était de clarifier la compréhension des mécanismes à l'œuvre dans les processus d'agrégation sous champ. Pour cela, nous avons choisi une géométrie simple (figure ci-contre). La suspension colloïdale (billes de latex carboxylées dans un électrolyte de soude) est confinée entre deux électrodes planes (verre recouvert d'ITO) qui servent à appliquer un champ alternatif dont on peut fixer l'amplitude et la fréquence. Cette géométrie est à peu de choses près celle du travail original de P. Richetti *et al.* [51]. Dans une étude préliminaire nous avons fait varier plusieurs paramètres : la fréquence du potentiel appliqué, son amplitude, la taille des billes et leur charge surfacique. Cette étude était destinée à « fixer les idées » concernant les ordres de grandeur et les observations présentés dans la littérature antérieure à l'année 1999. Il fallait ensuite trancher (ou au moins éclaircir la situation) quant à leur interprétation puisque plusieurs scénarii différents avaient été proposés (notamment par Yeh, Trau et Solomentsev [55, 56, 60, 65]).



Organisation du manuscrit

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres et trois annexes.

Le premier chapitre est dédié à une série de rappels concernant les principaux effets d'origine électrostatique dans les solutions colloïdales. Il s'agit d'abord de rappeler la nature

et la forme des interactions de base entre deux particules colloïdales (où entre une surface conductrice et une particule colloïdale), immergées dans une solution saline. Les éléments principaux de la théorie de Gouy-Chapman et de la théorie DLVO (Deryaguin Landau Verwey Overbeek) y sont présents. Dans une seconde partie, nous faisons quelques rappels sur les phénomènes délectro-osmose et d'électrophorèse. Dans une troisième partie, nous rappelons le comportement d'un condensateur électrolytique soumis à un forçage extérieur oscillant. Cette partie est indispensable dans la mesure où elle permet d'avoir une idée claire sur les temps caractéristiques de réponse d'une solution ionique pure en contact avec une électrode. L'étude présentée permet notamment de donner l'amplitude du champ dans la cellule en fonction de la fréquence de forçage, qui est une grandeur fondamentale dans le problème qui nous préoccupe.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude expérimentale du comportement à 2D d'une assemblée de particules colloïdales de latex carboxylées au voisinage d'une surface conductrice, lorsqu'un champ électrique oscillant et normal à la surface est appliqué. Nous faisons varier systématiquement plusieurs paramètres : l'amplitude E_0 du champ appliqué, la fréquence ν de forçage, la taille a des colloïdes et leur charge surfacique σ_s . Toutes les expériences « test » ou les modèles théoriques présentés dans les chapitres suivants seront essentiellement destinés à interpréter les observations du chapitre 2. Nous montrons qu'à voltage fixé, il existe une fréquence ν_c dite de « contact », qui dépend fortement de la taille des particules, en deçà de laquelle ces dernières forment des agrégats. Ce chapitre est la traduction d'un article paru dans *Phys. Rev. E* [39]

Dans le chapitre 3, sont présentées quelques expériences probatoires destinées à trancher quant à la nature des interactions mises en jeu lors des processus d'organisation 2D exposés au chapitre 2. Elles sont menées sur un nombre réduit de particules (2 ou 3) et permettent de se rendre compte que le comportement fréquentiel d'une assemblée de microbilles est, au moins du point de vue qualitatif, réductible au comportement d'une paire de billes isolée. Nous déduisons que les phénomènes d'agrégation observés sont essentiellement le résultat de la compétition entre des interactions dipolaires électriques répulsives et des effets électrohydrodynamiques attractif, qui dépendent différemment de la fréquence de forçage.

Les développements « théoriques » sont regroupés dans le chapitre 4. Nous essayons dans ce chapitre de modéliser simplement les mécanismes de génération des écoulements hydrodynamiques responsables de l'interaction attractive. Nous proposons deux modèles. Le premier est fondé sur des effets électro-osmotiques « rectifiés » à la surface du conducteur (inspiré des considérations de Yeh *et al.* [65]). Le second, dans lequel les effets électro-osmotiques à la surface du conducteur n'interviennent pas, couple des effets d'électrophorèse à la surface de la particule à des effets purement mécaniques (ce deuxième méca-

nisme s'inspire des travaux de Solomentsev *et al.* [55, 56] relatifs à une situation de champ constant).

Enfin, dans un cinquième chapitre, nous présentons un premier modèle semi-empirique censé rendre compte des résultats exposés aux chapitres 2 et 3. Les comportements (par exemple de la fréquence ν_c en fonction de la taille des particules) produits par le modèle sont comparés aux comportements expérimentaux. Finalement, nous proposons d'explorer plusieurs « pistes » en vue de gommer certains écarts entre expérience et théorie.

Les annexes sont regroupées à la fin du manuscrit. La première (annexe A) concerne certains éléments de programmation utilisés dans les résolutions numériques présentées à la fin du premier chapitre. L'annexe B regroupe les preuves analytiques de certains résultats importants du chapitre 4. L'annexe C est la traduction d'un article paru dans *Applied Physics Letters* [38], dans lequel nous présentons un dispositif de mesure de forces par RICM (Reflection Interference Contrast Microscopy). Cette annexe a un intérêt en soi puisqu'il décrit une nouvelle méthode de mesure de forces dans les colloïdes.

Chapitre 1

Rappels : effets d'origine électrique dans les systèmes colloïdaux

Le système expérimental de notre étude est essentiellement une suspension colloïdale (microsphères de latex carboxylées dans un électrolyte de soude) confinée entre deux plaques conductrices. Nous présentons, dans les trois premières parties (1.1, 1.2 et 1.3) de ce chapitre de rappel, des résultats relatifs à des situations d'équilibre thermodynamique dans les suspensions colloïdales. La partie 1.1 résume les résultats établis par Gouy et Chapman [11, 23] concernant l'organisation des charges ioniques dans un électrolyte à l'équilibre, au voisinage d'un plan chargé. Nous exposons dans la partie 1.2 les éléments de base de la théorie DLVO (Deryaguin Landau Verwey Overbeek) qui traite l'interaction entre particules colloïdales. Dans la partie 1.3, nous essayons d'étendre ces résultats au cas d'un colloïde au voisinage d'une surface conductrice. Dans une quatrième partie (1.4), nous rappelons les résultats établis par Smoluchowsky [54] sur les phénomènes stationnaires hors équilibre d'électro-osmose et d'électro-phorèse liés à l'application d'un champ extérieur. Enfin dans la partie 1.5, nous rappelons comment réagit un électrolyte confiné entre deux électrodes planes, (temps caractéristique de réponse *etc...*) lorsque une différence de potentiel variable est appliquée entre elles. Dans ce chapitre, on commencera donc par décrire des situations d'équilibre thermodynamique et l'on terminera en traitant des situations dynamiques résolument hors équilibre.

1.1 Surface chargée en contact avec un électrolyte à l'équilibre

La théorie la plus simple concernant la structure en double couche d'un électrolyte au voisinage d'un plan chargé a été élaborée indépendamment par Gouy et Chapman au début du siècle [11, 23]. Il s'agissait de déterminer les distributions volumiques de charge dans une solution ionique, étant donnée la charge surfacique (ou le potentiel) du plan conducteur en contact avec ladite solution. Nous nous bornons ici à donner les premiers résultats des développements de Gouy et Chapman effectués entre 1910 et 1913, résultats précurseurs de la théorie de Debye-Hückel élaborée dix ans plus tard [14].

1.1.1 Relations vérifiées par le potentiel électrique et les densités volumiques d'ions et de contre-ions. Equation de Poisson-Boltzmann

Considérons le problème « à l'équilibre » où un milieu conducteur (inerte vis-à-vis de la solution) remplit le demi-espace $z < 0$, et où le demi-espace restant est occupé par un électrolyte $[Z : Z]$ (*i.e.* composé d'ions positifs et d'ions négatifs de charge Ze et $-Ze$ respectivement). Le plan conducteur est maintenu à un potentiel $\zeta < 0$ (par exemple) et le potentiel à l'infini est pris égal à 0. Pour assurer l'électroneutralité globale du système {surface + électrolyte}, les ions positifs migrent vers l'électrode tandis que les ions négatifs s'en éloignent, de sorte que dans l'état d'équilibre, les ions positifs sont en excès au voisinage du plan conducteur, tandis que les ions négatifs y sont en défaut. La charge volumique nette est donc positive près de l'électrode et nulle à l'infini.

Dans tout l'espace, l'équation de Poisson est vérifiée et relie le potentiel électrique ϕ à la densité volumique de charge électrique ρ :

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}. \quad (1.1)$$

ε étant la permittivité relative du solvant. Les hypothèses d'équilibre thermodynamique et de champ moyen (chaque ion évolue dans un potentiel électrique effectif) se traduisent par des lois de distribution statistique de type Boltzmann et les densités volumiques d'ions s'écrivent :

$$\begin{cases} n_+ = n_+^\infty \exp\left(-\frac{Ze}{k_B T}\phi\right), \\ n_- = n_-^\infty \exp\left(\frac{Ze}{k_B T}\phi\right), \end{cases} \quad (1.2)$$

où n_+^∞ et n_-^∞ sont les densités volumiques d'ions et de contre-ions à potentiel nul ($\phi = 0$). La relation d'électroneutralité pour $z \rightarrow \infty$ impose $n_+^\infty = n_-^\infty = n^\infty$ et finalement, les quantités n_+ , n_- et ϕ vérifient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 \phi}{dz^2} = \rho = Ze(n_- - n_+), \\ n_+ = n^\infty \exp\left(-\frac{Ze}{k_B T} \phi\right), \\ n_- = n^\infty \exp\left(\frac{Ze}{k_B T} \phi\right), \end{cases} \quad (1.3)$$

que l'on doit résoudre avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \phi \rightarrow \zeta \text{ pour } z \rightarrow 0, \\ \phi \rightarrow 0 \text{ pour } z \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (1.4)$$

pour obtenir les profils du potentiel électrique et des densités ioniques.

1.1.2 Profil spatial du potentiel électrique et des concentrations ioniques

Les équations précédentes et les conditions aux limites correspondantes suffisent à déterminer complètement les profils de densités ioniques. En injectant les deux dernières équations du système (1.3) dans la première, on obtient :

$$\varepsilon_0 \varepsilon \frac{d^2 \phi}{dz^2} = 2Zen^\infty \sinh\left(\frac{Ze}{k_B T} \phi\right). \quad (1.5)$$

C'est l'équation non linéaire de Poisson-Boltzmann (à 1D). En linéarisant le sinus hyperbolique (faibles potentiels), on obtient l'équation linéaire suivante (dite de Poisson-Boltzmann linéarisée) :

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} - \kappa^2 \phi = 0, \quad (1.6)$$

où κ est définie comme l'inverse de la longueur d'écrantage de Debye λ_D :

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2Z^2 e^2 n^\infty}\right)^{1/2}. \quad (1.7)$$

Le potentiel électrique ϕ solution de l'équation (1.6) vérifiant les conditions aux limites (1.4), s'écrit simplement :

$$\phi(z) = \zeta e^{-\kappa z}, \quad (1.8)$$

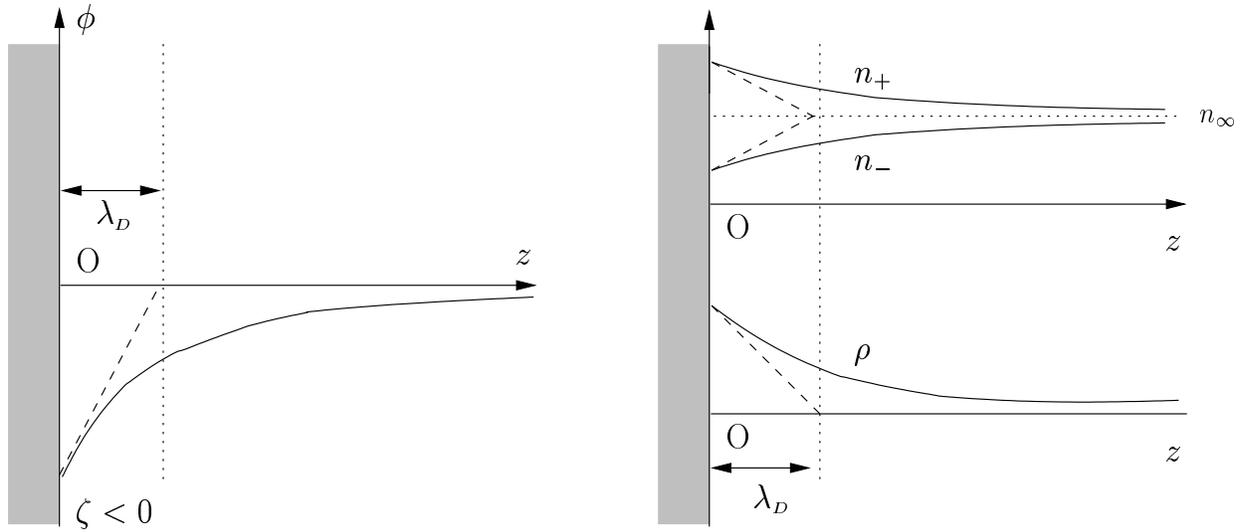


FIG. 1.1 – Profils du potentiel électrique ϕ et des densités de co et contre-ions n_+ et n_- dans l'électrolyte. Le potentiel ζ de la surface est arbitrairement pris négatif.

et l'on en déduit les profils linéarisés de concentration pour n_+ et n_- :

$$\begin{cases} n_+(z) = n^\infty \left[1 - \frac{Ze}{k_B T} \zeta e^{-\kappa z} \right], \\ n_-(z) = n^\infty \left[1 + \frac{Ze}{k_B T} \zeta e^{-\kappa z} \right]. \end{cases} \quad (1.9)$$

La forme du potentiel est représentée sur la figure 1.1. La densité volumique de charge $\rho = Ze(n_+ - n_-)$ est positive au voisinage de l'électrode et nulle à l'infini. La linéarisation de l'équation (1.6) réduit le domaine de validité des solutions, puisqu'il faut assurer dans tout l'espace $Ze\phi/k_B T \ll 1$. A température ambiante, cette condition impose un potentiel ζ maximum d'environ 25 mV. Au delà de cette valeur, l'équation linéarisée n'est plus valable. On peut d'autre part donner les valeurs typiques de κ^{-1} pour un électrolyte [1 :1] de concentration molaire de $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (et $\varepsilon = \varepsilon_{H_2O} \sim 80$) :

$$\kappa^{-1} = \lambda_D \sim 100 \text{ nm.}$$

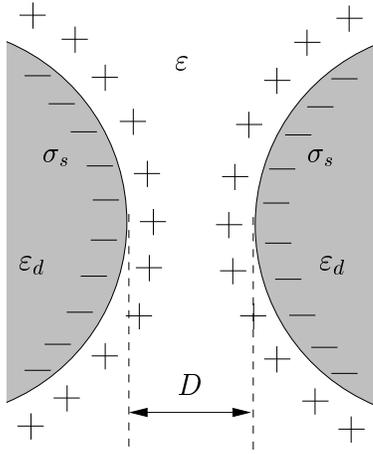


FIG. 1.2 – Deux particules colloïdales sont séparées d’une distance $2a + D$ (de centre à centre). Elle portent une charge surfacique σ_s , ont une permittivité relative ε_d et sont immergées dans un électrolyte $[Z : Z]$ de permittivité ε .

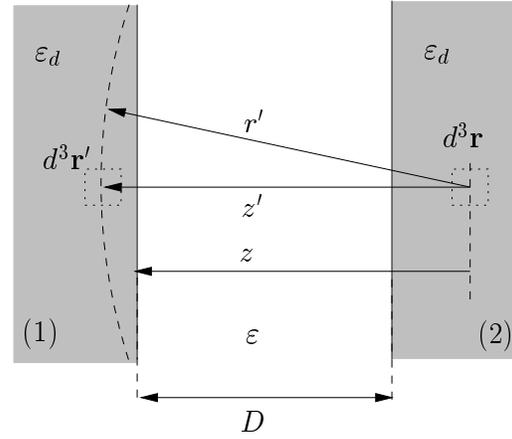


FIG. 1.3 – Situation $1D$, où deux milieux semi-infinis de constante diélectrique ε_d distants de D interagissent par forces de Van der Waals. On calcule le potentiel d’interaction par intégration du potentiel à deux corps (cf. texte).

La structure en couche diffuse permet immédiatement de prévoir que la portée des interactions électrostatiques entre deux colloïdes chargés sera de l’ordre de λ_D , puisqu’à l’équilibre, le champ électrique est écranté au delà de cette distance.

1.2 Interactions entre colloïdes chargés dans un électrolyte

Nous considérons deux particules colloïdales sphériques de rayon a , de permittivité relative ε_d de charge surfacique σ_s , dont les centres sont distants de $2a + D$, immergées dans un électrolyte symétrique $[Z : Z]$ de permittivité relative ε (fig.1.2). Il s’agit dans cette partie de rappeler la forme des deux interactions qui sont à la base de la théorie DLVO (Deryaguin Landau Verwey Overbeek) élaborée dans les années 50. Elle stipule que le potentiel d’interaction total entre colloïdes est la somme d’un terme de Van der Waals et d’un terme d’origine électrostatique lié à la présence de charges à la surface des colloïdes (σ_s) et à la réorganisation des charges libres (ions) dans l’électrolyte :

$$V_T(D) = V_{\text{vaw}}(D) + V_e(D). \quad (1.10)$$

Dans le premier paragraphe de cette partie, nous rappelons dans une géométrie 1D l'expression du terme de Van der Waals et du terme électrostatique, puis nous généralisons ces expressions dans l'approximation de Deryaguin à la géométrie {sphère, sphère} qui nous intéresse. Dans le dernier paragraphe, nous donnons l'allure du potentiel $V_T(D)$ et nous rappelons les principales observations expérimentales confirmant les prédictions de la théorie DLVO.

1.2.1 Interactions d'origine électrique entre deux milieux diélectriques

Interactions de Van der Waals

Nous considérons dans ce qui suit l'interaction de deux milieux diélectriques semi-infinis identiques distants de D (fig.1.3). A partir du potentiel à deux corps de type Van der Waals $V_{12}(r) = -C/r^6$, l'expression classique du potentiel d'interaction entre deux surfaces en fonction de D s'écrit (par unité de surface) :

$$V_{\text{VdW}}(D) = \rho_1 \rho_2 \iint_{\substack{z > D \\ z' > z}} V_{12}(r) d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r} = -\frac{A_H}{12\pi D^2} \quad (1.11)$$

où A_H est une constante, dite de Hamaker. Cette constante est homogène à une énergie. Elle dépend fortement de la nature des milieux considérés (particules et solvant). On peut noter immédiatement que la portée des interactions de Van der Waals « intégrées » est bien plus grande que la portée de l'interaction à deux corps. On peut d'autre part montrer [26, 27], et c'est le cas qui nous préoccupe que si les milieux diélectriques sont de même nature, la constante de Hamaker est positive et que de ce fait l'interaction résultante est toujours attractive. On peut donner pour finir un ordre de grandeur de la constante de Hamaker et les ordres de grandeurs des forces correspondantes. Pour le cas de deux interfaces {eau/air/eau}, $A_H = 3.7 \cdot 10^{-20} J$, ce qui, à une distance $D = 1 \text{ nm}$ correspond à une force attractive par unité de surface de $10^{-3} \text{ pN } \mu\text{m}^{-2}$.

Interactions coulombiennes et pression osmotique

On se place dans la même géométrie que précédemment, mais on s'intéresse cette fois au cas de deux milieux chargés en surface, distants de D et séparés par un milieu électrolytique [Z :Z] de permittivité diélectrique ε , où l'on considère que l'équation de Poisson-Boltzmann (1.5) est valable (fig.1.4). La charge surfacique σ_s de chaque plan est fixée. Si l'on met de côté les interactions de Van der Waals traitées au paragraphe précédent, on voit que la force

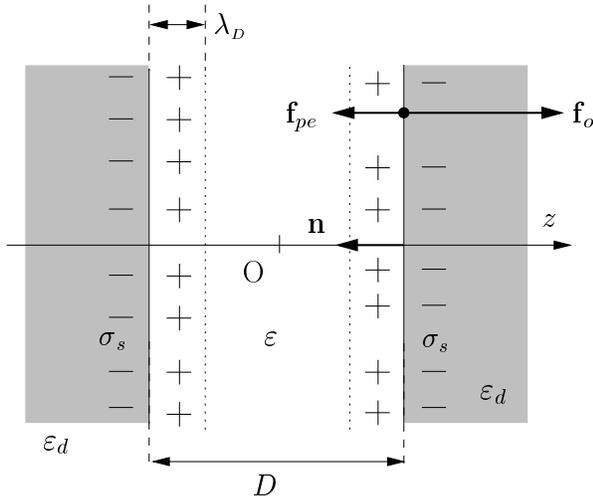


FIG. 1.4 – Situation de deux plans chargés ($\sigma_s < 0$) en vis-à-vis, en contact avec un électrolyte $[Z : Z]$ de permittivité relative ε . La force par unité de surface \mathbf{f}_e contient un terme de pression osmotique \mathbf{f}_o et un terme de pression électrostatique \mathbf{f}_{pe} . Chaque plan chargé est écranté par une couche diffuse de charges d'épaisseur λ_D , de sorte que l'interaction devient nulle pour $D \gg \lambda_D$.

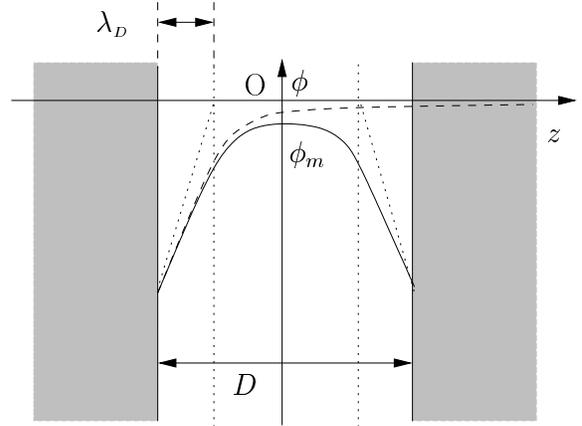


FIG. 1.5 – Profil du potentiel électrostatique dans l'électrolyte (en ligne pleine). Pour les potentiels faibles ($\phi < 25$ mV), il est la superposition des deux profils relatifs à des milieux semi-infinis isolés (en traits tirés, cf. équation (1.8)).

par unité de surface f_e subie par chacune des deux surfaces contient un terme osmotique répulsif f_o (du à la différence de concentration ionique entre le voisinage de la surface et l'« infini ») et un terme purement Coulombien de pression électrostatique f_{pe} dû à la présence des charges de surface. Le terme de répulsion osmotique en $z = +D/2$ s'écrit simplement :

$$f_o = k_B T [n_+(+D/2) + n_-(+D/2) - n_+(\infty) - n_-(\infty)], \quad (1.12)$$

où le signe ∞ signifie « dans un réservoir situé loin des parois où $\phi = 0$ ». On peut, à l'aide des équations (1.3), réécrire l'expression précédente :

$$f_o = 2n^\infty k_B T \left[\cosh \left(\frac{Ze\zeta}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (1.13)$$

où ζ est le potentiel électrique aux surfaces (le signe « - » vient de la convention d'orientation de la normale \mathbf{n}).

Quant au terme Coulombien, c'est-à-dire le terme de pression électrostatique, il s'écrit :

$$f_{pe} = -\frac{\sigma_s^2}{2\varepsilon_0\varepsilon}. \quad (1.14)$$

Il reste donc à exprimer σ_s en fonction du potentiel électrique ζ à la surface. Tout d'abord, intégrons pour cela l'équation de Poisson Boltzmann (1.5) de $z = 0$ à $z = D/2$. On obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial\phi}{\partial z} \right)^2 \Big|_{+D/2} = \frac{2n^\infty k_B T}{\varepsilon_0\varepsilon} \left[\cosh \left(\frac{Ze\zeta}{k_B T} \right) - \cosh \left(\frac{Ze\phi_m}{k_B T} \right) \right]. \quad (1.15)$$

où ϕ_m est le potentiel dans la plan médian $z = 0$. D'autre part, la relation d'électroneutralité globale et la symétrie du système imposent :

$$\sigma_s = - \int_0^{+D/2} \rho dz \quad (1.16)$$

En utilisant l'expression de la densité de charge donnée par l'équation de Poisson (1.1), et en intégrant la somme précédente entre 0 et $D/2$, on établit la relation reliant la densité surfacique de charge au champ électrique en surface :

$$\sigma_s = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial\phi}{\partial z} \Big|_{+D/2}. \quad (1.17)$$

En utilisant les équations (1.15) et (1.17), on déduit l'expression de σ_s en fonction du potentiel électrique ζ à la surface :

$$\frac{\sigma_s^2}{2\varepsilon_0\varepsilon} = 2n^\infty k_B T \left[\cosh \left(\frac{Ze\zeta}{k_B T} \right) - \cosh \left(\frac{Ze\phi_m}{k_B T} \right) \right], \quad (1.18)$$

qui n'est rien d'autre (*cf.* équation (1.14)) que la force Coulombienne f_{pe} cherchée, au signe près :

$$-f_{pe} = 2n^\infty k_B T \left[\cosh \left(\frac{Ze\zeta}{k_B T} \right) - \cosh \left(\frac{Ze\phi_m}{k_B T} \right) \right]. \quad (1.19)$$

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, la composante Coulombienne f_{pe} est attractive et donc de sens opposé à la composante osmotique f_o . Finalement, la force par unité de surface $f_e = f_o + f_{pe}$ a pour expression :

$$f_e = -2n^\infty k_B T \left[1 - \cosh \left(\frac{Ze\phi_m}{k_B T} \right) \right] = 4n^\infty k_B T \sinh^2 \left(\frac{Ze\phi_m}{2k_B T} \right). \quad (1.20)$$

La composante osmotique domine la composante Coulombienne de sorte que leur somme f_e est répulsive. Il reste, si l'on veut exprimer f_e en fonction de la distance entre les surfaces,

à établir l'expression de ϕ_m en fonction de D . Pour simplifier, émettons l'hypothèse que les potentiels mis en jeu sont tels qu'à température ambiante, on puisse linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann. On peut dans ce cas considérer que ϕ_m est la superposition des potentiels créés par chaque surface à la distance $D/2$. Dans ce cas (*cf.* équation (1.8)), on obtient :

$$\phi_m = 2\zeta e^{-\kappa D/2} = 2 \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} e^{-\kappa D/2}. \quad (1.21)$$

Dans le cas considéré des potentiels faibles, où l'on peut linéariser le sinus hyperbolique de l'équation (1.20), on obtient finalement la force par unité de surface, dans une géométrie {plan,plan} :

$$f_e(D) = \frac{4n^\infty}{k_B T} \left(\frac{\sigma_s Z e}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} \right)^2 e^{-\kappa D}. \quad (1.22)$$

Par conséquent, toujours dans le cas de l'approximation des potentiels électriques faibles, on déduit l'expression du potentiel d'interaction $V_e(D)$:

$$V_e(D) = \frac{4n^\infty}{\kappa k_B T} \left(\frac{\sigma_s Z e}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} \right)^2 e^{-\kappa D}. \quad (1.23)$$

Nous présentons dans le paragraphe suivant, les éléments de base de la théorie DLVO qui tient compte à la fois de la contribution V_e d'origine électrostatique traitée précédemment, et de la contribution de Van der Waals (présentée succinctement au début de ce paragraphe).

1.2.2 Eléments de base de la théorie DLVO

Il s'agit d'étudier le potentiel total $V_T(D) = V_{VdW}(D) + V_e(D)$ qui a pour expression en géométrie plane :

$$V_T(D) = \frac{4n^\infty}{\kappa k_B T} \left(\frac{\sigma_s Z e}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} \right)^2 e^{-\kappa D} - \frac{A_H}{12\pi D^2} \quad (1.24)$$

Dans l'approximation de Deryaguin [26, 27], le potentiel d'interaction correspondant en géométrie {sphère,sphère} (les grandeurs relatives à cette géométrie seront indexées par ^(ss)) qui nous intéresse s'écrit :

$$V_T^{(ss)}(D) = \int_D^\infty \pi a V_T(D') dD' = \frac{4\pi a n^\infty}{\kappa^2 k_B T} \left(\frac{\sigma_s Z e}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} \right)^2 e^{-\kappa D} - \frac{a A_H}{12D} + V_c(D) \quad (1.25)$$

où a est le rayon des particules et $2a + D$ la distance de centre à centre, et $V_c(D)$ un potentiel répulsif à très courte distance dit « de contact ». Nous ne présentons pas une étude exhaustive du potentiel $V_T^{(ss)}$ mais seulement l'évolution de son profil en fonction

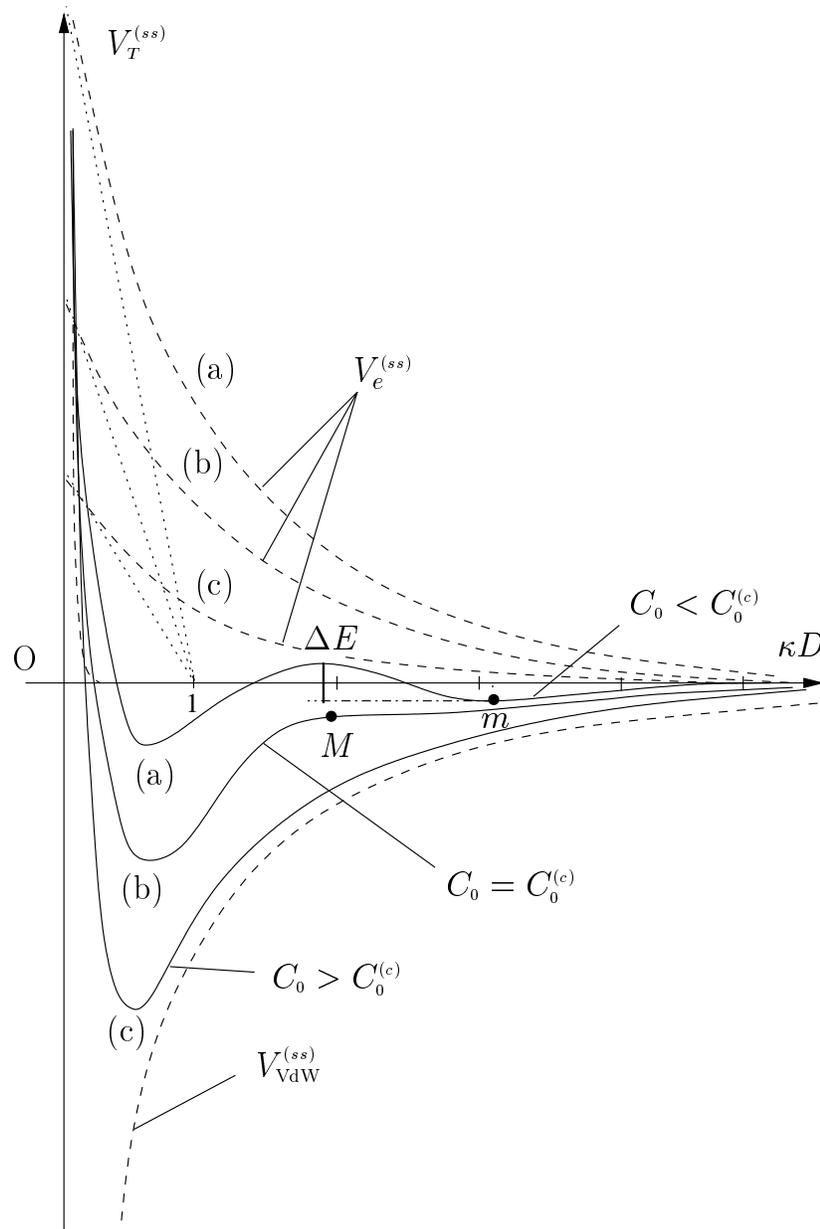


FIG. 1.6 – Profil du potentiel DLVO total $V_T^{(ss)} = V_{vdW}^{(ss)} + V_e^{(ss)} + V_c(D)$ en fonction de la distance D de séparation, pour différentes concentrations C_0 . A $C_0 > C_0^{(c)}$ (courbe (c)), le potentiel est attractif quelle que soit la distance et la suspension colloïdale est instable. A $C_0 = C_0^{(c)}$ (courbe (b)) apparaît une barrière de potentiel ΔE qui est une fonction décroissante de la concentration, de sorte qu'à des concentrations inférieures à $C_0^{(c)}$, la valeur finie de la barrière de potentiel correspondant à un minimum secondaire m , est responsable de la méta-stabilité de la suspension (courbe (a)). Les courbes en trait-tirés numérotées (a), (b) et (c) correspondent à la partie électrostatique $V_e^{(ss)}$. La courbe correspondant au terme de Van der Waals $V_{vdW}^{(ss)}$ est indépendante de la concentration. La remontée violente du potentiel total pour $\kappa D \ll 1$ est due au terme de contact $V_c(D)$.

de la concentration de l'électrolyte (ou de κ) [26, 27]. Cette évolution est présentée sur la figure 1.6. On montre qu'il existe une concentration appelée concentration critique de coagulation ($C_0^{(c)}$), pour laquelle le potentiel $V_T^{(ss)}(D)$ a un profil marginal. Ce profil correspond à la courbe (b) de la figure 1.6. Il présente un puit profond pour $\kappa D \ll 1$ dû au terme de répulsion à courte distance $V_c(D)$. Il présente également un point d'inflexion M à tangente horizontale de sorte que, si l'on ne tient pas compte des répulsions à très courte portée, l'interaction est attractive quelle que soit la distance D . Pour des concentrations supérieures ($C_0 > C_0^{(c)}$), le profil d'interaction est toujours attractif (courbe (c) de la figure 1.6). En revanche, pour des concentrations inférieures ($C_0 < C_0^{(c)}$), le profil de $V_T^{(ss)}(D)$ présente un minimum secondaire m (courbe (a) de la figure 1.6), correspondant à un état méta-stable dans lequel la barrière d'énergie (notée ΔE sur la figure 1.6) inhibe (souvent à l'extrême) la cinétique de coagulation. On comprend donc que des concentrations C_0 supérieures à $C_0^{(c)}$ induisent une coagulation de la suspension colloïdale alors qu'à des concentrations inférieures à la concentration critique de coagulation les suspensions colloïdales paraissent stables. Bien que la théorie DLVO soit assez robuste, certains tests concernant les propriétés de coagulation montre qu'elle ne permet pas d'expliquer le comportement de tous les systèmes colloïdaux. De nombreux résultats expérimentaux semblent indiquer qu'il existe un terme d'interaction « structural » responsable du comportement stable de certaines suspensions et ce, quelle que soit la concentration de l'électrolyte. En d'autres termes certaines suspensions colloïdales présentent un comportement stable même aux fortes concentrations en sel, attribué par exemple à la présence de couches de solvant polaire adsorbées aux interfaces [27]. Pour clore ce paragraphe, on peut donner un ordre de grandeur de la concentration de coagulation. Pour des électrolytes monovalents tels que NaCl, LiCl, NaOH ou KNO₃, cette concentration est de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2} mol l⁻¹ [26]. Pour ce qui concerne le système modèle qui constitue l'objet principal du présent manuscrit (microsphères de latex carboxylées dispersées dans une solution de soude), la concentration de l'électrolyte de soude utilisée sera toujours très inférieure à la concentration de coagulation de sorte que les particules colloïdales n'auront pas tendance à s'agréger naturellement.

1.3 Interactions d'origine électrostatiques entre une particule colloïdale et un milieu conducteur

La partie 1.2 concernait l'interaction de deux milieux diélectriques en contact avec un électrolyte, c'est à dire, en termes pratiques, l'interaction entre particules colloïdales

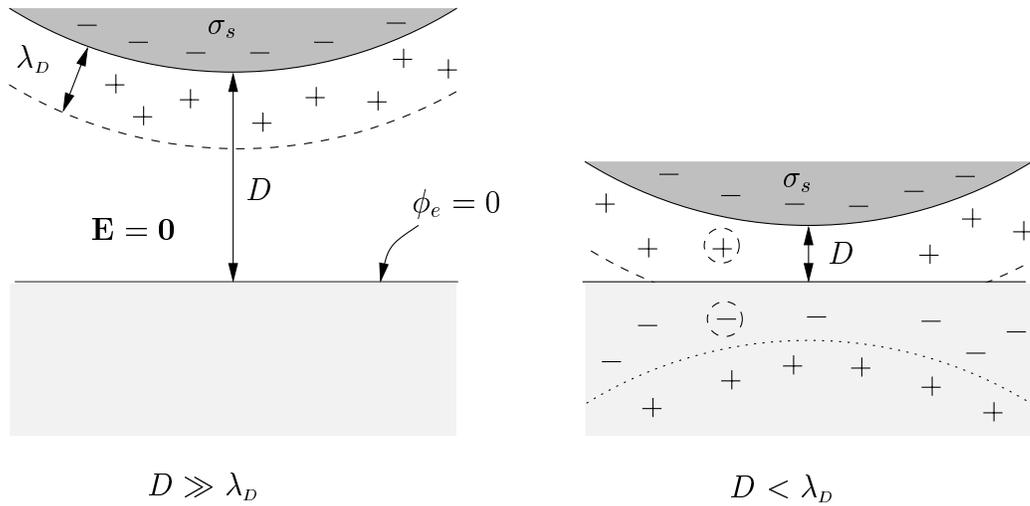


FIG. 1.7 – Particule colloïdale chargée négativement ($\sigma_s < 0$) située au voisinage d’une surface conductrice à potentiel $\phi_e = 0$. À l’équilibre, l’interaction entre particule et surface devient nulle pour $D \gg \lambda_D$ puisque le champ électrique est écranté ($\mathbf{E} = \mathbf{0}$). En revanche pour $D < \lambda_D$, les charges de surface et les charges ioniques de l’électrolyte « voient » leurs images respectives dans le miroir électrostatique.

immergées dans un électrolyte. Il s’agit ici de rappeler de manière équivalente, comment interagissent une particule diélectrique et un plan conducteur en contact avec un électrolyte (cf. fig.1.7). C’est la situation qui nous intéresse puisque les particules colloïdales qui font l’objet de nos expériences sont situées près d’une surface (semi-) conductrice d’ITO. A grande distance $D \gg \lambda_D$, la double couche située au voisinage de la surface chargée de la particule colloïdale écrante le champ électrique, de sorte que le conducteur ne « voit » pas la particule. Finalement pour $D \gg \lambda_D$, le milieu diélectrique chargé n’interagit pas avec la surface conductrice. En revanche, dès lors que la distance D devient de l’ordre de λ_D , les charges ne sont plus écrantées et les deux milieux interagissent. L’interaction totale comprendra donc deux termes (comme dans le cas précédent) : le terme électrostatique que nous venons d’invoquer et le terme de Van der Waals (on ne considère pas ici le terme « stérique » de répulsion à courte portée).

Interactions de Van der Waals

Comme dans le cas d’un système {diélectrique/électrolyte/diélectrique}, la constante de Hamaker d’un système conducteur/électrolyte/diélectrique est positive. A titre d’exemple, la constante de Hamaker ajustée sur les données expérimentales de J. Fréchette et T. Kyle

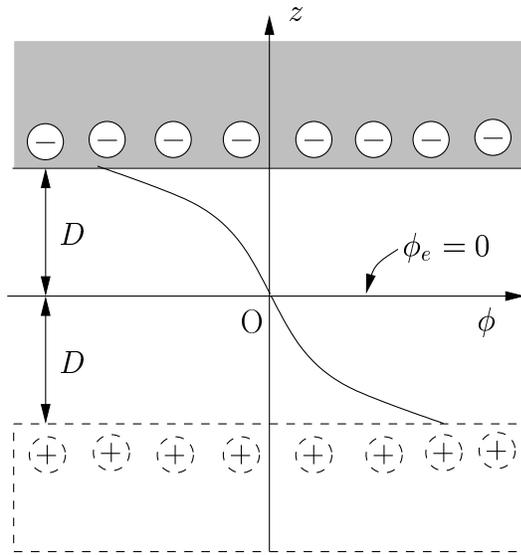


FIG. 1.8 – Situation 1D dans laquelle un milieu diélectrique semi-infini se trouve séparé d'un plan conducteur à potentiel nul par un électrolyte $[Z : Z]$. On peut, par la méthode des images électrostatiques, déterminer le profil du potentiel électrique dans l'électrolyte et finalement le potentiel d'interaction $V_e(D)$; cette interaction est attractive pour $\phi_e = 0$ (cf. équation (1.26)).

Vanderlick [20] est de $8.4 \cdot 10^{-20}$ J.

Interactions Coulombiennes et pression osmotique

On se place dans la situation 1D décrite sur la figure 1.8, où un milieu diélectrique (de constante ε) semi-infini chargé en surface (σ_s) et un milieu semi-infini conducteur (à potentiel nul $\phi_e = 0$) sont séparés par un électrolyte $[Z : Z]$. On peut, pour effectuer le calcul dans le cas $\phi_e = 0$, raisonner en faisant intervenir l'image électrostatique de la densité surfacique de charge σ_s , en considérant un profil de potentiel électrostatique impair. On établit ainsi l'expression du terme électrostatique en géométrie planaire, de la même manière que pour (1.23) :

$$V_e(D) = \frac{\sigma_s^2}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} [\tanh(\kappa D) - 1]. \quad (1.26)$$

Le potentiel attractif correspondant à cette force dans la configuration {sphère, plan} qui nous intéresse s'écrit, dans l'approximation de Deryaguin [26, 27] :

$$V_e^{(sp)}(D) = -\frac{2\pi a \sigma_s^2}{\kappa^2 \varepsilon_0 \varepsilon} \log[1 + e^{-2\kappa D}]. \quad (1.27)$$

Ce potentiel est attractif et l'on en déduit que le potentiel DLVO résultant est également attractif (puisque la composante de Van der Waals est attractive), et ce quelle que soit la concentration de l'électrolyte. Le signe du potentiel donné par (1.27) donne à penser qu'un particule colloïdale (quel que soit le signe de son potentiel de surface) est irréversiblement piégée lorsqu'elle se trouve suffisamment proche d'un plan conducteur. Toutefois, le résultat précédent n'est valable qu'à potentiel ϕ_e nul. En fait, on peut montrer [20] que

la nature (attractive où répulsive) de la composante électrostatique $V_e^{(sp)}(D)$ dépend violemment du potentiel de l'électrode. Par conséquent, l'interaction entre colloïde et surface conductrice peut comme dans le cas diélectrique/électrolyte/diélectrique induire un comportement stable de la particule colloïdale vis-à-vis de la surface pourvu que cette dernière se trouve à un potentiel suffisamment négatif si la particule est chargée négativement, où suffisamment positif si sa charge surfacique de la particule est positive. En conclusion, il ne sera pas étonnant de constater expérimentalement un comportement stable (c'est à dire une absence de piégeage irréversible) des colloïdes près de la surface conductrice (*cf.* paragraphe 2.2.2), pourvu que cette dernière ait le bon signe de charge de surface.

1.4 Phénomènes stationnaires liés à l'existence d'un champ électrique extérieur

Nous venons d'exposer des résultats relatifs à des situations d'équilibres thermodynamiques. Dans ce qui suit, nous présentons deux résultats classiques relatifs à des situations stationnaires hors équilibre. Le but de cette partie est de déterminer la forme de la mobilité électro-phorétique d'une particule isolante chargée en surface, soumise à un champ électrique uniforme en volume : l'expérience montre qu'une particule chargée en surface, plongée dans un électrolyte et soumise à un champ électrique uniforme et constant \mathbf{E}_∞ suffisamment faible, s'anime d'une vitesse \mathbf{u}_e proportionnelle au champ (phénomène d'électrophorèse). Nous noterons μ_e le coefficient de proportionnalité (mobilité électrophorétique) :

$$\mathbf{u}_e = \mu_e \mathbf{E}_\infty. \quad (1.28)$$

Cependant, nous allons en premier lieu nous intéresser au processus de base dont dépend le phénomène d'électrophorèse : l'électro-osmose.

1.4.1 Phénomène d'électro-osmose au voisinage d'un plan conducteur

Considérons le problème de Gouy-Chapman modifié par la présence d'un champ électrique extérieur \mathbf{E}_∞ parallèle à la surface chargée (axe x). La présence de ce champ dans la couche chargée provoque au sein du fluide des mouvements d'origine électrohydrodynamique. En faisant l'hypothèse que ce champ ne modifie pas le profil de la densité de charge, il est possible de calculer le champ des vitesses de l'écoulement. Les équations du système

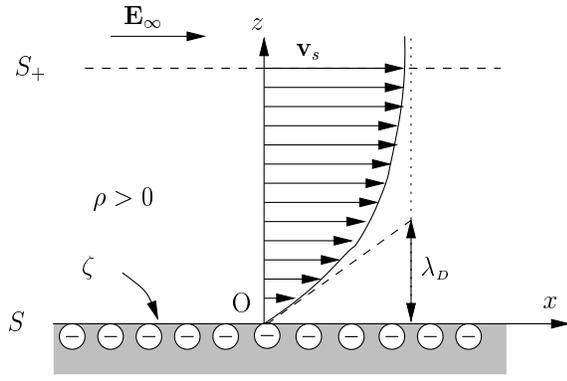


FIG. 1.9 – Profil des vitesses induit par électro-osmose. Les gradients de vitesse et de champ sont concentrés dans la couche de Debye. ζ note le potentiel de surface.

(1.9) donnent directement le profil de la densité de charge dans l'électrolyte :

$$\rho(z) = -\kappa^2 \zeta \varepsilon \exp(-\kappa z). \quad (1.29)$$

Il reste, pour pouvoir déterminer le profil de vitesse électro-osmotique à donner la forme de l'équation de Stokes pour un électrolyte visqueux (de viscosité η). Cette équation s'écrit :

$$\eta \Delta \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi - k_B T \nabla (n_+ + n_-) = \mathbf{0}. \quad (1.30)$$

Le dernier terme de l'équation est en fait un terme de pression osmotique qui peut être intégré au terme de pression mécanique. Projetons la relation précédente sur les axes x et z . On obtient les équations suivantes :

$$\begin{cases} \eta \Delta v_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \rho E_x - k_B T \frac{\partial}{\partial x} (n_+ + n_-) = 0 \\ \eta \Delta v_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \rho E_z - k_B T \frac{\partial}{\partial z} (n_+ + n_-) = 0 \end{cases} \quad (1.31)$$

La pression et le champ des vitesses sont *a priori* des fonctions de x et z mais l'invariance du problème par translation selon x permet de supprimer leur dépendance en x . D'autre part la relation d'incompressibilité du milieu implique $v_z = 0$. Si en outre, on fait l'hypothèse que les profils de concentrations ne sont pas perturbés par le champ \mathbf{E}_∞ , la première équation de (1.31) se simplifie :

$$\eta \frac{d^2 v_x}{dz^2} + \rho E_\infty = 0 \quad (1.32)$$

En tenant compte de la condition aux limites de non glissement à la surface, on obtient le profil des vitesses (fig.1.9) :

$$\begin{cases} v_z = 0, \\ v_x(z) = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E_\infty [1 - e^{-\kappa z}]. \end{cases} \quad (1.33)$$

On définit la vitesse de glissement comme la vitesse du fluide à l'extérieur de la zone de charge :

$$\mathbf{v}_s = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}\mathbf{E}_\infty \quad [\text{Smoluchowsky, 1921}]. \quad (1.34)$$

Cette vitesse est dite de glissement puisque à une échelle où l'on néglige l'épaisseur de la couche de Debye (pour une concentration de 10^{-3} mol l $^{-1}$, $\lambda_D = 30$ nm) par rapport aux autres longueurs du système, elle modifie les conditions aux limites classique de non-glissement aux paroi, valables pour un fluide Newtonien non chargé : l'écoulement en volume se fait selon les lois de la mécanique des fluides classique mais la nouvelle condition aux limites aux parois s'écrit $v = v_s$. On notera désormais S la surface du solide considéré et S_+ la surface délimitant la zone de charge. Cette dernière est située à une distance de l'ordre de quelques λ_D de S (*cf.* fig. 1.9). Il est intéressant d'introduire S_+ , dans la mesure où, à l'extérieur de cette surface, l'écoulement du fluide est régi par les lois hydrodynamiques simples ; dans la mesure aussi où le potentiel électrique vérifie l'équation de Laplace $\Delta\phi = 0$. On peut, pour conclure, donner un ordre de grandeur de la vitesse de glissement v_s . Pour un champ extérieur de 1 V.cm $^{-1}$, une valeur du potentiel ζ de 25 mV une viscosité de 0.001 Pa s, et une valeur de la constante diélectrique relative de 80, on trouve une valeur de v_s de l'ordre du micromètre par seconde.

1.4.2 Vitesse de glissement intégrée à l'échelle λ_D

Il s'agit ici de donner la forme de la vitesse de glissement v_s , près d'une surface, en fonction de la viscosité du fluide électrolytique, mais aussi de la densité surfacique de charge σ contenue dans la couche de Debye et de la composante tangentielle du champ électrique $\nabla_t\phi = \mathbf{E}_t$ « juste à l'extérieur » de cette même couche. Lorsque l'on néglige la dimension λ_D par rapport aux autres dimensions du système, l'expression (1.34) de la vitesse de glissement devient [26] :

$$\mathbf{v}_s = \frac{\lambda_D}{\eta}\sigma\mathbf{E}_t. \quad (1.35)$$

Cette expression nous sera utile lors des modélisations (*cf.* chapitre 4), puisque tous les calculs s'effectueront à des échelles où l'on néglige la longueur de Debye par rapport aux autres dimensions du système.

1.4.3 Formule de Smoluchowsky pour l'électrophorèse

Le résultat précédent va nous permettre d'aborder le phénomène d'électrophorèse à proprement parler. Le premier calcul de la mobilité électrophorétique μ_e a été effectué par

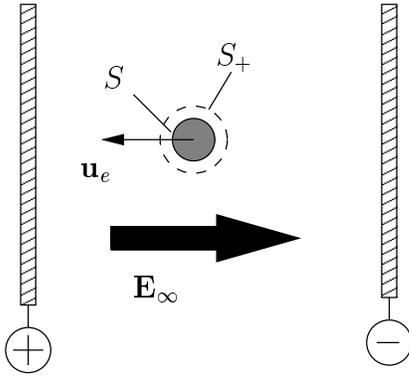


FIG. 1.10 – *Electrophorèse d'une particule sphérique chargée négativement ($\zeta < 0$).*

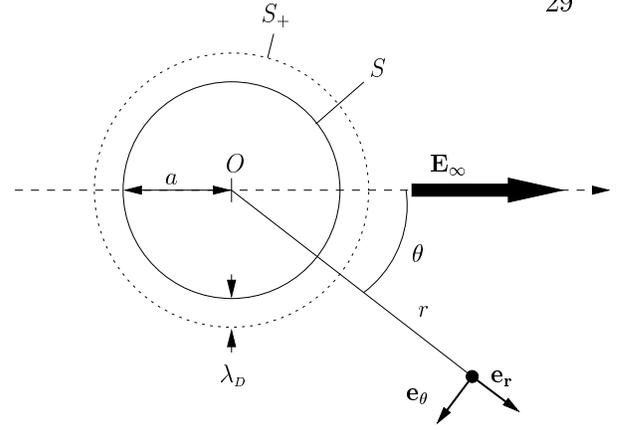


FIG. 1.11 – *Repérage d'un point de l'espace par ses coordonnées sphériques.*

Smoluchowsky [54] en 1921, dans le cadre d'hypothèses simplificatrices que nous allons exposer. Considérons donc une particule diélectrique sphérique de rayon a et de constante diélectrique très inférieure à celle de l'électrolyte, plongée dans un champ extérieur \mathbf{E}_∞ et notons ζ son potentiel de surface (que nous prendrons négatif).

Dans toute la suite du paragraphe, nous nous placerons en coordonnées sphériques (r, θ) , où r est la distance au centre de la particule et θ l'angle que fait le rayon vecteur avec la direction du champ extérieur \mathbf{E}_∞ (fig. 1.11). Smoluchowsky a effectué son calcul en considérant que le champ extérieur \mathbf{E}_∞ ne modifiait pas le profil de la zone de charge, et que la distance d'écrantage λ_D était très inférieure à a . Dès lors, la surface effective S_+ de la particule (qui englobe la particule elle même et la couche chargée) et la surface S , deviennent identiques dans la limite $\lambda_D/a \rightarrow 0$. La constante diélectrique de la particule étant par hypothèse très inférieure à la constante diélectrique de l'électrolyte, on en déduit que la composante normale du champ électrique est nulle sur S_+ . En outre, à l'infini, le potentiel doit vérifier la condition aux limites $\nabla\phi = -\mathbf{E}_\infty$:

$$\begin{cases} \mathbf{n} \cdot \nabla\phi = 0 & \text{sur } S_+ \\ \nabla\phi = -\mathbf{E}_\infty & \text{pour } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.36)$$

Sachant que le potentiel électrique vérifie l'équation de Laplace dans tout l'espace extérieur à S_+ , on peut déjà évaluer le potentiel $\phi(r, \theta)$ dans cette région. On cherche un potentiel de la forme suivante :

$$\phi(r, \theta) = f(r) \cos \theta - E_\infty r \cos \theta. \quad (1.37)$$

En injectant cette forme du potentiel dans l'équation de Poisson on trouve l'équation

différentielle vérifiée par la fonction $f(r)$:

$$\frac{d^2}{dr^2}(rf(r)) - \frac{2}{r}f(r) = 0. \quad (1.38)$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$f(r) = \frac{C}{r^2}, \quad (1.39)$$

où la constante C est déterminée par la condition aux limites sur S_+ (pratiquement : en $r = a$). On trouve :

$$C = -\frac{E_\infty a^3}{2}. \quad (1.40)$$

Et finalement :

$$\phi(r, \theta) = -E_\infty \cos \theta \left(\frac{a^3}{2r^2} + r \right). \quad (1.41)$$

Pour utiliser les résultats du paragraphe précédent, il reste à calculer le gradient de potentiel (seule la composante tangentielle $\nabla_t \phi$ est non nulle) sur la surface S_+ :

$$\nabla_t \phi(a, \theta) = \left. \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \frac{3}{2} E_\infty \sin \theta. \quad (1.42)$$

On en déduit donc la vitesse de glissement à la surface (*cf.* équation 1.34) :

$$\mathbf{v}_s(\theta) = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E_\infty \sin \theta \mathbf{e}_\theta. \quad (1.43)$$

D'autre part la vitesse vérifie (toujours dans le référentiel de la particule) :

$$\mathbf{u} \rightarrow -\mathbf{u}_e \text{ pour } r \rightarrow \infty. \quad (1.44)$$

Faisons l'hypothèse supplémentaire que l'écoulement considéré est irrotationnel ($\nabla \times \mathbf{u} = \mathbf{0}$). Le potentiel des vitesses associé à l'écoulement vérifie, comme le potentiel électrique ϕ , l'équation de Laplace dans tout le fluide extérieur à S_+ . Compte tenu du fait que les conditions aux limites à l'infini et sur S_+ sont formellement identiques, on déduit immédiatement que \mathbf{u} est partout colinéaire à $\nabla \phi$ (fig.1.12). En identifiant les deux champs (à la constante $\varepsilon \zeta / \eta$ près), on a directement \mathbf{u}_e :

$$\mathbf{u}_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \mathbf{E}_\infty. \quad (1.45)$$

On peut donner une expression plus complètes de la mobilité électro-phorétique, valables aux grands potentiels ζ .

$$\frac{\eta e}{\varepsilon k_B T} \mu = \frac{e \zeta}{k_B T} + \frac{\beta}{1 + \beta} \left[1 - \exp \left(\frac{-Ze \zeta}{2k_B T} \right) \right] \left(\frac{2 \ln 2}{Z} - \frac{e \zeta}{k_B T} \right), \quad (1.46)$$

avec $\beta \sim 2 \exp(|Ze \zeta| / k_B T) / \kappa a$. Pour l'établissement de cette formule, on consultera [40, 41, 42, 43]

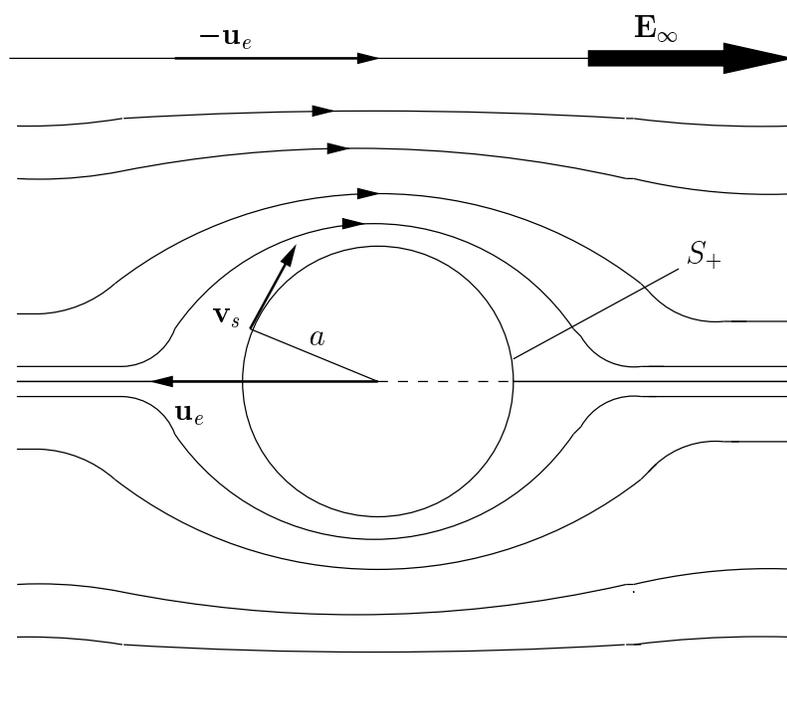


FIG. 1.12 – Lignes de champ électrique et lignes de courant de l'écoulement dans le référentiel de la particule.

1.4.4 Conclusion des paragraphes 1.1, 1.2, 1.3 et 1.4

Une surface chargée en contact avec un électrolyte perturbe l'électroneutralité sur une distance typique λ_D appelée longueur de Debye, de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres ($\lambda_D = 30$ nm pour une concentration de 10^{-4} mol l $^{-1}$), qui varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration. Cette distance est de fait la distance caractéristique d'interaction entre colloïdes au sein d'un électrolyte à l'équilibre. D'autre part, dans la mesure où il existe une composante tangentielle du champ électrique au voisinage de la double couche, le fluide chargé situé dans la couche de Debye est mis en mouvement. La vitesse induite du fluide est appelée vitesse de glissement électro-osmotique. Pour des potentiels de surface faibles, elle est proportionnelle à la charge surfacique de Debye, à la composante tangentielle du champ et inversement proportionnelle à la viscosité du fluide : $v_s = (\lambda_D/\eta) \sigma E_\infty$. Le phénomène d'électrophorèse est une conséquence directe de l'électro-osmose : une particule colloïdale immergée dans un électrolyte acquiert une vitesse proportionnelle au champ électrique extérieur appliqué (pourvu que ce champ soit suffisamment faible).

1.5 Rappel sur le comportement dynamique de la couche de Debye. Comportement fréquentiel d'une cellule « vide »

Les expériences qui sont à la base de ce travail se déroulent sous champ alternatif. Elles mettent en jeu, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, un électrolyte confiné entre deux plans conducteurs (On entend par « vide », une cellule remplie de solution électrolytique seulement *i.e* sans particules colloïdales). Il est donc indispensable de connaître les temps caractéristiques d'évolution des différentes couches chargées (au voisinage des plans conducteurs par exemple), pour savoir si, aux fréquences considérées, la dynamique de ces couches est à prendre en compte dans l'interprétation des résultats.

Dans la partie 2.1.1 du chapitre suivant sont exposés des résultats expérimentaux concernant le comportement fréquentiel d'une cellule plane contenant des solutions d'hydroxyde de sodium. Ces résultats sont directement liés aux considérations théoriques qui suivent. Dans tout ce paragraphe nous considérons le cas de problèmes unidimensionnels, ou un électrolyte $[Z : Z]$ est confiné dans une cellule de taille finie ou semi-infinie.

1.5.1 Equation d'évolution de la charge électrique et de la densité moyenne de charge

Le système considéré est constitué de deux plans conducteurs en vis-à-vis, séparés par une distance L . Dans les développements qui suivent, il sera caractérisé par trois grandeurs : le potentiel électrique ϕ , la densité de charge électrique $\rho = Ze(n_+ - n_-)$ et la densité ionique moyenne locale $c = (1/2)Ze(n_+ + n_-)$. Outre l'équation de Poisson à laquelle obéissent le potentiel électrique et la densité de charge, nous allons établir deux égalités supplémentaires qui régissent l'évolution temporelle de ρ et c . L'application directe du principe fondamental de la dynamique, par exemple à un ion positif s'écrit (en négligeant le terme inertiel) :

$$0 = -\lambda_+(\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}) - Ze\nabla\phi - k_B T \nabla \log n_+, \quad (1.47)$$

où \mathbf{v} , \mathbf{v}_+ et λ_+ sont respectivement la vitesse du solvant, la vitesse des ions positifs et leur mobilité. D'autre part, la relation de conservation locale de ces ions s'écrit :

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_+, \quad (1.48)$$

où $\mathbf{j}_+ = Zen_+\mathbf{v}_+$ est le flux de charge électrique lié au mouvement des ions positifs. En prenant la divergence de l'équation (1.47), et en utilisant la relation de conservation locale

(1.48), on obtient (en l'absence de convection) :

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} = D_+ \Delta n_+ + \frac{D_+ Z e}{k_B T} \nabla \cdot (n_+ \nabla \phi). \quad (1.49)$$

où $D_+ = k_B T / \lambda_+$ est le coefficient de diffusion des ions positifs. Pour les ions négatifs, on obtient de la même manière :

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} = D_- \Delta n_- - \frac{D_- Z e}{k_B T} \nabla \cdot (n_- \nabla \phi). \quad (1.50)$$

En faisant l'hypothèse que les deux coefficients de diffusion sont égaux et en faisant la somme et la différence des équations (1.49) et (1.50), on établit les équations d'évolution de ρ et c :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho + \frac{2 D Z e}{k_B T} \nabla \cdot (c \nabla \phi), \\ \frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c + \frac{D Z e}{2 k_B T} \nabla \cdot (\rho \nabla \phi). \end{cases} \quad (1.51)$$

Afin de linéariser le système précédent autour de la situation d'équilibre ($\phi = 0$, $\rho = 0$), nous allons faire l'hypothèse que le potentiel électrique et la charge ρ sont des infiniment petits d'ordre 1 et par conséquent que c peut s'écrire $c = Z e n_\infty + \delta c$ (où n_∞ est la concentration de la solution lorsque ϕ est nul). Après linéarisation, il vient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho + D \kappa^2 \varepsilon \varepsilon_0 \Delta \phi, \\ \frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \Delta \delta c. \end{cases} \quad (1.52)$$

L'équation de Poisson et ces deux équations forment un système complet, que nous essaierons de résoudre, compte tenu de différentes conditions aux limites.

1.5.2 Réponse de l'électrolyte à un échelon de charge électrique

Ce paragraphe reprend mot pour mot le paragraphe 15.5.1 du volume II du livre de R.J. Hunter *Fundation of colloid science* [26]. On se place à une dimension. L'espace $z < 0$ est occupé par un conducteur parfait et l'espace restant par l'électrolyte. A $t < 0$ l'électrolyte est supposé à l'équilibre, non chargé, et tel qu'en volume $\phi = 0$ partout. Pour $t > 0$ la charge surfacique de l'électrode est fixée à une valeur constante σ_0 . Les conditions aux limites pour ce problème sont les suivantes : des conditions de flux ionique nul, puisque l'électrode est supposée inerte et non perméable aux ions de la solution, et une condition sur le champ normal qui s'écrit :

$$\varepsilon \varepsilon_0 \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{z=0} = -\sigma_0. \quad (1.53)$$

En effectuant la somme et la différence des conditions de flux nul pour les ions positifs et négatifs, on obtient les conditions aux limites en $z = 0$ pour ρ et c :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{z=0} = -\kappa^2 \sigma_0, \\ \left. \frac{\partial \delta c}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \end{cases} \quad (1.54)$$

En outre, on prendra :

$$\rho \rightarrow 0 \text{ et } \delta c \rightarrow 0 \text{ pour } z \rightarrow \infty. \quad (1.55)$$

On voit immédiatement que la condition aux limites sur le potentiel à l'infini pose problème : la couche de Debye ne peut à tout instant équilibrer la charge surfacique de l'électrode ; par conséquent, le potentiel est divergent à l'infini, ce qui entraîne des variations infinies de ϕ pendant la période de relaxation. Cependant en remplaçant le Laplacien de ϕ par la charge électrique, dans la première équation du système (1.52), on se rend compte que les variables ρ et c sont découplées du potentiel. La solution δc au problème posé est évidente : δc est identiquement nulle à tout instant. La solution pour ρ se calcule par transformée de Laplace et on trouve :

$$\rho(z, t) = \frac{\kappa \sigma_0}{2} e^{-\kappa z} \left\{ \operatorname{erf} \left[\sqrt{\kappa^2 D t} + \frac{z}{2\sqrt{D t}} \right] - \operatorname{erf} \left[-\sqrt{\kappa^2 D t} + \frac{z}{2\sqrt{D t}} \right] \right\}, \quad (1.56)$$

où la fonction erf est définie comme suit :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du.$$

On peut montrer que la densité de charge en $z = 0$ atteint sa valeur d'équilibre au bout d'un temps caractéristique de l'ordre de quelques $\tau_D = (D\kappa^2)^{-1}$. Pour des valeurs typiques de D et de κ telles que $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $\kappa^{-1} \sim 50 \text{ nm}$, τ_D est de l'ordre de 10^{-6} s . Or, l'expérience montre que les temps de réponses mis en jeu sont supérieurs à cette valeur de plusieurs ordres de grandeur. En fait nous allons voir dans ce qui suit que la taille finie de la cellule électrochimique joue un rôle fondamental.

1.5.3 Réponse d'une cellule de taille finie à un échelon de potentiel

Dans le problème que nous venons de traiter, n'intervenait qu'une longueur caractéristique : la longueur de Debye λ_D , et par conséquent un seul temps caractéristique $\tau_D = (D\kappa^2)^{-1}$. Nous allons voir que l'introduction d'une autre longueur dans le système (ici l'épaisseur L de la cellule) fait intervenir un nouveau temps caractéristique qui lui est

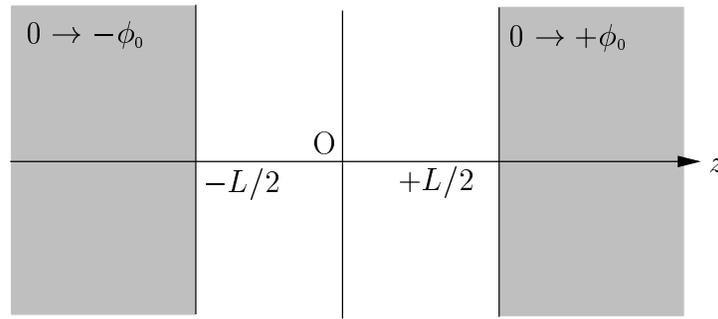


FIG. 1.13 – Cellule d'épaisseur finie (problème 1D).

directement relié et qui, en fait, est le temps qui nous intéresse compte tenu des fréquences explorées lors des expériences décrites aux chapitres 2 et 3.

Considérons le problème d'un électrolyte confiné dans une cellule électrochimique de taille L finie (fig.1.13), dont les électrodes sont soumises à un échelon de potentiel, $0 \rightarrow -\phi_0$ pour l'anode ($z = -L/2$) et $0 \rightarrow +\phi_0$ pour la cathode ($z = +L/2$).

On pourrait s'attendre à ce que le temps d'évolution des doubles couches ne soit pas altéré et reste toujours de l'ordre de τ_D . Les calculs analytiques et la simulation numérique présentés dans les trois paragraphes (a, b et c) qui suivent montrent que ce temps d'établissement est linéairement dépendant de la longueur L de la cellule et de ce fait diffère de τ_D de plusieurs ordres de grandeur.

a. Calcul de τ_L par transformée de Laplace

On ne considère ici que la densité de charge et le potentiel, puisque la densité ionique moyenne est découplée des deux autres grandeurs. Ces deux quantités vérifient le système suivant :

$$\begin{cases} \Delta\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}, \\ \frac{\partial\rho}{\partial t} - D\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} + D\kappa^2\rho = 0. \end{cases} \quad (1.57)$$

Les conditions aux limites de flux nul pour la charge en $\pm L/2$ s'écrivent :

$$\frac{\partial\rho}{\partial z} + \varepsilon_0\varepsilon\kappa^2\frac{\partial\phi}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z = \pm\frac{L}{2}. \quad (1.58)$$

On prend enfin une condition aux limites du type Gouy-Stern pour le potentiel, c'est à dire, pour $t > 0$ (concernant la couche compacte de Stern, on pourra par exemple consulter

[8] et [35]) :

$$\begin{cases} \phi|_{-L/2} - \phi_0 &= +\lambda_c \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=-L/2} \\ \phi|_{+L/2} + \phi_0 &= -\lambda_c \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=+L/2} \end{cases}, \quad (1.59)$$

où λ_c est l'épaisseur de la couche compacte « intrinsèque » adsorbée à la surface, $\phi|_{\pm L/2}$ le potentiel électrique juste « à l'extérieur de la couche compacte » et ϕ_0 l'amplitude de l'échelon appliqué. Dans ce qui suit la transformée de Laplace d'une fonction $f(t)$ sera définie par :

$$\hat{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt.$$

Sachant qu'à $t < 0$, ρ est identiquement nulle, les transformées de Laplace de ρ et ϕ s'écrivent :

$$\begin{cases} \hat{\rho}(z, s) = A \sinh(k_s z), \\ \varepsilon_0 \varepsilon \hat{\phi} = -A \frac{\cosh(k_s L/2)}{k_s^2} \left(\frac{\sinh(k_s z)}{\cosh(k_s L/2)} + \frac{k_s s}{\kappa^2 D} z \right), \end{cases} \quad (1.60)$$

où $k_s^2 = s/D + \kappa^2$ et où A est une constante que l'on détermine grâce aux conditions aux limites (1.59), et l'on obtient :

$$A = -\frac{2D\kappa^2 \varepsilon_0 \varepsilon \phi_0 k_s^2 (s \cosh(k_s L/2))^{-1}}{2D\kappa^2 (\tanh(k_s L/2) + \lambda_c k_s) + k_s s L (1 + 2\lambda_c/L)}. \quad (1.61)$$

Intéressons nous à une quantité en particulier, par exemple à $\hat{\rho}(L/2, s)$. L'expression complète de cette quantité s'écrit :

$$\hat{\rho}(L/2, s) = -\frac{2D\kappa^2 \varepsilon_0 \varepsilon \phi_0 k_s^2 s^{-1} \tanh(k_s L/2)}{2D\kappa^2 (\tanh(k_s L/2) + \lambda_c k_s) + k_s s L (1 + 2\lambda_c/L)}. \quad (1.62)$$

Si nous nous plaçons dans le régime $s \ll D\kappa^2$, c'est à dire à des temps plus grands que $(D\kappa^2)^{-1}$, et que l'on prend $L \gg \lambda_D$, l'expression précédente se simplifie de la manière suivante :

$$\hat{\rho}(L/2, s) \simeq -\frac{2D\kappa^3 \varepsilon_0 \varepsilon \phi_0 s^{-1}}{2D\kappa (1 + \lambda_c \kappa) + sL (1 + 2\lambda_c/L)}. \quad (1.63)$$

Sachant que la transformée de Laplace inverse de $[1 - \exp(-t/\tau)]$ est $s^{-1}/(1 + s\tau)$, on identifie simplement le temps caractéristique de relaxation τ_L :

$$\tau_L = \frac{L}{2D\kappa} \left(\frac{1 + 2\lambda_c/L}{1 + \lambda_c \kappa} \right), \quad (1.64)$$

qui, compte tenu des ordres de grandeur respectifs de λ_c , $\lambda_D = \kappa^{-1}$ et L , est de l'ordre de $\lambda_D L / 2D$. Ce résultat met en évidence la linéarité du temps de réponse avec la longueur L de la cellule. Pour une cellule de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, un coefficient de diffusion D de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et une longueur de Debye λ_D de 100 nm on trouve un temps caractéristique de réponse de 5 ms . Cet ordre de grandeur est proche des valeurs expérimentales mesurées sur des cellules électrochimiques réelles qui auraient les caractéristiques précitées. En fait, le temps de relaxation τ_L est connu depuis un certain nombre d'années pour les électrolytes solides [30, 7]. C'est la raison pour laquelle ce paragraphe fait partie des rappels.

b. Problème intégré à l'échelle λ_D

Une modélisation de la réponse d'une cellule de taille finie à un échelon de potentiel peut être effectuée à une échelle où la longueur de Debye est négligée devant les autres longueurs du problème (ici la longueur L). Cette modélisation permet une compréhension plus intuitive des phénomènes de diffusion et de migration mis en jeu. On s'intéresse toujours à une cellule 1D (fig.1.14) constituée de deux surfaces conductrices (on note S leur aire) distantes de L , remplie d'un électrolyte [1 :1] de constante diélectrique ε (on considère encore que les deux espèces ioniques ont le même coefficient de diffusion D). Dans ce qui suit, le signe « + » (resp. « - ») indexe les quantités relatives à la plaque située en $z = +L/2$ (resp. en $z = -L/2$)

Loi d'Ohm et équation de Laplace : aux pulsations ω considérées $\omega \ll D\kappa^2$, les gradients de densité de charge électrique sont concentrés dans la couche de Debye. Par conséquent, hors des couches de Debye, le terme de diffusion s'annule dans l'expression de la densité de courant électrique ; cette dernière est alors donnée par la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = -\gamma \nabla \phi, \quad (1.65)$$

où $\phi(z, t)$ est le potentiel électrique dans la cellule et γ la conductivité électrique du milieu donnée par $\gamma = D\varepsilon_0\varepsilon/\lambda_D^2$. Le potentiel électrique ϕ vérifie l'équation de Laplace dans le volume de la cellule, (*i.e.* hors de la couche de Debye) :

$$\Delta \phi = 0. \quad (1.66)$$

Restent à donner les conditions aux limites sur le potentiel électrique et la densité de courant électrique.

Conditions aux limites : nous négligeons, comme nous l'avons déjà mentionné, la longueur de Debye devant l'épaisseur de cellule L , ce qui permet de modéliser les couches de

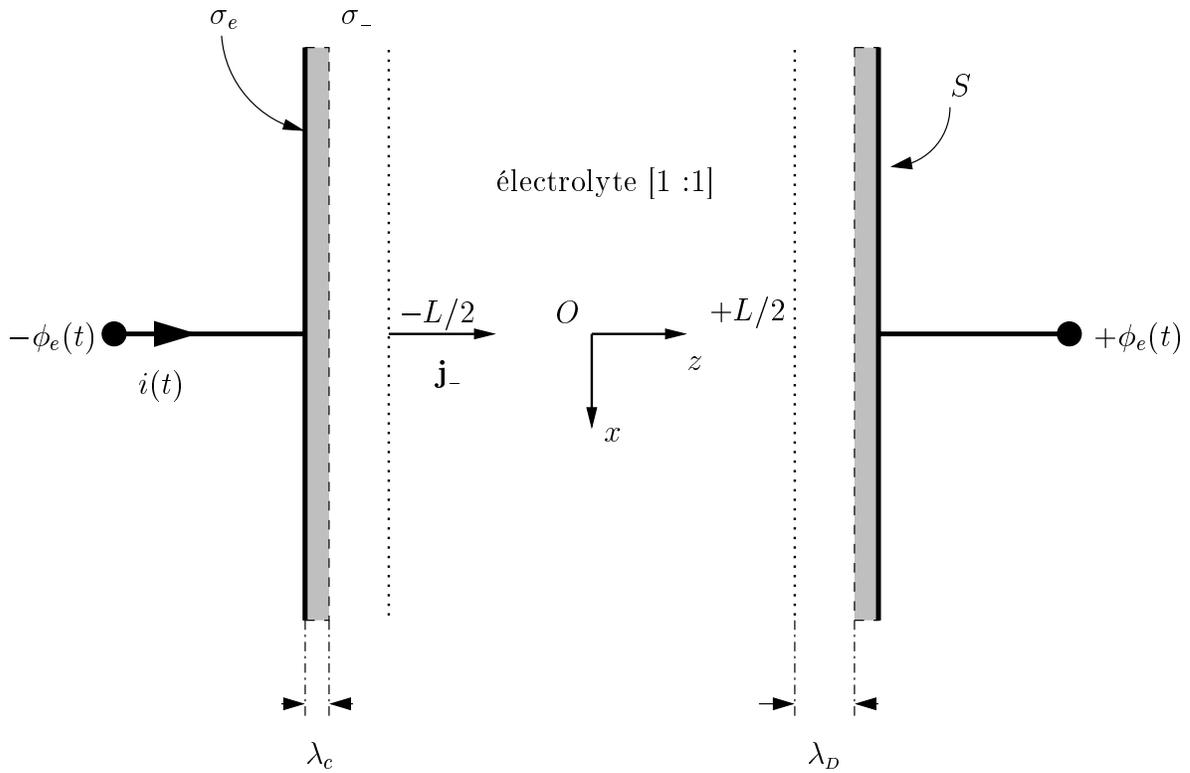


FIG. 1.14 – Schéma de la cellule électrique. Les échelles relatives des différentes longueurs du problème (λ_c , λ_D et L) ne sont pas respectées.

Debye relatives à chaque surface par des densités de charge surfacique $\sigma_+(t)$ et $\sigma_-(t)$. Ces deux quantités vérifient les relations de conservation suivantes au voisinage des couches :

$$\begin{cases} \frac{d\sigma_+}{dt} = -\mathbf{j}_+ \cdot \mathbf{n}, \\ \frac{d\sigma_-}{dt} = -\mathbf{j}_- \cdot \mathbf{n}, \end{cases} \quad (1.67)$$

où \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface conductrice, et \mathbf{j}_+ (resp. \mathbf{j}_-) la densité de courant électrique au voisinage immédiat de la couche de Debye située en $z = +L/2$ (resp. $z = -L/2$). La composante horizontale de la densité de courant électrique n'intervient pas dans la limite $\lambda_D/L \rightarrow 0$. D'autre part, en intégrant sur la longueur de Debye le potentiel électrique créé par un plan conducteur en contact avec un électrolyte (*cf.* chapitre 1,

équation (1.8)), on obtient deux relations de type « capacitif » qui s'écrivent :

$$\begin{cases} \phi|_{+L/2} - \phi_e = -\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}\sigma_+ \\ \phi|_{-L/2} + \phi_e = -\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}\sigma_- \end{cases} \quad (1.68)$$

où $\phi|_{+L/2}$ (resp. $\phi|_{-L/2}$) notent le potentiel électrique au voisinage immédiat de la couche de Debye située en $z = +L/2$ (resp. $z = -L/2$) et non plus le potentiel à la surface de l'électrode. En outre, on peut modéliser l'adsorption intrinsèque par une couche diélectrique de constante ε_c et d'épaisseur λ_c (également très inférieure à L , cf. fig.1.14). Les expressions précédentes deviennent :

$$\begin{cases} \phi|_{+L/2} - \phi_e = -\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}(1 + \alpha_0)\sigma_+ \\ \phi|_{-L/2} + \phi_e = -\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}(1 + \alpha_0)\sigma_- \end{cases} \quad (1.69)$$

où $\alpha_0 = \lambda_c\varepsilon/\lambda_D\varepsilon_c$. La situation précédente est résumée sur la figure 1.14.

Equation d'évolution du champ électrique : on se place au voisinage de l'électrode située en $z = -L/2$. Le potentiel vérifie l'équation de Laplace, on peut donc l'écrire $\phi(z, t) = -e(t)z$. On a donc $E(t) = e(t)$ et par conséquent $j = \gamma e(t)$ pour tout z . La condition aux limites (1.67) s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma_-}{dt} = -\gamma e(t) \quad (1.70)$$

Quant à la condition aux limites (1.69), elle s'écrit :

$$e(t)\frac{L}{2} + \phi_e = -(1 + \alpha_0)\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}\sigma_- \quad (1.71)$$

Des deux équations précédentes, on tire l'équation d'évolution du champ électrique :

$$\frac{de(t)}{dt} + \frac{2(1 + \alpha_0)\gamma\lambda_D}{L\varepsilon_0\varepsilon}e(t) = \frac{2}{L}\frac{d\phi_e(t)}{dt} \quad (1.72)$$

En remplaçant γ par $D\varepsilon_0\varepsilon/\lambda_D^2$, on obtient finalement :

$$\frac{de(t)}{dt} + \omega_L e(t) = \frac{2}{L}\frac{d\phi_e(t)}{dt}, \quad (1.73)$$

où ω_L est une pulsation de coupure caractéristique du système qui a pour expression :

$$\omega_L = \frac{2(1 + \alpha_0)D}{L\lambda_D}. \quad (1.74)$$

On établit de même l'équation d'évolution de la charge surfacique de Debye σ_- :

$$\frac{d\sigma_-(t)}{dt} + \omega_L \sigma_-(t) = -\omega_D \varepsilon_0 \varepsilon \frac{2\phi_e}{L}, \quad (1.75)$$

où $\omega_D = D/\lambda_D^2$. On a immédiatement le temps caractéristique de réponse des différentes grandeurs à un échelon de tension :

$$\tau_L = \frac{1}{\omega_L}. \quad (1.76)$$

Impédance de la cellule électrochimique : on cherche la réponse fréquentielle en courant de la cellule lorsque l'on applique une différence de potentiel de la forme $\phi_e = \phi_0 \exp j\omega t$. La charge surfacique de Debye s'écrit $\sigma_- = \sigma_-^0 \exp j\omega t$ avec :

$$\sigma_-^0 = -\frac{\omega_D}{j\omega + \omega_L} \frac{2\phi_0 \varepsilon_0 \varepsilon}{L} \quad (1.77)$$

De la même manière le champ électrique s'écrit $e = e^0 \exp j\omega t$ avec :

$$e^0 = \frac{j\omega}{j\omega + \omega_L} \frac{2\phi_0}{L} \quad (1.78)$$

Notons i le courant électrique que l'on mesure aux bornes de la cellule électrochimique (fig.1.14) ; i est également de la forme $i = i^0 \exp j\omega t$. Il reste à établir une relation de la forme $2\phi_e = Z i$, où Z est l'impédance de la cellule électrique. Le champ électrique $e(t)$ dans la cellule, la charge surfacique σ_- relative à la couche de Debye et la charge surfacique σ_e de l'électrode vérifient la relation suivante :

$$e = \frac{\sigma_e + \sigma_-}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \quad (1.79)$$

Sachant que $i = S d\sigma_e/dt$, puisqu'il n'y a pas de courant de réaction à l'électrode (fig.1), on a :

$$\frac{i}{S} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{de}{dt} - \frac{d\sigma_-}{dt} \quad (1.80)$$

En remplaçant e et σ_- par leurs expressions, on trouve :

$$\frac{i^0}{S} = \frac{2\phi_0 \varepsilon_0 \varepsilon}{L} \omega \omega_D \left(\frac{j}{\omega_L + j\omega} - \frac{\omega/\omega_D}{\omega_L + j\omega} \right) \quad (1.81)$$

D'autre part, les fréquences considérées sont très inférieures à ω_D , de sorte que l'expression se simplifie, et l'on obtient (en négligeant le second terme de la parenthèse) :

$$\frac{i^0}{S} = \frac{2\phi_0 \varepsilon_0 \varepsilon}{L} \omega \omega_D \left(\frac{j}{\omega_L + j\omega} \right). \quad (1.82)$$

D'où, en remplaçant ω_D par $\gamma/\varepsilon_0\varepsilon$, on trouve :

$$2\phi_0 = \frac{L}{\gamma S} \left(1 + \frac{1}{j\omega/\omega_L} \right) i^0. \quad (1.83)$$

Finalement, on tire de l'expression précédente, l'impédance de la cellule :

$$Z = \frac{L}{\gamma S} \left(1 + \frac{1}{j\omega/\omega_L} \right) \quad (1.84)$$

c. Analogie électrique

On peut retrouver simplement le temps de réponse de la cellule par analogie avec un circuit RC série, en assimilant la couche diffuse (+ la couche compacte) à une capacité C vérifiant $C^{-1} = (\varepsilon_0\varepsilon S/\lambda_D)^{-1} + (\varepsilon_0\varepsilon_c S/\lambda_c)^{-1}$ et l'espace électro-neutre situé entre les plaques à une résistance $R = L/S\gamma$ (cf. fig. 1.15). L'impédance de ce circuit en série s'écrit :

$$Z = \frac{L}{\gamma S} \left(1 + \frac{2\lambda_D\gamma(1 + \alpha_0)}{j\varepsilon_0\varepsilon\omega L} \right). \quad (1.85)$$

En remplaçant la conductivité γ par $D\kappa^2\varepsilon_0\varepsilon$, on trouve finalement :

$$Z = \frac{L}{\gamma S} \left(1 + \frac{1}{j\omega/\omega_L} \right). \quad (1.86)$$

d. Résolution numérique.

Afin d'avoir une idée précise des profils du potentiel et de la densité de charge à l'intérieur de la cellule nous avons effectué une résolution numérique de la réponse à un échelon de potentiel. Cependant le système étudié étant assez « raide » (du point de vue numérique) et compte tenu des équations mises en jeu (*i.e.* système (1.57)), nous avons du recourir à des méthodes de calcul plus sophistiquées que les méthodes de résolution explicites des systèmes différentiels. D'autre part, les méthodes d'inversion par pivot de Gauss dont les temps d'exécution varient en N^3 (N étant la dimension de la matrice) n'étaient pas adaptées à la taille de la matrice à inverser. De ce fait, nous avons utilisé un algorithme de Krylov [52].

Nous voulions avoir une résolution suffisante, tant dans la double couche, que dans la solution loin des électrodes. Nous avons donc pris un pas variable de discrétisation spatiale, afin d'avoir une meilleure résolution dans la double couche. Le système d'équations utilisé et les conditions aux limites, sont celles décrites au début de la présente partie (1.5) : le système est soumis à une marche de potentiel $0 \rightarrow \pm\phi_0$. Cependant la manière de discrétiser

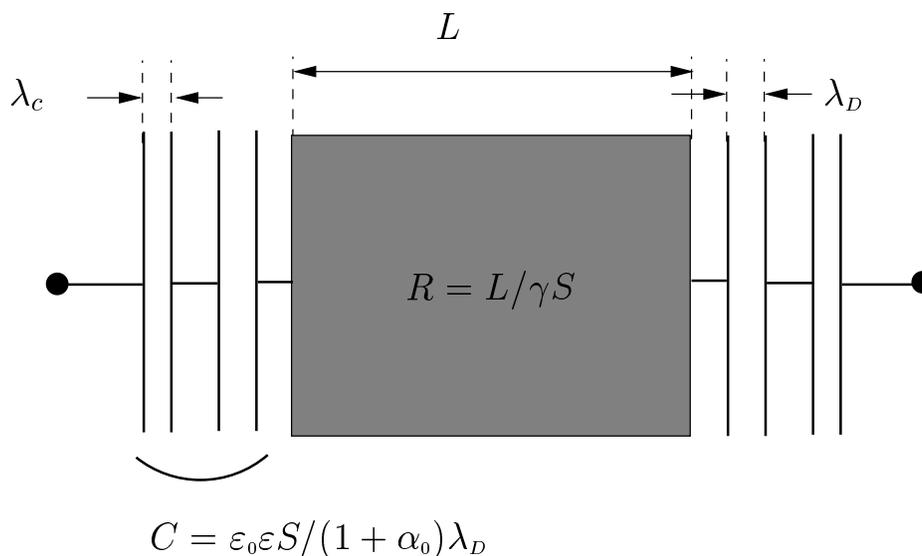


FIG. 1.15 – Analogie électrique entre un électrolyte confiné et un circuit RC série. Les doubles couches sont vues comme des condensateurs et le volume électro-neutre de l'électrolyte comme une résistance.

les équations est un peu particulière compte tenu de la variation du pas de discrétisation spatiale. Nous présentons dans l'annexe A le détail des méthodes de discrétisation et de résolution numérique utilisée.

Résultats des résolutions numériques : nous avons effectué la simulation pour différentes valeurs de $L\kappa$ et nous avons ensuite tracé sur un même diagramme le champ électrique au centre de la cellule en fonction du temps adimensionné t/τ_L , avec $\tau_L = \lambda_D L/2D$ (fig.1.16).

Sur la figure 1.16, il apparaît que pour un rapport L/λ_D supérieur à la dizaine, le logarithme de la valeur absolue du champ est linéaire en fonction de t/τ_L et de pente -1 , ce qui met en évidence un temps caractéristique τ_L égal à $\lambda_D L/2D$. La figure 1.17 représente le profil du potentiel dans une cellule de rapport L/λ_D égal à 30 ; on voit qu'à $t = 2\tau_L$ le champ au centre de la cellule est quasi nul : à une telle distance, les doubles couches ne se « voient » pas.

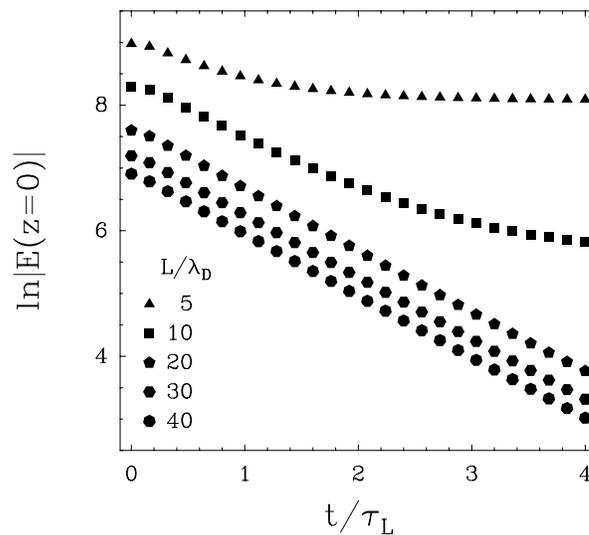


FIG. 1.16 – Champ électrique au centre de la cellule en fonction du temps adimensionné, pour différents rapports L/λ_D , en échelle semi-logarithmique. On voit clairement que pour des valeurs du rapport L/λ_D supérieures à 10 le temps de relaxation est bien donné par $\tau_L = \lambda_D L/2D$. La saturation du champ qui a lieu pour des valeurs inférieures de ce rapport est due au fait que les doubles couches se « voient » et que par conséquent la valeur du champ à l'équilibre n'est plus zéro. Pour toutes ces courbes ϕ_0 est pris égal à 1 mV et λ_D à 50 nm.

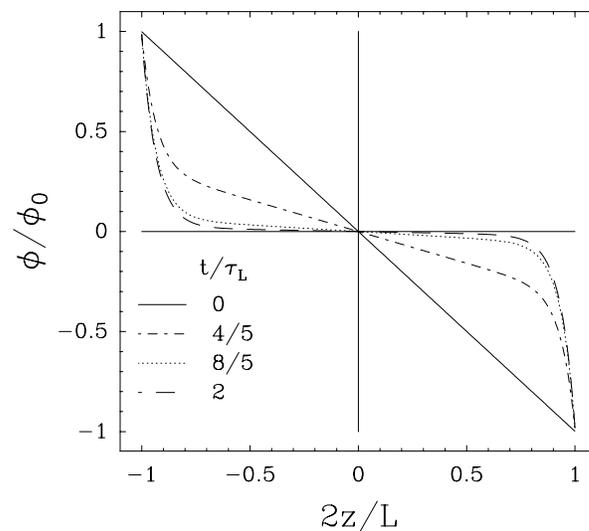


FIG. 1.17 – Profils du potentiel électrique ϕ dans une cellule de rapport L/λ_D égal à 30 à différents instants.

1.5.4 Conclusion de la partie 1.5

Nous venons de montrer par plusieurs méthodes que, dès lors que l'on travaille dans une cellule d'épaisseur finie, le temps caractéristique d'évolution des doubles couches n'est plus le temps de diffusion des ions sur la longueur de Debye mais plutôt, $\tau_L = (2D/\lambda_D L)^{-1}$ qui lui est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs dans la plupart des cas. En fait, dans les problèmes mettant en jeu un électrolyte en contact avec une surface conductrice, à toute longueur l correspond un temps caractéristique de l'ordre de $\tau_l = (D/\lambda_D l)^{-1}$ qui est le temps typique d'équilibrage des couches chargées au voisinage d'un système de taille l .

Chapitre 2

Comportement sous champ électrique alternatif d'une assemblée de particules colloïdales situées au voisinage d'une surface conductrice

Les comportements agrégatifs d'assemblées colloïdales en volume et au voisinage d'interfaces (soit solide/liquide, soit liquide/gaz) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études, en particulier depuis le début des années 80. Dans plusieurs situations, la théorie DLVO suffit à expliquer les coagulations observées en volume dans les suspensions colloïdales [26]. D'autre part la prise en compte de forces de type capillaire explique avec succès l'agrégation 2D de particules micrométriques observées dans d'autres conditions [32, 44, 46]. P. Richetti, J. Prost et P. Barois [51] ont, pour la première fois, montré en 1984 que l'agrégation de particules de latex au voisinage d'un plan conducteur pouvait être induite par l'application de champs électriques. Plusieurs travaux expérimentaux importants ont depuis été consacrés à l'agrégation 2D de colloïdes sous champs électriques constants et alternatifs [21, 59, 65]. Les expériences présentées dans ce chapitre sont relatives à des situations proches de celles présentées dans les deux dernières références citées : elles concernent l'agrégation de particules de latex micrométriques au voisinage d'une surface conductrice sous champ électrique alternatif.

Cette étude nous a mené à utiliser plusieurs dispositifs expérimentaux. Nous détaillons en premier lieu les éléments du dispositif expérimental qui est à la base de notre étude (partie 2.1) : nous décrivons la cellule électrique utilisée dans la plupart des expériences, la suspension colloïdale et plus généralement la structure complète du montage. Nous présen-

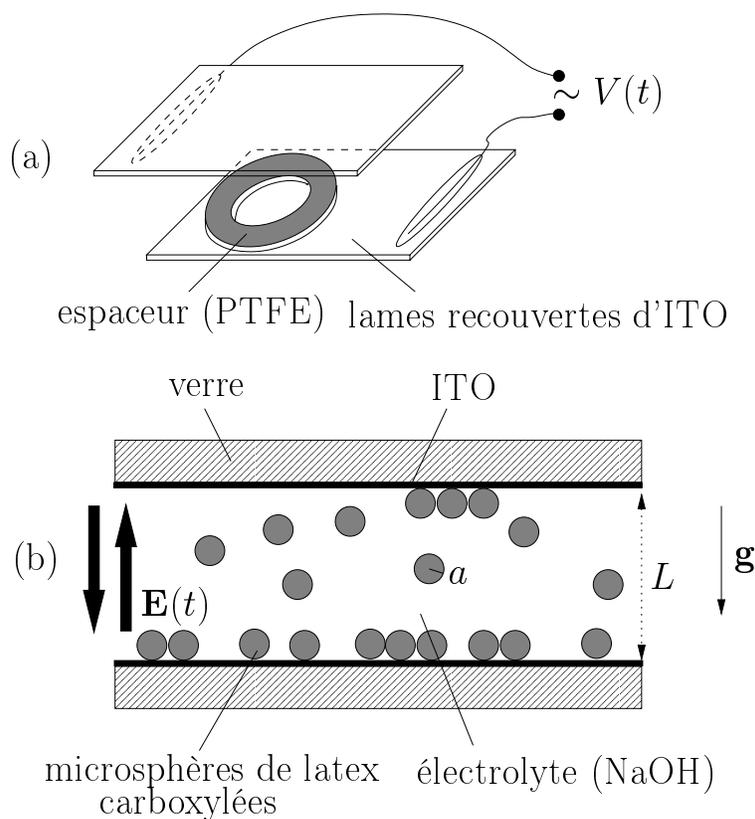


FIG. 2.1 – Schéma de la cellule électrique utilisée.

tons dans la deuxième partie (2.2) les observations effectuées et les premières hypothèses que l'on peut formuler quant à leur interprétation.

2.1 Dispositif expérimental et caractérisation des composants

Nous présentons, dans les paragraphes suivants, la cellule, la suspension colloïdale et le montage expérimental.

2.1.1 La cellule électrique

La cellule électrique (fig. 2.1.a) se compose essentiellement de deux plaques conductrices horizontales placées en vis-à-vis, séparées par un espaceur de PolyTetraFluoroEthane (PTFE). L'espaceur est une couronne de Teflon préparée grâce à un emporte-pièce, à par-

tir de feuilles dont l'épaisseur L est calibrée à 10% (GoodFellow, Grande-Bretagne). Les plaques conductrices sont des lames de verre de 1 mm d'épaisseur dont la face interne est recouverte d'une couche d'ITO (Indium-Tin Oxide) de 100 nm d'épaisseur environ. Ce revêtement confère aux lames une résistance de 30 Ω . D'autre part l'épaisseur d'ITO est suffisamment faible pour permettre une observation sous microscope par transmission. On attache à chaque plaque un fil de cuivre auquel sera relié une des bornes du générateur de tension. La jonction entre fil et ITO est assurée par de la laque d'argent (Acheson, Grande-Bretagne).

Résultats expérimentaux concernant la réponse d'une cellule « vide »

Il s'agit ici de caractériser le comportement fréquentiel de la cellule lorsqu'elle est remplie d'une solution électrolytique d'hydroxyde de sodium de concentration C_0 **sans particules colloïdales** (*cf.* paragraphe 1.5.3). Nous présentons dans un premier temps le module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence du potentiel de forçage, à une concentration C_0 donnée, puis l'évolution de cette réponse avec la concentration de l'électrolyte.

Pour effectuer les mesures, nous relierons les bornes de cette cellule électrique aux électrodes d'un impédance-mètre EG&G (Potentiostat Model 263) de la manière suivante : la masse de l'impédance-mètre est en contact avec une des bornes de la cellule tandis que l'autre borne de la cellule est reliée à l'électrode de travail. L'électrode de référence est reliée à la masse de l'appareil de mesure.

L'amplitude de la différence de potentiel appliquée est ici de 1 mV. Nous nous plaçons donc dans le domaine de validité de la théorie linéaire de Gouy-Chapman (sans potentiel de surface à champ nul). Dans les expériences concernant le système complet {électrolyte + colloïdes}, les différences de potentiel appliquées sont de l'ordre de 5 V et dépassent donc très largement le cadre linéaire. Il faudra donc dans ces cas très non-linéaires, utiliser les résultats que nous exposons ci-après avec prudence. Le module $|Z|$ de l'impédance de la cellule est représenté sur la figure 2.2 pour une concentration en soude C_0 de 2.10^{-4} mol.l⁻¹. Le comportement fréquentiel est bien celui attendu (*cf.* paragraphe 1.5.3) . Il apparaît clairement une fréquence de coupure ν_L qui sépare le régime capacitif (basse fréquences) du régime résistif (hautes fréquences). Pour des fréquences inférieures à ν_L les ions chargent et déchargent les doubles couches tandis qu'aux hautes fréquences, la cellule répond comme un diélectrique sans charge libre. Sur la figure 2.3 sont reportées les dépendances respectives en concentration de la valeur R de l'impédance haute fréquence et de la fréquence de coupure ν_L . Nous constatons que ces deux grandeurs dépendent fortement de la concentration C_0 de l'électrolyte. Les comportements de ces deux grandeurs en fonction de C_0 sont à comparer

avec les comportements théoriques attendus (*cf.* equations (1.74) et (1.84)).

La résistance « hautes fréquences » théorique est donnée par :

$$R = \frac{L}{\gamma S} \quad \text{où} \quad \gamma = \frac{D\varepsilon_0\varepsilon}{\lambda_D^2} \quad (2.1)$$

L et S sont des caractéristiques de la cellule et la constante dielectrique ε de l'eau est une constante. En fait la dépendance en concentration est contenue dans la longueur de Debye et pour plus de clarté nous pouvons réécrire l'expression précédente en fonction de la concentration C_0 (en mol l^{-1}) de l'électrolyte :

$$R = \frac{L}{S} \frac{k_B T}{2De^2 10^3 N_a C_0}. \quad (2.2)$$

Seul le coefficient de diffusion D « commun » aux deux espèces ioniques peut être (dans la limite du raisonnable) ajusté pour que l'expression précédente rende compte des résultats expérimentaux. Les valeurs des constantes introduites dans la procédure de paramétrage sont les suivantes : $L = 270 \mu\text{m}$, $S = 1 \text{ cm}^2$, et $T = 298 \text{ K}$. Sur la figure 2.3.a sont reportées les valeurs expérimentales de la résistance en fonction de la fréquence. Le coefficient de diffusion D calculé par la procédure de paramétrage est de $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est à comparer avec le coefficient de diffusion D_N calculé par la formule de Nernst [1] qui donne $D_N = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Compte tenu du faible volume de solution mise en jeu, et

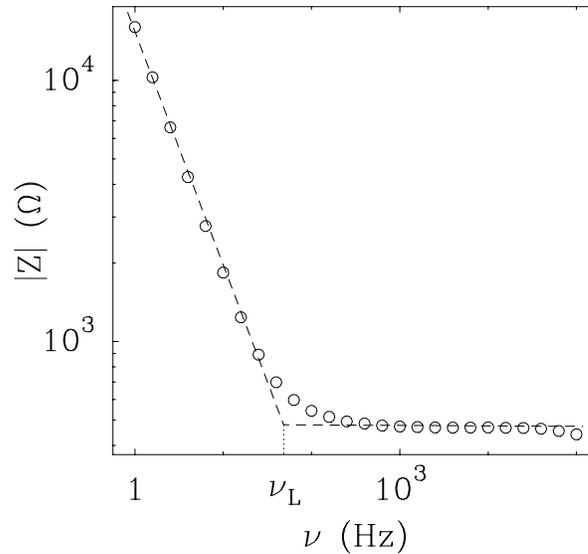


FIG. 2.2 – Module de l'impédance d'une cellule électrique composée de deux plaques de verre recouvertes d'ITO en vis-à-vis distantes de $L = 270 \mu\text{m}$, remplie d'un électrolyte de soude de concentration $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

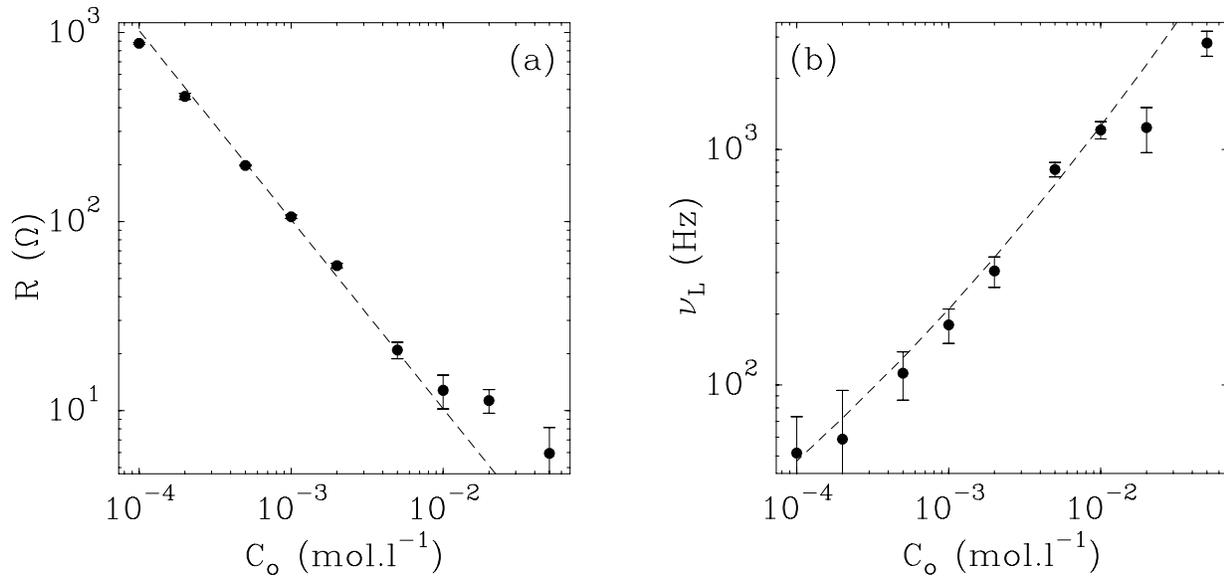


FIG. 2.3 – (a) Dépendance en fonction de la concentration de la résistance « haute fréquence » R . La courbe en trait-tirets est tracée en ajustant le paramètre D de la formule 2.2 (cf. texte) à la valeur $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. (b) Dépendance en fonction de la concentration de la fréquence de coupure ν_L . La courbe en trait-tirets est tracée en ajustant le paramètre D à la valeur $1.09 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et le rapport λ_c/ε_c à la valeur 0.9 \AA (formule 2.4). L'introduction d'une capacité différentielle de surface (formule 2.5) permet de fixer D à sa valeur ajustée pour le paramétrage de la résistance R . Pour un potentiel de surface $\phi_s = 88 \text{ mV}$

donc de la propension du système à être pollué, on comprend que la valeur du coefficient de diffusion estimée soit plus forte de 20% environ que la valeur de Nernst.

Comparons maintenant la dépendance théorique de la fréquence de coupure en fonction de la concentration. Dans la mesure où la couche compacte (d'épaisseur λ_c et de constante diélectrique ε_c) est prise en compte, ν_L s'écrit (cf. équation (1.74)) :

$$\nu_L = \frac{D(1 + \alpha_0)}{\pi L \lambda_D} \text{ où } \alpha_0 = \frac{\lambda_c \varepsilon}{\lambda_D \varepsilon_c}. \quad (2.3)$$

Comme pour la résistance R , l'expression précédente peut être réécrite de la manière suivante :

$$\nu_L = \frac{D}{\pi L} \left(\frac{2e^2 10^3 \mathcal{N}_a}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{C_0} \left[1 + \frac{\varepsilon \lambda_c}{\varepsilon_c} \left(\frac{2e^2 10^3 \mathcal{N}_a}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{C_0} \right] \quad (2.4)$$

La courbe en trait-tirets de la figure 2.3.b est tracée en ajustant à nouveau le coefficient de diffusion D dans la formule 2.4. Un paramétrage correct est obtenu pour une valeur de D de $1.09 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et une valeur de λ_c/ε_c de 0.9 \AA . En toute rigueur, la bonne manière de procéder serait de fixer D à la valeur tirée de la résistance haute fréquence R , puis d'ajuster

le rapport λ_c/ε_c . Malheureusement, le coefficient D que l'on tire du paramétrage de R ne permet pas un paramétrage correct de ν_L (et ce, quelle que soit la valeur de λ_c/ε_c utilisée). Cette différence entre les valeurs de D tirées de R et ν_L peut s'expliquer de la manière suivante : la formule 1.74 ne tient pas compte d'un éventuel potentiel « d'abandon » des électrodes. En d'autres termes, si le potentiel des électrodes « sans champ appliqué » prend une valeur finie ϕ_s , la capacité réelle à considérer est une capacité différentielle qui, dans notre cas, mène à une nouvelle forme de la fréquence de coupure [26] :

$$\nu_L = \frac{D[1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0]}{\cosh(e\phi_s/2k_B T) \pi L \lambda_D}. \quad (2.5)$$

Pour ajuster grâce à l'équation 2.5 une courbe théorique sur les données expérimentales, on peut alors fixer le coefficient de diffusion D à $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (valeur utilisée pour ajuster la courbe théorique de la résistance haute fréquence) et faire varier les paramètres ϕ_s et λ_c/ε_c . On reproduit, pour $\phi_s = 88 \text{ mV}$ et $\lambda_c/\varepsilon_c = 0.4 \text{ \AA}$, la courbe en trait-tirets présentée sur la figure 2.3. Cette capacité différentielle interviendra par la suite dans l'interprétation des résultats expérimentaux présentés aux chapitres 4 (paragraphe 4.1.4).

2.1.2 La suspension colloïdale

L'espace situé entre les plaques est rempli d'une suspension colloïdale de microsphères de latex carboxylées dans une solution de soude (fig. 2.1.b) de concentration C_0 . Avant d'aller plus loin, il est important d'insister sur le point suivant : fixer la concentration C_0 de l'électrolyte implique deux choses distinctes :

1. la force ionique et par conséquent la longueur de Debye sont fixées de fait.
2. le pH de la solution est lui aussi fixé par C_0 , ce qui détermine la fraction de groupements carboxyles ionisés sous la forme CO_2^- et du même coup la charge surfacique des microsphères et de l'ITO.

Nous avons utilisé un nombre important d'échantillons concentrés de micro-billes de latex. Le rayon de ces billes sera noté a et leur densité surfacique de charge sera notée σ_s dans tout ce qui suit. Les échantillons proviennent de deux fournisseurs différents : Polysciences (États Unis) et Interfacial Dynamics Corporation (États Unis). Contrairement à Polysciences qui ne nous a fourni aucune précision concernant la densité surfacique de groupement carboxyle, IDC nous a fourni plusieurs échantillons calibrés en densité surfacique de charge σ_s . Ces échantillons nous ont permis de tester l'influence de la charge surfacique des particules sur les phénomènes observés. Les caractéristiques des échantillons utilisés sont récapitulées dans le tableau (2.1). Précisons simplement que les solutions de billes sont monodisperses (2.6% de dispersion annoncée par les fournisseurs) et que les

a (μm)	supplier	ζ (mV)	σ_s ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	ν_c (kHz)
0.375	Polyscience	-	-	4.5
0.77	Polyscience	- 84.1	-	2.75
1.05	Polyscience	- 77.1	-	2.0
* 1.5	Polyscience	-47.2 \pm 5.4	-	1.2
* 1.6	IDC	-51.5 \pm 4.8	11.9	1.2
1.75	IDC	-17.8 \pm 3.7	3.0	1.25
1.75	IDC	-7.7 \pm 4.8	ϵ	1.3
2.17	Polyscience	- 96.4	-	0.6
3	Polyscience	- 98.7	-	0.25
5	Polyscience	- 72.1	-	0.09

TAB. 2.1 – *Récapitulatif des caractéristiques des suspensions de microsphères de latex carboxylées disponibles. a note le rayon des billes. La valeur de charge surfacique σ_s des microsphères est spécifiée lorsque le fabricant l'a fournie. Les potentiels ζ reportés sont le résultat de mesures de zeta-métrie effectuées dans un électrolyte de soude de concentration 10^{-5} mol l^{-1} . La notation ϵ signifie « le fournisseur affirme que la charge surfacique des particules fournies est en deça de sa limite de détection ». Les astérisques notent les échantillons utilisés dans les expériences de zeta-métrie. D'autre part la fréquence limite d'agrégation ν_c reportée dans le tableau est relative à un champ $E_0 = \phi_0/L$ de 185 V cm^{-1} .*

rayons sont compris entre 0.375 μm et 5 μm . Nous avons, en outre, effectué une série d'expériences destinées à préciser l'évolution du potentiel ζ des microsphères carboxylées en fonction du pH de la solution de soude dans laquelle elles sont dispersées. La figure 2.4 représente le potentiel ζ de sphères carboxylées de 1.5 μm de rayon fournies par IDC et Polyscience en fonction du pH. Nous observons, comme prévu, une croissance de la valeur absolue du potentiel ζ des billes avec le pH. Ceci est en quelque sorte une preuve de la présence effective des groupements carboxyles à la surface des colloïdes.

2.1.3 Ensemble des appareils de mesure

Le schéma représentatif du montage complet incluant les différents appareils de mesure et d'enregistrement est présenté sur la figure (2.5). La cellule électrique est branchée aux

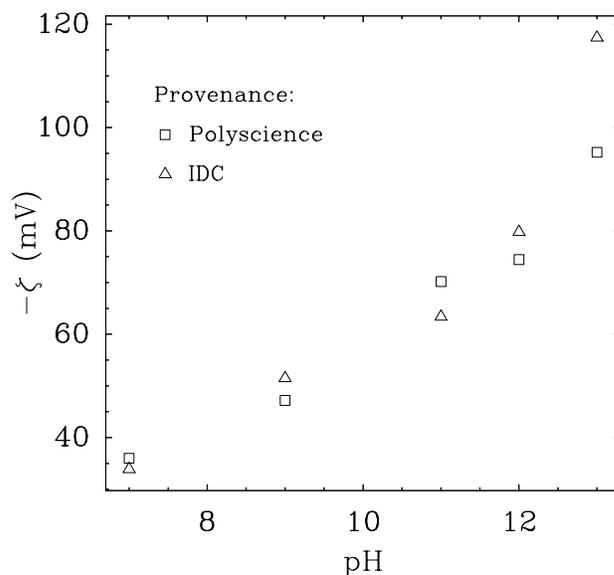


FIG. 2.4 – Evolution en fonction du pH du potentiel ζ de particules de $1.5\text{--}1.6\ \mu\text{m}$ de rayon fournies par Polyscience et IDC. Dans la table 2.1, ces deux échantillons sont marqués par une astérisque. Comme attendu, le potentiel ζ de chaque échantillon est une fonction croissante du pH puisqu'il est directement relié à la charge surfacique (i.e. au nombre de groupes carboxyles dissociés) des microsphères.

bornes d'un générateur de signaux basses fréquences Hewlett Packard 3324 A, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- amplitude maximale crête à crête 20 V.
- fréquence maximale du signal 20 MHz.
- résistance interne $50\ \Omega$.

On observe la cellule électrique sous l'objectif d'un microscope Olympus BH-2 (3 grossissements différents : $\times 10$, $\times 20$, $\times 40$). L'image microscopique projetée sur la matrice d'une caméra CCD Hamamatsu C 5985 est enregistrée sur un magnétoscope Sony U-matic VO 9600 P. L'observation des phénomènes est faite, soit sur un moniteur directement relié à la caméra, soit sur l'écran d'un ordinateur au moyen d'un logiciel de visualisation. Ce logiciel (NIH version 1.61) permet en outre de numériser à la fréquence désirée des séquences enregistrées sur bande, et permet le traitement des images ainsi digitalisées. Il est également utile d'enregistrer l'intensité du courant débité dans la cellule lors des expériences. Pour cela, un oscilloscope est relié aux bornes d'une résistance de $10\ \Omega$ placée en série avec la cellule de travail et le générateur BF. La valeur de la résistance est choisie de telle sorte qu'elle soit bien inférieure à la résistance de la cellule. Nous avons vu au paragraphe 2.1.1

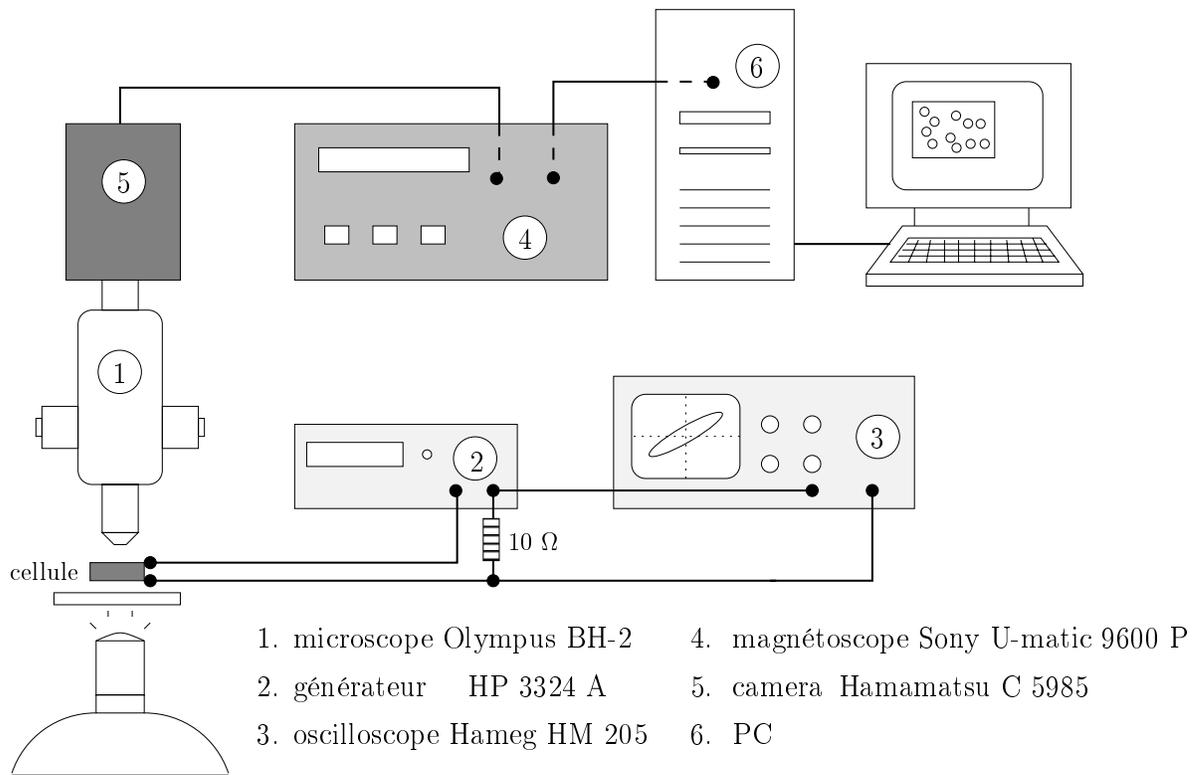


FIG. 2.5 – Structure générale du montage. L'oscilloscope est destiné à visualiser et mesurer le courant délivré dans la cellule en fonction de la fréquence de forçage.

qu'aux concentrations en soude considérées, le module de l'impédance de la cellule était de toute façon très supérieur à 10Ω , ce qui justifie le choix de la résistance. En fait nous n'avons pas fait de mesures quantitatives de la quantité de courant débitée aux électrodes, mais ce dispositif nous à permis de vérifier que l'on ne se trouvait pas dans un régime de réponse en courant très non-linéaire.

Nous venons de décrire les éléments du système expérimental de base et les caractéristiques essentielles des matériaux utilisés. Nous présentons dans ce qui suit les résultats principaux concernant les expériences sur le comportement « collectif » d'un nombre important de particules.

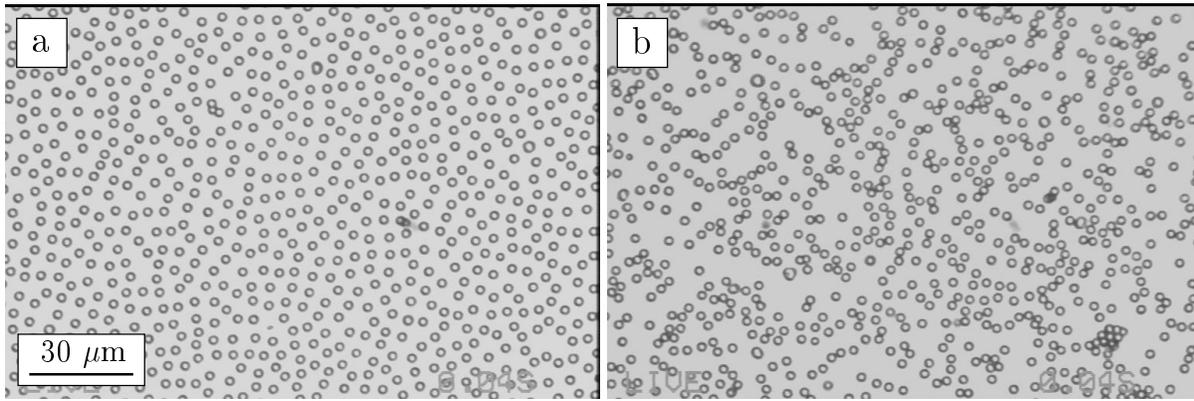


FIG. 2.6 – (a) Arrangement d’une assemblée de billes de $1.5 \mu\text{m}$ de rayon déposées sous champ électrique alternatif ($E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$ et $\nu = 2 \text{ kHz}$). (b) Arrangement d’une assemblée de particules identiques aux premières déposées sous gravité uniquement (sans champ électrique).

2.2 Comportement d’une assemblée de particules sous champ alternatif

Le comportement collectif d’une assemblée de particules de latex (telles que celles que nous utilisons) dépend fortement des paramètres (ϕ_0, ν) caractérisant la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule électrique, mais également du rayon a des microsphères. Nous décrivons dans un premier paragraphe (2.2.1) le protocole suivi pour caractériser le comportement de la suspension colloïdale. Dans les paragraphes 2.2.2, 2.2.3 et 2.2.4 nous présentons les résultats et les observations essentielles aux premières déductions, que nous exposons dans la dernière partie (2.2.5).

2.2.1 Protocole expérimental

La première série d’expériences consiste à observer le comportement d’un grand nombre de particules au voisinage de la plaque inférieure. La cellule est soumise à une différence de potentiel sinusoïdale $\Delta\phi(t) = \phi_0 \cos(2\pi\nu t)$. L’amplitude ϕ_0 de la d.d.p. est comprise entre 1 et 10 V et la fréquence ν peut varier de 50 Hz à 10 kHz. La gamme d’amplitude [1 V, 10 V] correspond, pour l’épaisseur de cellule considérée ($L = 270 \mu\text{m}$) à des champs électriques $E_0 = \phi_0/L$ compris entre 37 et 370 V cm^{-1} . Environ 1/5 de la surface de la cellule est recouverte après sédimentation, et ce, quel que soit le rayon des particules utilisé. Le

but de ces observations est de caractériser les phénomènes en fonction des paramètres de champ (ϕ_0 , ν), du rayon des sphères a et de la charge surfacique moyenne des sphères σ_s . Nous choisissons dans un premier temps de fixer l'épaisseur de la cellule et la concentration surfacique après sédimentation et de ne faire varier que les quatre paramètres précités. La dispersion de remplissage contient une taille de billes unique et la concentration de l'électrolyte est fixée à $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. L'application du champ se fait immédiatement après le remplissage de la cellule si bien que la sédimentation des particules se fait avec un champ appliqué. L'amplitude de la d.d.p. appliquée lors du remplissage et de la sédimentation, est fixée pour toute la durée de l'expérience et la fréquence initiale est de 10 kHz. La majorité des particules se dépose alors sur la surface inférieure, mais un certain nombre de particules sont piégées sur la surface du haut. Ceci suggère l'existence d'une interaction d'image qui attire les billes près des plaques conductrices. Nous avons pu vérifier grâce à un dispositif de lévitation optique décrit au début du chapitre 3, que cette interaction avait une portée de l'ordre de quelques rayons de particules.

Une simple observation de la plaque inférieure montre que l'application du champ augmente la vitesse de sédimentation naturelle (sous gravité uniquement) des particules. Nous avons vu qu'une particule soumise à un champ électrique extérieur, même plongée dans un électrolyte, produit un champ de dépolarisation en $1/r^3$, qui n'est pas écranté (*cf.* paragraphe 1.4.3). Ceci n'est pas en contradiction avec la théorie de Debye-Huckel puisque l'électrolyte n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Ce champ électrique induit une interaction « d'image » attractive qui accélère la sédimentation. Après quelques minutes d'attente, la grande majorité des particules est piégée de manière réversible sur la plaque inférieure (dans la direction z), et restent libres de se déplacer dans le plan (x, y) . Quelques particules sont piégées de la même manière sur la plaque supérieure. Enfin, une faible fraction des particules est collées de manière irréversibles sur les deux plaques. Le confinement en z des particules non collées est réversible puisque une extinction du champ induit, pour ce qui concerne les particules Browniennes, ($a < 1 \mu\text{m}$) une redispersion dans le volume de la solution. Une fois que la situation n'évolue plus de manière sensible (ce temps est de l'ordre de la minute), nous focalisons le microscope sur la plaque inférieure et commençons à faire varier la fréquence de la d.d.p. appliquée. L'exploration en fréquence se fait depuis 10 kHz jusqu'à 50 Hz par saut de 50, 100 ou 500 Hz. On laisse le système atteindre un état stationnaire après chaque changement de fréquence.

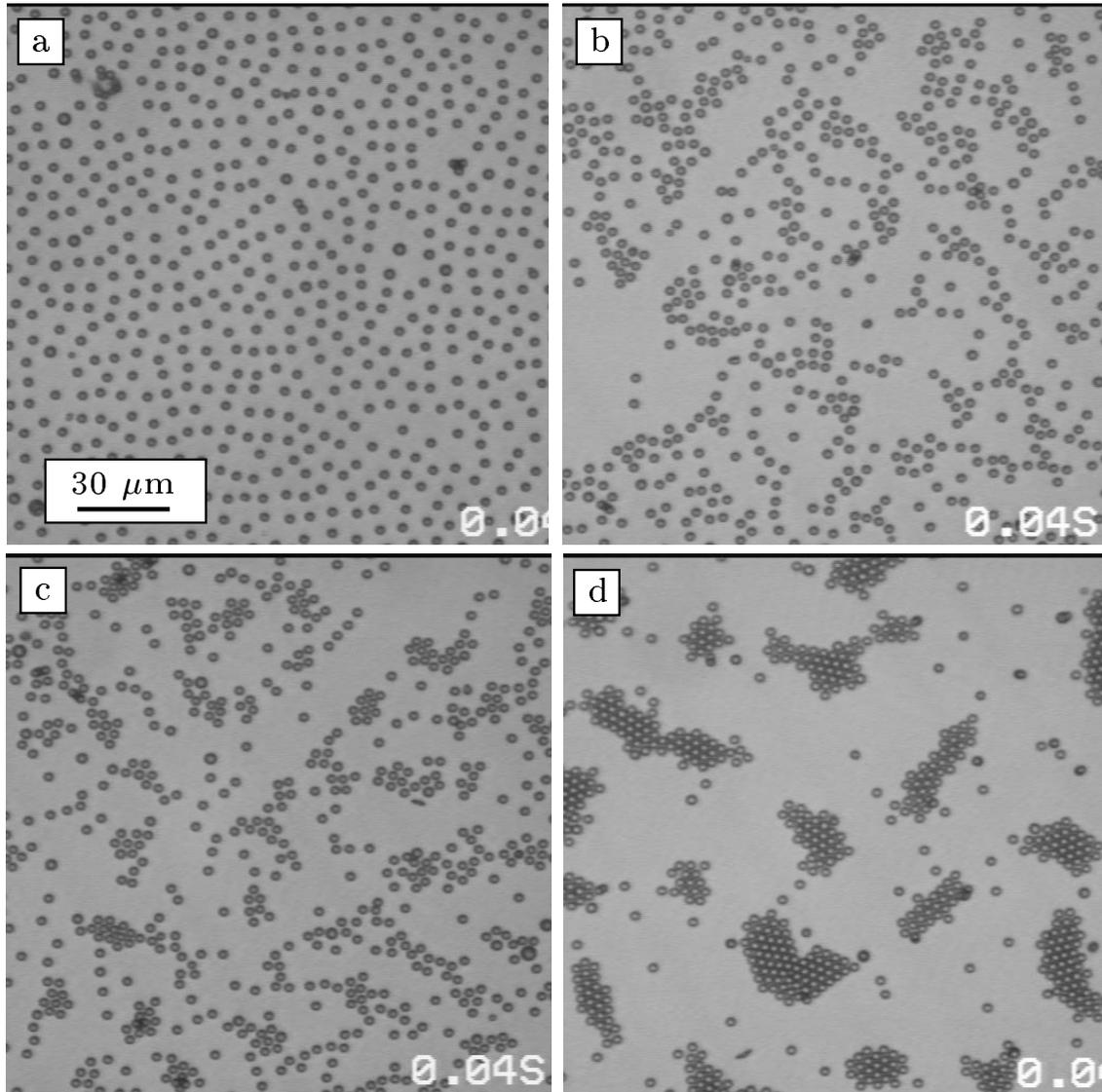


FIG. 2.7 – Structures 2D stationnaires d'une assemblée de particules déposées sur la plaque conductrice inférieure, pour quatre fréquences ν différentes. Le diamètre des billes est de $1.5 \mu\text{m}$ et le champ $E_0 = \phi_0/L$ est de 185 V cm^{-1} . (a) $\nu = 2 \text{ kHz}$, (b) $\nu = 1.5 \text{ kHz}$, (c) $\nu = 1.3 \text{ kHz}$, (d) $\nu = 1.0 \text{ kHz}$.

2.2.2 Observations et premiers résultats

Dans ce qui suit, nous rendons compte des observations effectuées lors d'une descente en fréquence à ϕ_0 fixé. Ces observations sont générales du point de vue qualitatif, mais dépendent quantitativement de plusieurs paramètres. La figure 2.7 rend compte de la principale observation effectuée lors de cette série d'expériences. En deçà d'une fréquence dite « de contact » que nous noterons ν_c , les particules s'assemblent en agrégats avec un ordre local hexagonal. ν_c est déterminée visuellement comme la fréquence à partir de laquelle les particules rentrent en contact. Pour des fréquences sensiblement supérieures à ν_c (on appellera ce régime Hautes Fréquences ou HF), les particules sont organisées en larges assemblées ($\sim 1 \text{ mm}^2$) au sein desquelles les particules sont séparées de leurs plus proches voisins d'une distance caractéristique. Bien que l'on ne puisse pas dans le régime HF mettre en évidence d'ordre à longue distance, il semble que cette distance ne soit pas le résultat d'une répartition entropique, dans la mesure où les particules n'occupent pas toute la surface disponible. Une simple comparaison avec la répartition des billes en l'absence de champ (*cf.* fig. 2.6.a et 2.7.a) suffit pour voir que la répartition des billes sous champ n'est pas aléatoire, mais ressemble plutôt à une répartition hexagonale « thermiquement » perturbée. Quand on diminue la fréquence (nous sommes encore dans le régime HF), les billes se rapprochent les unes des autres sans pour autant entrer en contact. La fraction surfacique recouverte de billes étant invariante, la surface de la cellule se divise en zones « vides » et « pleines » (fig. 2.7.b et 2.7.c). En dessous de ν_c (régime Basses Fréquences ou BF), se forment des agrégats (fig. 2.7.d) cristallins dont la compacité augmente lorsque l'on continue à diminuer la fréquence. La figure 2.8 présente trois grossissements différents d'agrégats formés avec des billes de $1.5 \mu\text{m}$ de rayon. Les agrégats sont uniformément répartis sur la surface et leur taille est relativement piquée autour d'une taille moyenne qui dépend de la densité initiale, des paramètres de champ mais également de « l'histoire » du système. L'étude de la morphologie des agrégats est un problème à part entière que nous ne traiterons pas.

Dans les deux régimes (HF et BF), les particules restent mobiles dans le plan (x, y) de sorte que le processus d'agrégation est réversible. Ainsi, un retour soudain depuis le régime $\nu < \nu_c$ vers le régime $\nu > \nu_c$ provoque une « explosion » des agrégats et un retour progressif vers la configuration dispersée. Cette « explosion » suggère l'intervention dans les processus observés d'une forte composante répulsive, du moins dans le régime HF. *A contrario*, une simple extinction du champ électrique induit une « fonte » lente des agrégats par diffusion des particules.

Nous avons procédé à une détermination systématique de la fréquence ν_c , en fonction du champ $E_0 = \phi_0/L$ et du rayon a des billes. Commençons par faire une remarque sur

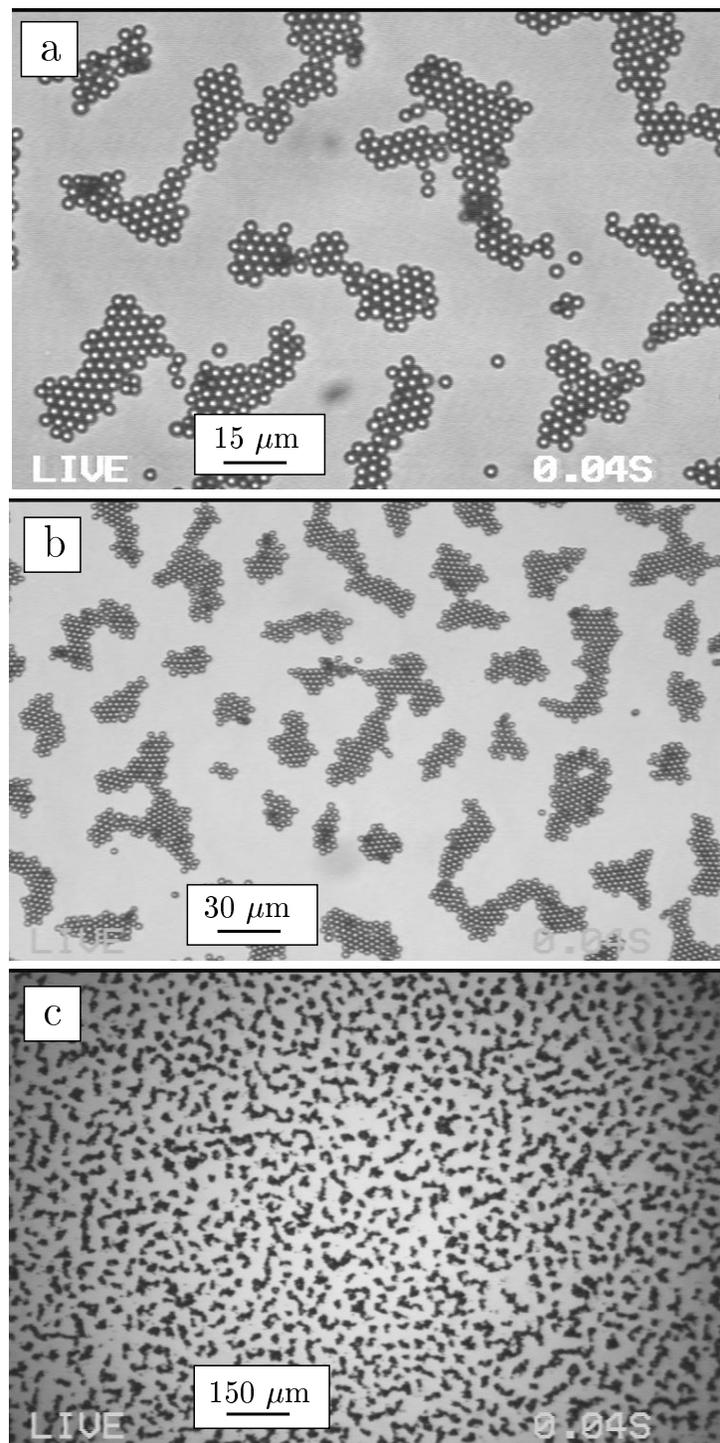


FIG. 2.8 – Agrégats dans le régime *BF* pour trois grossissements différents : (a) $\times 40$, (b) $\times 20$, (c) $\times 4$. $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$, $\nu = 400 \text{ Hz}$, $a = 1.5 \mu\text{m}$.

la signification exacte du champ « appliqué » E_0 . Nous avons vu au chapitre précédent que l'intensité du champ électrique dans la cellule était quasi-indépendante de la fréquence (pour une amplitude de potentiel ϕ_0 fixée), dès lors que cette dernière était supérieure à la fréquence propre de la cellule que nous avons noté ν_L . Il est donc probable que le champ « appliqué » diffère assez peu du champ effectif dans la cellule puisqu'à la concentration $C_0 = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ à laquelle nous travaillons, la fréquence de coupure de la cellule mesurée en régime linéaire est de l'ordre de la dizaine de Hertz. Sachant que la fréquence la plus basse à laquelle nous travaillons est de 50 Hz, on peut considérer en première approximation que le champ « appliqué » E_0 est du même ordre de grandeur que le champ électrique dans la cellule.

Pour déterminer ν_c avec précision, nous diminuons cette fréquence (à ϕ_0 fixé) par sauts de 500 Hz dans un premier temps, pour situer la fréquence de contact. Puis nous effectuons un second balayage en diminuant la fréquence de 100 Hz à chaque étape. Enfin nous essayons de préciser la valeur de ν_c en réduisant les sauts en fréquence à 50 Hz. Pour chaque couple (a, ϕ_0) , l'expérience est répétée trois fois de sorte qu'on peut estimer la précision de l'évaluation à 15% environ. L'incertitude sur la valeur de ν_c est en partie dépendante du protocole adopté : le critère visuel, s'il est le plus rapide, n'est sans doute pas le plus juste. La figure 2.9 montre la dépendance de ν_c en fonction de a pour trois valeurs de $E_0 = \phi_0/L$ (fig. 2.9.a) et sa dépendance en E_0 pour trois valeurs de a (fig. 2.9.b). La première chose que l'on peut noter est la forte dépendance de la fréquence de contact en fonction du rayon a des billes. La fréquence de contact est une fonction décroissante de a . En d'autres termes, les grosses billes doivent être « forcées » à plus basse fréquence que les petites pour exhiber un comportement agrégatif. Il est assez inattendu que pour un rayon a fixé, ν_c soit quasi indépendante de l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p. appliquée. La remarque précédente n'est plus valable à faibles voltages ($E_0 < 74 \text{ V cm}^{-1}$), pour les petits rayons ($a < 1 \mu\text{m}$). Pour des particules dont le rayon est supérieur au micron, on peut faire coïncider avec $\nu_c(a)$ une loi de puissance d'exposant -2.3 : $\nu_c \propto a^{-2.3}$. Pour les rayons plus petits (et des amplitudes de voltages ϕ_0 supérieures à 5 V) on obtient plutôt $\nu_c \propto a^{-1.05}$.

Influence de la charge surfacique : intuitivement, on pourrait s'attendre à ce que la valeur de la fréquence de contact ν_c dépende fortement de la charge surfacique des particules σ_s . L'expérience semble prouver que non. Cette conclusion est corroborée par les données de la table 2.1. Cette table présente en particulier les valeurs de la fréquence de transition obtenues avec des particules de même rayon ($1.5 \mu\text{m} < a < 1.75 \mu\text{m}$) mais de charges surfaciques très différentes : pour confirmer la valeur de σ_s fournie par le fabricant, nous avons effectué des mesures de potentiels ζ . Il y a un ordre de grandeur entre le potentiel ζ le plus faible et le potentiel ζ le plus élevé. Aucune variation significative de la fréquence

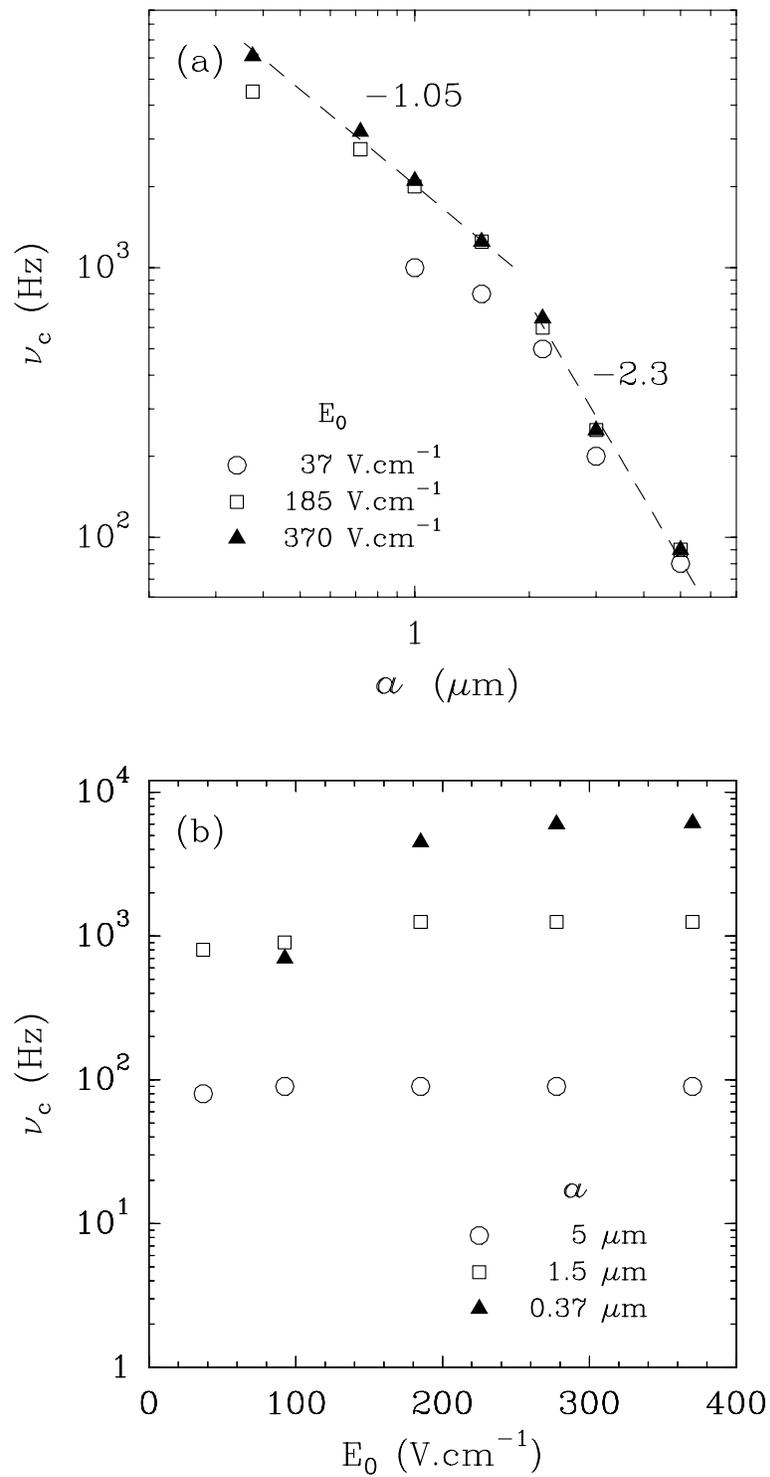


FIG. 2.9 – Fréquence de contact ν_c : (a) en fonction du rayon a des particules pour trois valeurs différentes de E_0 , et (b) en fonction de E_0 pour trois différents rayons.

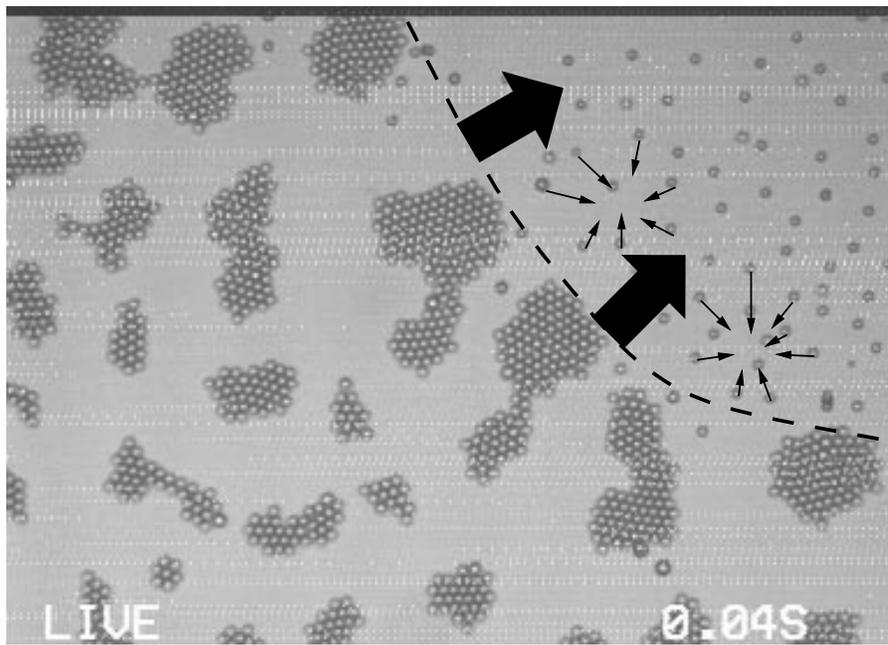


FIG. 2.10 – Propagation du front HF/BF lors d'un saut brutal de fréquence $1 \text{ kHz} \rightarrow 100 \text{ Hz}$, pour des billes de $2.17 \mu\text{m}$ de rayon ($\phi_0 = 5 \text{ V}$). Les flèches pleines indiquent le sens de propagation du front.

de transition en fonction du potentiel ζ n'est mise en évidence.

Influence de la concentration en billes : on entend par concentration en billes, la fraction surfacique recouverte après sédimentation. Dans les expériences relatives à la figure 2.9 la fraction surfacique recouverte après sédimentation est de l'ordre de $1/5$. En faisant des expériences complémentaires, nous avons constaté que la fréquence ν_c n'était pas affectée lorsqu'on passait à une fraction surfacique recouverte de $1/2$. Cependant, à cette nouvelle concentration, la plupart des agrégats deviennent jointifs. Leur structure interne reste cristalline et l'on observe pas de multicouches.

2.2.3 Dynamique de transition

Nous n'avons décrit jusqu'à maintenant que des situations stationnaires relatives aux régimes HF et BF. En effet, si l'évolution en fréquence se fait progressivement ($\Delta\nu \simeq -50 \text{ Hz}$ à chaque saut), la distance moyenne entre bille diminue aussi de manière progressive et la nucléation des agrégats est homogène sur la surface de la cellule (fig. 2.7) L'évolution est en quelque sorte « réversible ». Si en revanche, nous effectuons un saut brutal depuis le régime HF vers le régime BF, un certain nombre d'observations peuvent être faites, qui

sont susceptibles de nous renseigner sur la nature et l'intensité des interactions mises en jeu dans les phénomènes. Nous avons en particulier examiné le cas $a = 2.17 \mu\text{m}$, pour lequel la fréquence de transition ν_c est de 650 Hz ($C_0 = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et $\phi_0 = 5 \text{ V}$). Lorsqu'on effectue un saut brutal en fréquence depuis 1 kHz (HF) vers 100 Hz (BF), on observe une transition lors de laquelle la phase HF se déstabilise le long d'un front pour former des agrégats cristallins (fig. 2.10). Ce front se propage dans le sens {phase BF \rightarrow phase HF}. L'apparition de ce front est donc liée à la violence du saut en fréquence. D'autre part ce front se propage systématiquement depuis les bords de la cellule vers le centre. Ainsi ne peut on pas considérer le mode de transition par propagation de front comme un phénomène intrinsèque mais plutôt comme un effet de bord. Cependant une observation détaillée de ce mode d'agrégation fournit des informations intéressantes.

Lors de la formation d'un agrégat (pour un saut brutal en fréquence), la distance inter-particule n'évolue pas de manière homogène. On observe en premier lieu la formation de paires de particules qui interagissent ensuite pour former des agrégats plus gros et ainsi de suite jusqu'à la taille « stationnaire ». D'autre part, une particule restée isolée dans la phase agrégée, peut finalement être attirée par un agrégat à des distances de l'ordre de plusieurs dizaines de rayons de particules. Lors de son cheminement jusqu'à sa position finale sur l'agrégat, la particule se déplace à des vitesses typiques de l'ordre de $10 \mu\text{m s}^{-1}$. De tout cela, nous pouvons déduire plusieurs choses :

- a. la formation de paires de particules lors de l'agrégation suggère que le comportement d'une assemblée de particules peut être déduit de l'étude d'un couple de particules isolé.
- b. la portée des interactions peut être extrêmement longue (devant le rayon de particule a), c'est à dire bien supérieure à la portée des interactions de type DLVO, qui est de l'ordre de la longueur de Debye (ici $\lambda_D \sim 50 - 100 \text{ nm}$).
- c. la vitesse de rapprochement d'une particule lors de son cheminement vers un agrégat permet d'évaluer l'ordre de grandeur de l'intensité des effets attractifs responsables de l'agrégation : une vitesse de $10 \mu\text{m s}^{-1}$ correspond à une force de Stokes de l'ordre du picoNewton.

Ces remarques peuvent être complétées par les observations annexes que nous présentons dans ce qui suit.

2.2.4 Observations complémentaires

Trois observations corollaires ont été faites lors des expériences relatives aux données rapportées en 2.9. Ces observations permettent, à défaut de trancher de manière absolue

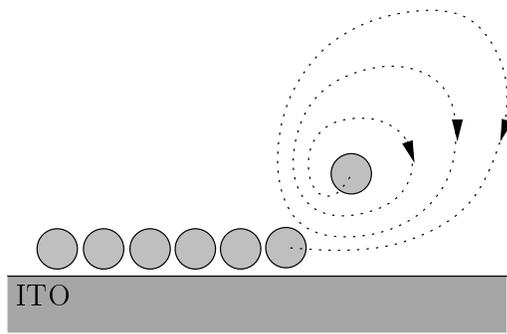


FIG. 2.11 – Schéma du mouvement pseudo-périodique d'une bille au voisinage immédiat d'un agrégat. Au bout d'un certain nombre de tours, la bille est « capturée » par l'agrégat.

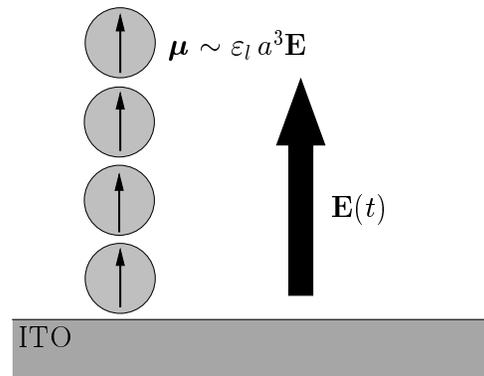


FIG. 2.12 – Schéma d'une colonne de billes formée par interactions dipôle induit-dipôle induit. La colonne reste stable aux hautes fréquences.

quant à la nature des interactions, au moins d'émettre des hypothèses que l'on pourra par la suite confirmer ou infirmer :

- a. dans la plupart des expériences, nous observons dans le régime HF des colonnes constituées de quelques billes (de l'ordre de la dizaine) qui se déstabilisent dès lors que l'on se rapproche suffisamment de la fréquence de contact ν_c . Ces colonnes se forment perpendiculairement à la surface (direction z), c'est à dire dans la direction du champ électrique. Lors des expériences menées par P. Richetti *et al.*, de telles structures avaient également été observées [51]. On peut interpréter naturellement cette observation en considérant l'interaction attractive des dipôles induits par le champ électrique. Les billes polarisées par le champ électrique, dans la mesure où les dipôles induits sont alignés, interagissent de manière attractive (fig 2.12).
- b. D'autre part, il est possible d'observer, une fois que la situation stationnaire agrégée est atteinte, des mouvement pseudo-périodiques de billes au voisinage des agrégats (au moins jusqu'à ce qu'elles soient piégées par l'agrégat). Cette observation est schématisée sur la figure 2.11. La trajectoire n'est pas rigoureusement circulaire. A chaque tour, le « rayon de courbure » de la trajectoire est toujours plus grand jusqu'au moment où elle est capturée par l'agrégat. Toutefois, ces mouvements n'ont été observés que pour des billes suffisamment petites ($a < 2 \mu\text{m}$).
- c. pour des billes peu Browniennes ($a > 3 \mu\text{m}$), à des fréquences situées juste au dessus de la fréquence de contact, on peut faire l'observation suivante : la distance d'équilibre peut être pilotée de manière relativement précise et réversible. Une telle situation est

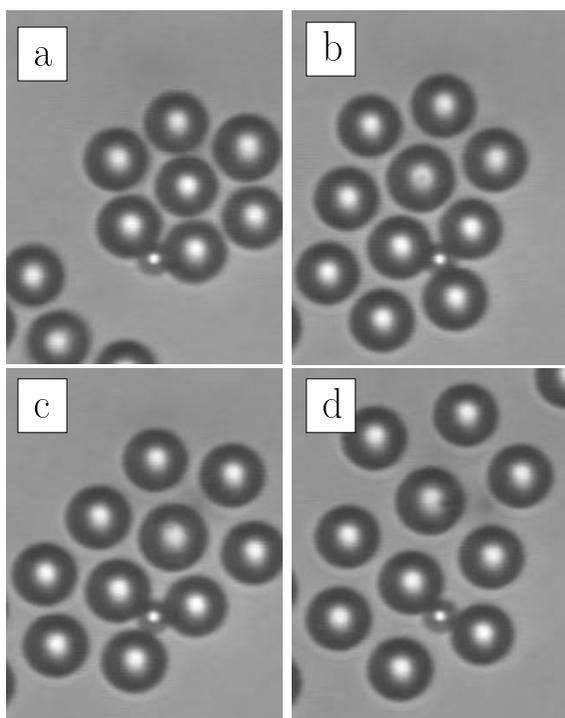


FIG. 2.13 – Assemblée de billes « non Browniennes » de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre ($\nu_c = 90\ \text{Hz}$) dont la distance d'équilibre moyenne de centre à centre est une fonction croissante de la fréquence ν de la d.d.p. appliquée ($\phi_0 = 5\ \text{V}$). On peut de manière réversible augmenter ou diminuer la compacité du groupe de particules en jouant sur ν : (a) $\nu = 100\ \text{Hz}$, (b) $\nu = 120\ \text{Hz}$, (c) $\nu = 140\ \text{Hz}$, (d) $\nu = 160\ \text{Hz}$. On peut d'autre part noter la structure cristalline hexagonale de l'assemblée.

représentée sur la série d'images de la figure 2.13.

A partir de toutes les observations que nous avons faites (paragraphe 2.2.2, 2.2.3 et 2.2.4), nous pouvons émettre les premières hypothèses sur l'interprétation des phénomènes.

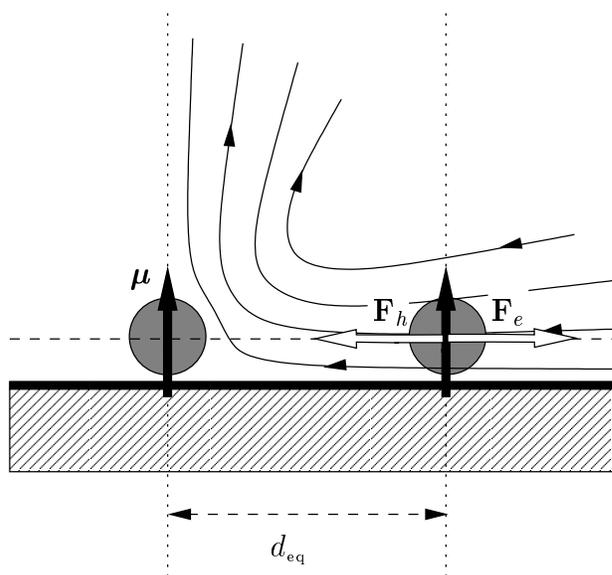


FIG. 2.14 – Schéma hypothétique d'interaction entre deux particules colloïdales situées au voisinage d'une surface conductrice. La distance d'équilibre d_{eq} de centre à centre est le résultat de la compétition entre une composante attractive hydrodynamique et une composante répulsive électrostatique. Aucune hypothèse n'est émise pour le moment quant à l'origine physique du flot hydrodynamique.

2.2.5 Discussion et premières hypothèses

Avant d'émettre les hypothèses de base concernant les phénomènes observés, il est utile de confronter nos résultats expérimentaux aux résultats antérieurs obtenus par d'autres groupes dans des conditions similaires. Nous nous intéresserons ici essentiellement aux travaux de P. Richetti *et al.* (*J. Physique Lett.* 1984 [51]), de Trau *et al.* (*Science* 1996 [59]) et de Yeh *et al.* (*Nature* 1997 [65]). Nos résultats sont cohérents avec les ordres de grandeurs des amplitudes des champ électrique (ce que nous avons noté E_0) et des fréquences auxquelles ces trois groupes ont noté un comportement agrégatif. P. Richetti *et al.* observent pour des billes de $2 \mu\text{m}$ de diamètre et une fréquence de 1 kHz, un changement de comportement {dispersé \rightarrow agrégé} lorsque la valeur du champ appliqué dépasse 800 V cm^{-1} . Si l'on se reporte au diagramme 2.9, nous constatons que la transition serait dans notre cas (pour $a \sim 2 \mu\text{m}$ et $\nu_c \sim 1 \text{ kHz}$) observée pour un champ appliqué E_0 de l'ordre de 140 V cm^{-1} . Comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce manuscrit, ce décalage peut s'expliquer par la différence de force ionique dans les électrolytes utilisés. Pour des champs appliqués plus forts ($E_0 \sim 1300 \text{ V cm}^{-1}$), ils observent une fréquence de contact que l'on peut évaluer à 4 kHz environ ce qui en ordre de grandeur est à nouveau bon en accord avec nos observations. Il n'y a pas, dans la publication de Trau *et al.*, de séparation explicite entre l'agrégation sous champ alternatif et l'agrégation sous champ constant. On peut néanmoins faire quelques commentaires sur les ordres de grandeur évoqués. Pour des dimensions de cellule similaires aux nôtres et des billes de $1 \mu\text{m}$ de rayon, ils observent des agrégats à des champs de l'ordre de 100 V cm^{-1} . Malheureusement, il n'est pas précisé si pour les valeurs précitées, le champ est constant ou alternatif. Toutefois il semble qu'à des fréquences de 1 MHz, l'attraction ne soit plus visible. Cette observation ne va pas à l'encontre de nos résultats, mais ne les confirment pas compte tenu de la valeur élevée de la fréquence appliquée. Les travaux récents de Yeh *et al.* fournissent plusieurs ordre de grandeur intéressants. D'autre part ils présentent une première interprétation qualitative des phénomènes sur laquelle nous nous appuyerons par la suite. En premier lieu, les observations qualitatives faites lors de l'agrégation correspondent à celles que nous avons effectuées. L'existence de colonnes de billes stables à haute fréquence, la longue portée des interactions attractives et la vitesse de déplacement des billes ($1\text{-}10 \mu\text{m s}^{-1}$) vers les agrégats qu'ils mentionnent, ont été confirmées par nos propres observations. La fréquence de la d.d.p. appliquée étant fixée à une valeur de l'ordre du kiloHertz, ils observent, pour des billes de $1 \mu\text{m}$ de rayon, une agrégation pour des valeurs du champ appliqué de l'ordre de $E_0 \sim 400 \text{ V cm}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur que donnerait le diagramme d'état 2.9. Cependant la concentration en azide de sodium NaN_3 (ou la conductivité de la solution) n'est pas mentionnée de sorte

que l'on ne peut, en toute rigueur, confronter précisément nos observations aux leurs.

Nous avons donc mis en évidence au cours des expériences que nous venons de décrire, une fréquence caractéristique ν_c qui sépare le régime « agrégé » du régime « dispersé ». Lorsqu'on augmente progressivement la fréquence à partir de ν_c , on observe une augmentation de la distance moyenne entre particules (point c. du paragraphe 2.2.4) et finalement, un retour à la configuration « dispersée » (*cf.* fig. 2.6). D'autre part, « l'explosion » des agrégats consécutive à une augmentation soudaine de la fréquence depuis le domaine BF vers le domaine HF suggère l'intervention d'une composante répulsive au moins dans le domaine HF. On peut alors de manière tout à fait hypothétique proposer un premier schéma d'interprétation dans lequel les phénomènes observés seraient le résultat de la compétition entre une composante attractive et une composante répulsive. La première dominant la seconde dans le régime BF (et vice et versa dans le régime HF). Dans ce cadre d'interprétation, la quasi-indépendance de ν_c avec E_0 indiquerait alors que les deux composantes ont même dépendance en champ. Insistons sur un point important : le fait que la fréquence de contact ν_c soit indépendante de la charge surfacique σ_s des particules peut alors signifier deux choses. Soit la charge surfacique intervient de la même manière pour les deux composantes, soit elle n'intervient pas du tout. **Nous prendrons le parti de considérer que σ_s n'intervient pas dans les processus de base qui règlent le phénomène d'agrégation.** On peut également émettre des hypothèses quant à la nature de ces deux interactions. L'interaction dipôle induit-dipôle induit invoquée pour expliquer la formation de colonnes (point a. du paragraphe 2.2.4), est vraisemblablement responsable de la répulsion, puisque dans la configuration où les dipôles sont perpendiculaires à un même plan (*cf.* fig. 2.14), cette interaction est répulsive. D'autre part plusieurs observations (point b. du paragraphe 2.2.3 et point b. du paragraphe 2.2.4), laissent supposer que des courants hydrodynamiques seraient responsables de l'interaction attractive. Si le mouvement des particules lors de l'agrégation « violente » est bien du à des courants hydrodynamiques, alors ces courants sont orientés vers les agrégats : lors de l'agrégation, une bille isolée est donc portée par l'écoulement jusqu'à l'agrégat, au contact duquel elle est maintenue par un effet hydrodynamique. Si, en outre, on fait l'hypothèse que l'intensité de ces courants est une fonction décroissante de la fréquence, on se retrouve dans une situation où la répulsion dipôle-dipôle est dominante à haute fréquence, tandis qu'à basse fréquence l'attraction « hydrodynamique » est prépondérante. Le schéma 2.14 résume ce que nous venons de décrire. Il reste désormais plusieurs points à éclaircir. Nous devons d'abord, autant que possible, confirmer (où infirmer) les hypothèses formulées concernant la nature respective de chaque composante. Et avant même de faire cela, nous devons nous assurer que la position d'équilibre observée pour les billes non Browniennes est bien le résultat d'un équilibre

mécanique entre deux composantes antagonistes. Enfin, un point crucial qu'il reste à élucider concerne l'origine du flot hydrodynamique « centripète » (s'il existe) situé au voisinage des agrégats. Notons pour finir que les natures probables des interactions mises en jeu dans le processus d'agrégation ont déjà été évoquées de manière précise dans la publication de Yeh *et al.* [65].

2.2.6 Conclusion du chapitre 2

Nous avons exposé ici un « diagramme d'états » dans l'espace de paramètres (ϕ_0, ν, a) , qui sont respectivement l'amplitude du voltage appliqué, la fréquence de forçage et le rayon des billes. Le résultat principal est qu'à ϕ_0 et a fixés, il existe une fréquence de contact ν_c fortement dépendante de a , qui sépare deux régimes, l'un noté HF ($\nu > \nu_c$) dans lequel les particules ne sont pas au contact les unes des autres, et un régime noté BF ($\nu < \nu_c$) dans lequel les particules forment des agrégats. Nous avons finalement émis l'hypothèse que cette agrégation à basse fréquence était le résultat de la compétition entre une composante répulsive dipôle-dipôle et une composante attractive hydrodynamique également induite par le champ oscillant, la première étant dominante dans le régime HF ($\nu > \nu_c$) et la seconde dans le régime BF ($\nu < \nu_c$).

Chapitre 3

Etude de l'interaction de paire

Le but de ce chapitre est de préciser la nature des interactions mises en jeu dans les phénomènes observés au chapitre 2. Nous présentons ici des résultats relatifs à des expériences probatoires effectuées sur un nombre réduit de particules, c'est-à-dire soit une paire de particules isolée, soit un petit agrégat de trois ou quatre particules. Les ordres de grandeurs tirés de cette étude « complémentaire » sont ensuite comparés à des estimations théoriques, afin de confirmer ou d'infirmar les hypothèses faites à la fin du chapitre précédent. Dans une première partie nous décrivons succinctement le dispositif de lévitation optique que nous avons utilisé dans cette série d'expériences. Dans une deuxième partie, nous exposons les résultats relatifs à des expériences de dynamométrie optique effectuées sur un couple de particules maintenu loin des électrodes. Finalement nous présentons les résultats d'observations faites sur un petit nombre de particules situées cette fois au voisinage de l'électrode du bas. Le but de ces expériences était d'accumuler des résultats sur la composante répulsive dans le régime HF et sur la composante attractive dans le régime BF.

3.1 Dispositif de lévitation optique

L'étude qualitative et quantitative des interactions qui régissent le comportement d'une assemblée de microsphères colloïdales exige une intervention directe sur le système expérimental. Il s'agit donc de manipuler directement les microsphères de latex (par exemple afin de les déplacer) à l'aide d'un dispositif optique qui s'apparente à une pincette optique mais qui en diffère sur quelques points essentiels. Nous décrivons succinctement le dispositif de lévitation optique, et les caractéristiques dynamométriques de l'interaction bille-faisceau. La source optique principale du dispositif de lévitation est un laser Argon Spectra-Physics de

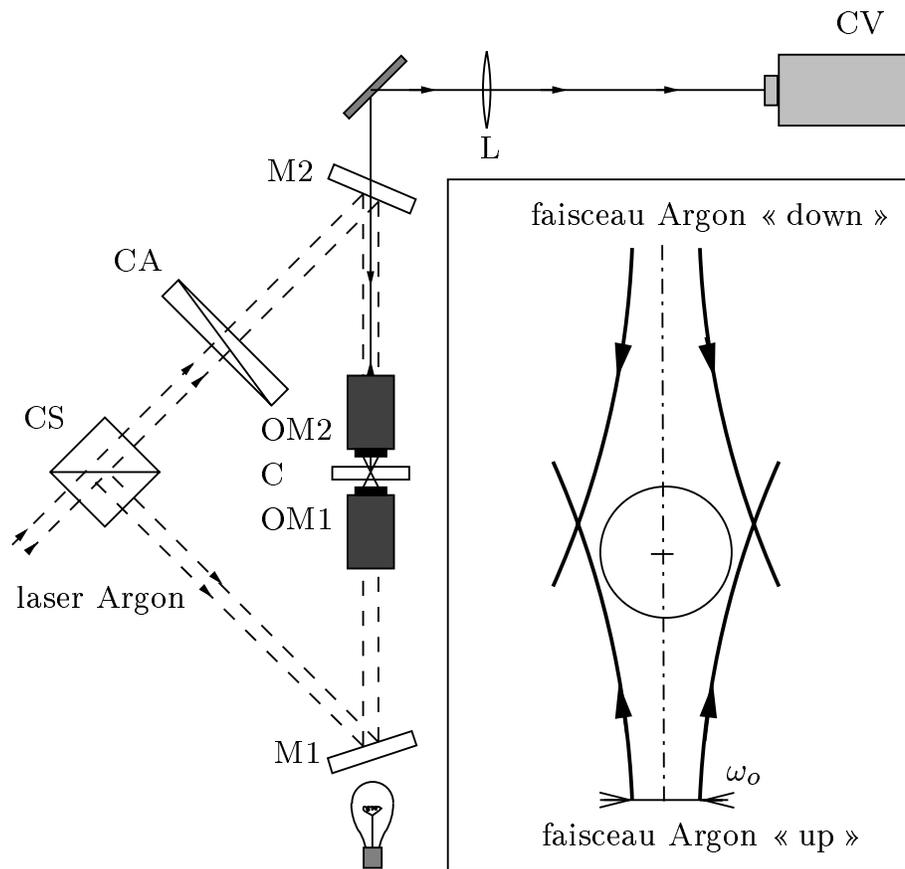


FIG. 3.1 – Schéma de principe du dispositif de lévitation optique. Nous n'avons représenté qu'une paire de sous-faisceaux. La situation d'une bille piégée de manière stable par la paire up/down est représentée en médaillon. Les deux cols de faisceau sont décalés verticalement l'un par rapport à l'autre (de $20\ \mu\text{m}$ environ) pour assurer la stabilité de la microsphère.

3 W de puissance maximale. Le faisceau est en premier lieu envoyé sur un réseau d'optiques dont nous ne donnerons pas le détail, mais qui a, entre autres, pour fonction de diviser le faisceau sortant en deux faisceaux dont les puissances respectives sont ajustables. Chacun des deux faisceaux est un piège optique à part entière. Nous avons donc, dans la plupart des cas deux pièges optiques indépendants à disposition, mobiles l'un par rapport à l'autre. La figure 3.1 représente le parcours suivi par un des deux faisceaux, après le dispositif de séparation (*i.e.* un des deux pièges optiques). Ce faisceau passe dans un cube séparateur CS qui le subdivise (à nouveau) en deux sous-faisceaux que nous noterons « up » et « down ». Le sous-faisceau « up » (resp. « down ») est réfléchi par le miroir M1 (resp. M2), vers l'objectif de microscope OM1 (resp. OM2). Finalement, les deux sous-faisceaux sont coli-

néaires de même axe optique mais se propagent en sens contraire. Les cols de faisceau des faisceaux « up » et « down » sont situés dans l'espace occupé par la cellule C. La position relative des cols de faisceau est ajustable verticalement. Le coin atténuateur CA permet de régler précisément le rapport de puissance des faisceaux $\mathcal{P}_u/\mathcal{P}_d$. L'observation et les enregistrements se font à l'aide d'une caméra video CCD Hamamatsu C2400 (CV).

Avant d'aller plus loin, il est utile de donner quelques indications sur les forces de pression de radiation mises en jeu. Donnons d'abord un ordre de grandeur de la force verticale $F_{//}$ subie par la sphère lorsqu'elle est éclairée par un faisceau unique (par exemple le faisceau « up »). Ce résultat est valable pour une sphère uniformément éclairée par un faisceau quasi-cylindrique (*i.e.* de grande longueur focale) [36] :

$$F_{//} \sim \frac{\phi}{c}, \quad (3.1)$$

où ϕ est le flux électromagnétique intercepté par la lentille et c la vitesse de la lumière. En considérant que la taille du col de faisceau est du même ordre que le rayon de la bille, on peut considérer que ϕ est la puissance du faisceau lui-même. Quelle est alors la puissance laser à délivrer pour faire léviter une bille de $1 \mu\text{m}$ de rayon immergée dans de l'eau? Et cette puissance est-elle raisonnable comparée à la puissance disponible? La force gravitationnelle à équilibrer s'écrit :

$$\mathbf{P} = \frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho \mathbf{g}, \quad (3.2)$$

où $\Delta\rho = \rho_l - \rho_e$, est la différence de densité volumique entre le latex et l'eau et \mathbf{g} , l'accélération de la pesanteur. Sachant que la densité du latex est de 1.045, on trouve : $P \sim 1.85 \cdot 10^{-3}$ pN. Pour équilibrer une telle force de pesanteur, il est donc nécessaire de délivrer une puissance $\phi = Pc$ d'environ $6.1 \cdot 10^{-1} \mu\text{W}$. Cette puissance est aisément accessible puisque la puissance maximale disponible à la sortie du dispositif de lévitation (*i.e.* au niveau de l'échantillon) est de l'ordre de la dizaine de mW. On peut retenir que l'ordre de grandeur des forces délivrées par un faisceau focalisé de 10 mW est d'une dizaine de pN. En fait, une particule lévité par un faisceau subit une force verticale $F_{//}$ (dont le sens n'est pas nécessairement le sens de propagation de la radiation incidente) mais également une force latérale F_{\perp} non nulle dès lors que la bille

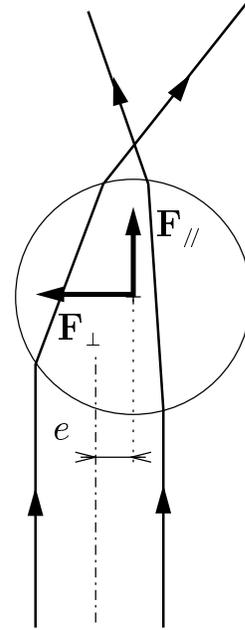


FIG. 3.2 – bille lévitée par un faisceau quasi parallèle.

est décalée par rapport à l'axe du faisceau (fig. 3.2). Si e note la distance du centre de la bille à l'axe du faisceau on peut montrer que F_{\perp} est proportionnelle à e , avec un coefficient de proportionalité de l'ordre de ϕ/ca :

$$F_{\perp} \sim \frac{\phi e}{c a} \quad (3.3)$$

La situation décrite au dessus, est celle d'une bille lévitée, stable dans la mesure où le poids équilibre la force de pression de radiation du faisceau qui l'éclaire. Cependant la position verticale de la bille dépend beaucoup de la puissance appliquée, ce qui est un inconvénient dans de nombreuses situations où l'altitude de la bille doit être quasi-indépendante de la puissance incidente. Pour pallier ce problème, on « piège » la particule dans une cage électromagnétique constituée d'une paire de faisceaux se propageant en sens inverse. Cette situation est schématisée dans le médaillon de la figure 3.1. Dans la situation de piègeage qui nous intéresse, le plan de symétrie est situé dans la partie divergente des faisceaux, et, à cause du poids, la position d'équilibre de la bille est située légèrement en dessous de ce plan (si les puissances de faisceaux sont égales). Les cols des faisceaux « up » et « down » sont, dans les situations expérimentales qui nous intéressent, décalés d'environ une dizaine de microns. Ainsi dans une telle situation, la position verticale de la bille ne dépend que du rapport des puissances $\mathcal{P}_u/\mathcal{P}_d$.

Ces calculs d'ordre de grandeurs ne suffisent pas à déterminer quantitativement les caractéristiques des forces exercées par le laser sur l'objet manipulé. La calibration expérimentale de ces forces (F_{\perp} et $F_{//}$) est la seule solution fiable pour l'exploitation de résultats requérant une connaissance précise de F_{\perp} et $F_{//}$. Nous allons donner, avant de clore ce paragraphe, le protocole suivi et, à titre d'exemple les résultats d'une calibration de la force latérale de rappel F_{\perp} . La calibration de force verticale $F_{//}$ ne nous intéresse pas pour l'instant (les expériences de dynamométrie décrites dans le paragraphe 3.2 ne font intervenir que la composante F_{\perp} de la force de lévitation). Pour déterminer avec précision le facteur de proportionalité entre F_{\perp} et e , nous procédons de la manière suivante : la bille est tenue dans un piège stable à deux faisceaux. La cellule contenant la suspension colloïdale est comme nous l'avons dit, montée sur un socle mobile par rapport aux faisceaux et pilotable électroniquement en (x, y, z) . Un déplacement horizontal à une vitesse \mathbf{U} de la cellule simule un écoulement uniforme perpendiculaire à l'axe des faisceaux, qui déplace la bille d'une distance e par rapport à cet axe. En faisant varier U et en équilibrant la force de rappel et la force de Stokes \mathbf{F}_s , on obtient simplement une calibration de F_{\perp} . En notant Q le coefficient de proportionalité entre F_{\perp} et e , on obtient :

$$Q = \frac{6\pi\eta a U}{e}. \quad (3.4)$$

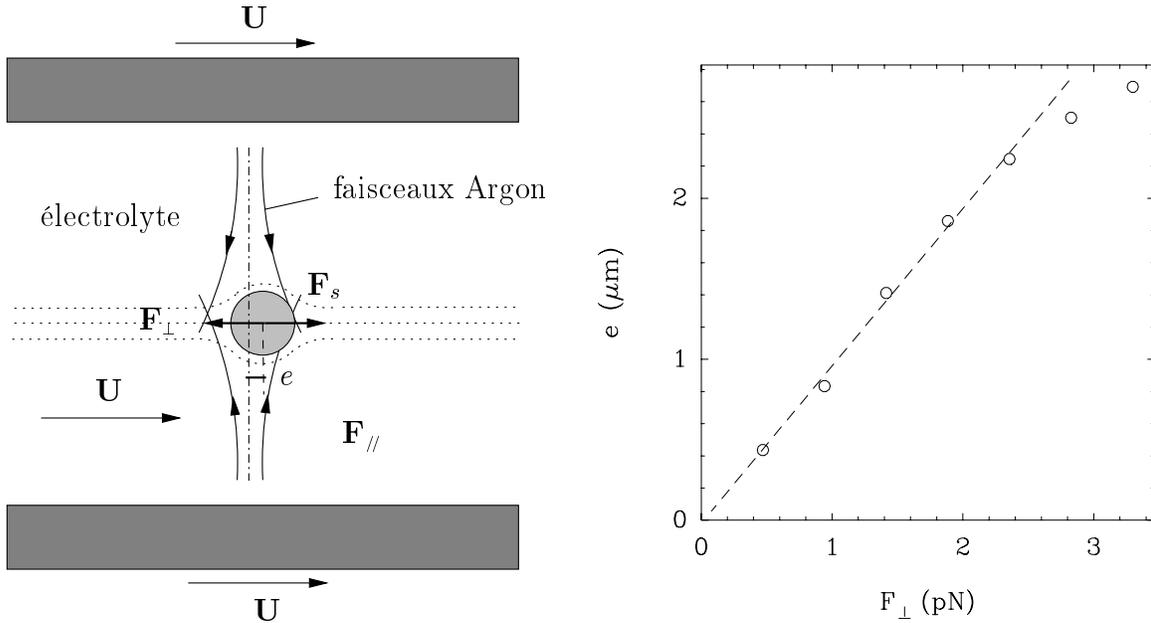


FIG. 3.3 – Schéma de principe de la calibration de la force de rappel exercée par un couple de faisceaux sur un colloïde (figure de gauche) et résultat de cette calibration pour une bille de $10 \mu\text{m}$ (figure de droite, les caractéristiques des faisceaux sont données dans le texte). La force de rappel F_{\perp} exercée par le faisceau est équilibrée par la force de frottement de Stokes F_s .

La figure 3.3 représente la force de rappel F_{\perp} en fonction de la distance à l'axe pour une bille de $5 \mu\text{m}$ de rayon. Les puissances respectives des faisceaux « up » et « down » sont $\mathcal{P}_u = 5.4 \text{ mW}$ et $\mathcal{P}_d = 3.8 \text{ mW}$, les deux cols ont pour dimension $1.24 \mu\text{m}$ et sont séparés verticalement de $20 \mu\text{m}$.

Finalement, le piège optique que nous venons de décrire peut être utilisé comme outil de manipulation simple (il permet de déplacer des objets micrométriques), mais constitue également un dispositif efficace de mesure dynamométrique. Dans la partie 3.2, nous présentons une série d'expériences menées sur une paire de particules maintenues **en volume**, c'est à dire loin de la paroi conductrice.

3.2 Comportement d'une paire de particules maintenue loin des électrodes.

En fait, il s'agit de vérifier sur une paire de particules l'hypothèse émise concernant l'existence d'une interaction purement répulsive loin des électrodes et la nature de cette interaction. Plusieurs observations sont cohérentes avec l'existence d'une interaction élec-

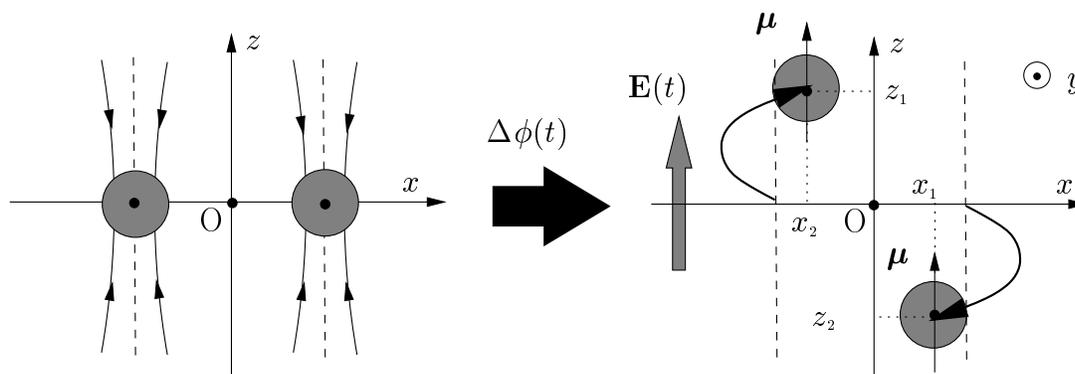


FIG. 3.4 – Schéma des trajectoires suivies par les particules de latex, lorsqu'on applique un champ électrique en configuration répulsive. Les dipôles induits ont tendance à tourner l'un autour de l'autre et de ce fait quittent le plan de focalisation.

trique dipôle induit-dipôle induit, attractive si les dipôles sont alignés sur un même axe et répulsive si les dipôles sont perpendiculaires à un même plan.

3.2.1 Configuration répulsive

Nous avons utilisé pour mener ces expériences la cellule « standard » décrite au chapitre précédent (paragraphe 2.1.1). La concentration de l'électrolyte (solution de soude) est de $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. La figure 3.4 représente deux microbilles de latex, piégées dans leurs faisceaux respectifs, et la position relative du champ électrique appliqué. Une différence de potentiel $\Delta\phi(t) = \phi_0 \cos(2\pi\nu t)$ est appliquée et l'on observe dès l'instant où le champ électrique est établi, un mouvement transitoire de répulsion conforme à celui que l'on attendait. Cependant, la position de stabilisation des billes après application du champ ne permet pas de mesure quantitative. En d'autres termes : dans cette configuration, seule l'étude du transitoire nous permet d'extraire un ordre de grandeur de la force de répulsion. En fait, dès lors que le champ est établi, les billes ont tendance à tourner l'une autour de l'autre pour atteindre une position d'équilibre stable proche de la configuration attractive (dipôles alignés). Ainsi, dès lors que le champ est appliqué, l'axe des x ne peut plus constituer un

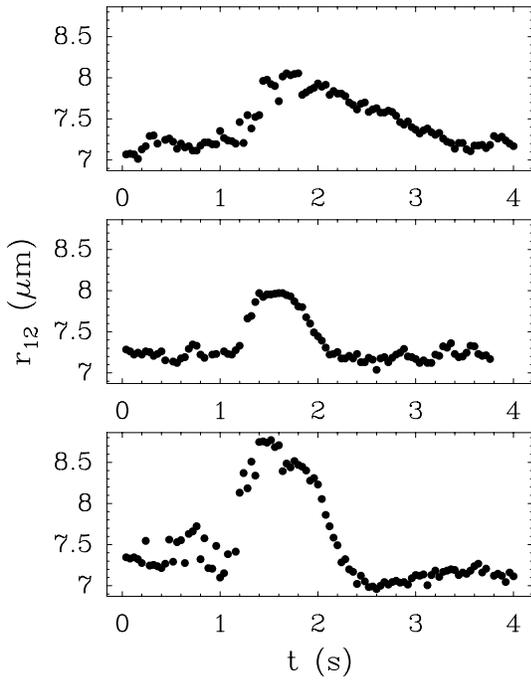


FIG. 3.5 – Abscisse relative r_{12} , en fonction du temps pour trois amplitudes ϕ_0 différentes ($\nu = 2$ kHz). (a) $\phi_0 = 5$ V, (b) $\phi_0 = 7$ V, (c) $\phi_0 = 10$ V.

lieu d'équilibre stable, ce qui écarte toute possibilité de mesure dynamométrique : lors du transitoire, les particules, se défocalisent pour atteindre leur position d'équilibre. A moins d'utiliser une banque d'images pré-enregistrées, il est difficile de mesurer précisément l'altitude z des billes lorsqu'elles sont défocalisées, ce qui exclut donc toute mesure quantitative. Nous présentons sur les figures 3.5, des mesures de l'abscisse relative $r_{12} = \Delta x = x_2 - x_1$ de deux billes de rayon $a = 3 \mu\text{m}$ lors du mouvement transitoire consécutif à l'établissement du champ, pour une même fréquence ν et différentes valeurs de l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p.. On voit que les billes se repoussent et que l'amplitude de cette répulsion est une fonction croissante de ϕ_0 . On peut d'autre part, tirer un ordre de grandeur de l'intensité de la force en examinant la vitesse de déplacement lors du transitoire. La vitesse relative des billes juste après l'établissement du champ permet d'estimer une valeur minimum de la force de répulsion électrique. En négligeant l'inertie de la bille et la force de rappel électromagnétique, c'est à dire en équilibrant la force de Stokes $F_s \sim -3\pi\eta a \dot{r}_{12}$ et la force électrique F_e , on obtient $F_e \sim 0.1 - 1$ pN.

Il est essentiel de remarquer que quelle que soit la fréquence de forçage ν (et quelle que soit l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p), l'interaction de paire « en volume » est répulsive. Nous pouvons alors en déduire deux choses quant à l'interprétation du comportement d'une assemblée de billes située au voisinage d'une électrode plane sous champ oscillant (décrit au chapitre 2) : la composante répulsive, dans les processus de type « collectif », est

également présente quels que soient les paramètres de champ. D'autre part, **l'attraction est intrinsèquement liée à la présence de la surface conductrice**. L'agrégation observée est donc bien, comme l'avaient suggéré certaines observations décrites au chapitre précédent, le résultat d'une compétition entre deux composantes antagonistes. On peut caractériser plus précisément l'interaction électrique responsable de la répulsion, moyennant un léger changement de configuration.

3.2.2 Etude de la répulsion en configuration stable

Nous avons vu que, dans la configuration répulsive, le changement d'altitude des billes lors de la répulsion rend les mesures quantitatives délicates. Pour mesurer plus précisément l'amplitude de ces effets, nous nous plaçons donc dans une situation où l'interaction est attractive en alignant le champ électrique avec l'axe x . Ainsi l'axe x devient le lieu de la position d'équilibre stable des billes, lorsque le champ est établi. Ce changement nécessaire de configuration implique l'utilisation d'une cellule différente (fig. 3.6.a), dans laquelle le champ électrique est horizontal *i.e.* perpendiculaire aux faisceaux (la distance minimale entre les électrodes est de $270 \mu\text{m}$). Cette cellule est placée de la même manière que précédemment dans le dispositif de piégeage optique. La concentration de l'électrolyte de remplissage est toujours de $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Les dipôles induits sont alors alignés sur l'axe du champ, et la position d'équilibre des billes est également située sur cet axe. La figure 3.6.b représente deux billes polarisées et décalées dans les faisceaux sous l'effet de l'attraction dipôle-dipôle. Ces expériences d'attraction sont effectuées avec de grosses billes $a = 5 \mu\text{m}$. En effet, l'amplitude des excursions Browniennes des billes de tailles inférieures sont de l'ordre des décalages dus à la force de répulsion, qui sont petits, ce qui n'est pas étonnant dans la mesure où l'interaction dipôle induit-dipôle induit est censée varier en a^6 . Pour confirmer la nature de l'interaction attractive observée, nous avons mesuré le décalage de deux billes de même taille dans leur piège respectif (notés δx_1 et δx_2), en fonction de leur distance $r_{12} = x_2 - x_1$, ϕ_0 et ν . Lors de ces manipulations, les deux faisceaux ne sont pas rigoureusement identiques, mais cette dissymétrie peut être prise en ligne de compte de manière précise lors de leur calibration. D'autre part, nous vérifions qu'un faisceau isolé a la symétrie de révolution, c'est à dire que la constante de rappel du « ressort » électromagnétique est quasi-indépendante de la direction choisie dans le plan (x, y) . Cette constante de rappel est de l'ordre de $1 \text{ pN } \mu\text{m}^{-1}$ pour les deux pièges. La figure 3.7 représente la variation de la force de répulsion en fonction de la distance relative r_{12} . Cette série de mesures est effectuée à $\phi_0 = 5 \text{ V}$ ($E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$) et $\nu = 1 \text{ kHz}$. On peut raisonnablement rendre compte de la variation en fonction de r_{12} de la

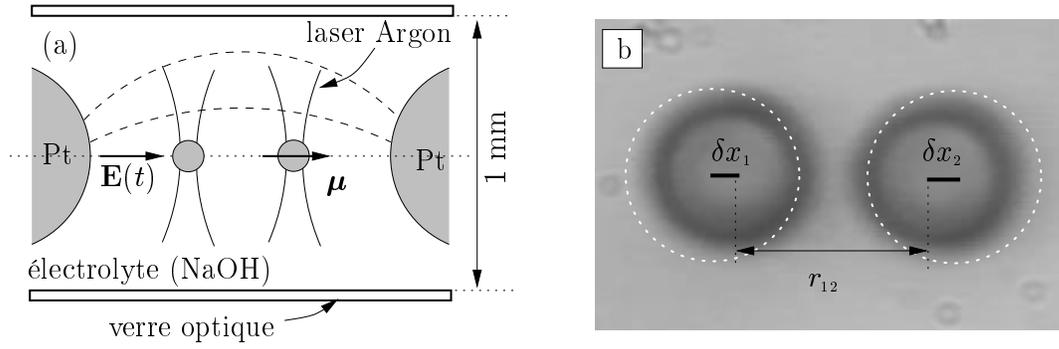


FIG. 3.6 – (a) Cellule destinée aux mesures en configuration attractive. Les dipôles sont alignés avec le champ. La figure (b) représente une paire de billes de rayon $5 \mu\text{m}$ en interaction, décalées par rapport à l'axe des faisceaux ($\phi_0 = 5 \text{ V}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$). La position des billes (centrée sur les faisceaux) lorsque le champ est éteint est représentée en pointillés blancs.

force répulsive F_e , par une loi de puissance d'exposant -4.7 ± 0.2 dans un domaine compris entre $2a$ et $4a$. Si l'intervalle (en distance) réduit sur lequel nous avons effectué les mesures nous interdit d'accorder trop d'importance à la valeur (-4.7) tirée du paramétrage; cet exposant est toutefois en accord avec l'exposant théorique 4 attendu pour une répulsion dipôle induit-dipôle induit (pour $r \gg a$). Nous donnons ici l'expression simple de la force électrostatique (ici attractive) d'interaction entre deux sphères diélectriques polarisées. Cette expression pourra nous être utile pour vérifier si les ordres de grandeur des forces mesurées sont cohérents avec les ordres de grandeurs attendus. Une sphère de constante diélectrique ε_l située dans un milieu de constante ε_e et polarisée par un champ extérieur $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu t)$, constitue, dans la limite $\varepsilon_e \gg \varepsilon_l$, un dipôle électrostatique instantané de moment dipolaire $\mu = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_e E(t)a^3$. En moyennant sur une période d'oscillation la force d'interaction électrostatique instantanée, on peut estimer l'ordre de grandeur de la force $F_e^{(a)} \simeq 3\pi\varepsilon_0\varepsilon_e a^6 E_0^2 / r_{12}^4$, où l'indice (a) est relatif à la configuration attractive. En prenant une constante diélectrique $\varepsilon_e = 80$ pour l'électrolyte, une valeur du champ appliqué $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$ et une distance relative $r_{12} \geq 10 \mu\text{m}$, on obtient une force électrostatique de 3 pN environ, qui est du même ordre que les valeurs expérimentales correspondantes (cf. fig. 3.7). La valeur de l'amplitude du champ électrique E_0 est estimée en divisant simplement la différence de potentiel appliquée par la distance entre les fils. Nous faisons l'hypothèse dans ce qui suit que la force électrostatique peut s'écrire $F_e^{(a)} = A_\nu E_0^\gamma (r_{12}/a)^\rho$, où A_ν contient la dépendance éventuelle en fréquence. On peut alors isoler la dépendance en champ en traçant $F_e^{(a)} / (r_{12}/a)^\rho$ en fonction de E_0 (fig 3.8). Encore une fois, l'intervalle de champ E_0 sur lequel s'étendent les mesures expérimentales est réduit mais, il en sort un exposant

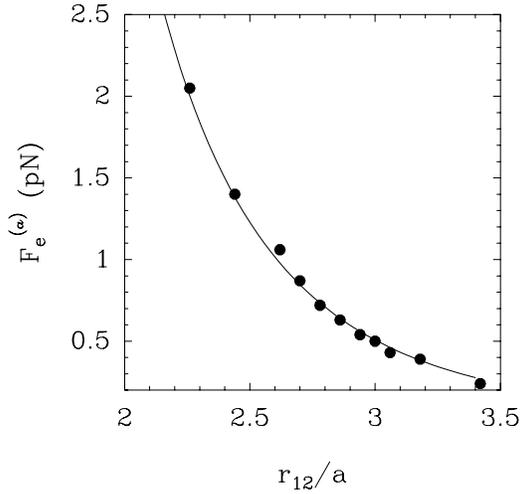


FIG. 3.7 – Intensité de la force (attractive) en fonction de la distance r_{12} . On peut de manière satisfaisante, ajuster sur les points expérimentaux, une loi de puissance en $(r_{12}/a)^{-4.7}$ (ligne pleine). $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$.

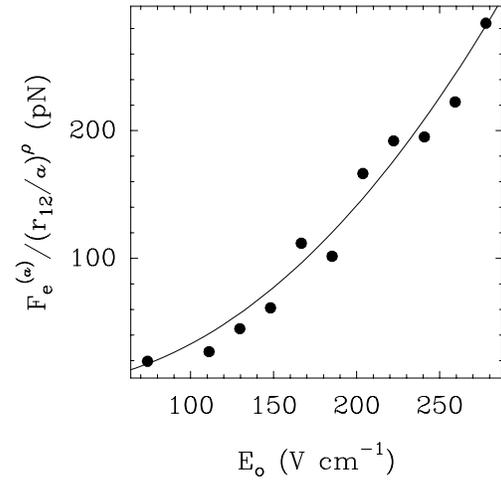


FIG. 3.8 – Dépendance de la force attractive en fonction de E_0 à la fréquence $\nu = 1 \text{ kHz}$. On peut encore ajuster une loi de puissance en $E_0^{2.1}$ sur les données expérimentales (ligne pleine). L'exposant ρ relatif à la dépendance en r_{12} est pris égal à -4.7 .

$\gamma = 2.1 \pm 0.1$ à nouveau compatible avec la forme attendue de l'interaction ($\propto E_0^2$).

Reste à tester de la même manière l'influence de la fréquence. Si l'on se réfère à l'expression simple de l'interaction dipôle-dipôle donnée précédemment, on s'attend à ce qu'il n'y ait pas de dépendance en fréquence. Toutefois l'expérience vient contredire le résultat escompté. La figure 3.9 met en évidence l'existence de deux régimes séparés par une fréquence limite que nous noterons ν_p : pour des fréquences supérieures à ν_p , l'intensité de la répulsion est indépendante de la fréquence, alors que pour les fréquences inférieures à ν_p , on observe une décroissance de cette répulsion avec la fréquence. La quantité A_ν est bien dépendante de la fréquence et l'on peut rendre compte correctement du régime décroissant ($\nu < \nu_p$) par une loi de puissance d'exposant -1.7 . Nous discutons plus loin cette dépendance inattendue en fréquence, mais nous pouvons donner une forme empirique acceptable de la force attractive $F_e^{(a)}$, suggérée par les observations précédentes :

$$F_e^{(a)} = A \left[1 + \left(\frac{\nu_p}{\nu} \right)^\delta \right] E_0^\gamma \left(\frac{r_{12}}{a} \right)^\rho \quad (3.5)$$

où A est une constante et ν_p la fréquence limite observée. Les exposants δ , γ et ρ sont estimés respectivement à 1.72, 2.1, et -4.7 . La fréquence ν_p qui sort de l'ajustement (fig. 3.9) est de 500 Hz et la constante A a pour valeur ajustée $1.62 \cdot 10^{-7} \text{ pN}$, qui est tout à

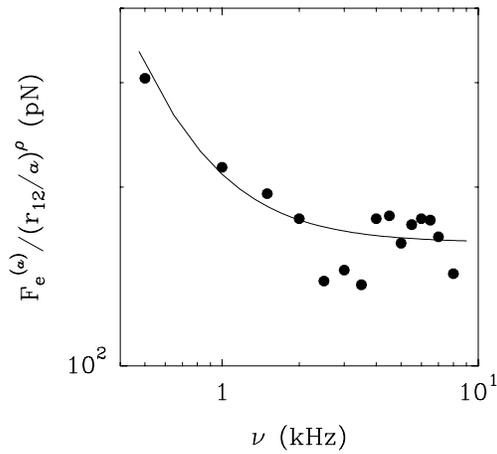


FIG. 3.9 – Dépendance de la force attractive en fonction de la fréquence ($\phi_0 = 5$ V). Aux hautes fréquences $\nu > \nu_p$ l'intensité de cette force est constante alors que l'on observe une remontée claire aux faibles fréquences $\nu < \nu_p$.

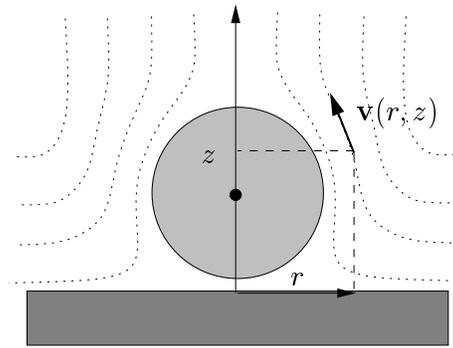


FIG. 3.10 – Champ hydrodynamique engendré par la présence d'une bille au voisinage d'une surface conductrice. Cette hypothèse repose sur les observations qualitatives (courants de recirculation) mentionnées au chapitre précédent. Elle est testée de manière exhaustive au chapitre 4

fait cohérent avec la formule $F_e^{(a)} \simeq 3\pi\epsilon_0\epsilon_e a^6 E_0^2 / r_{12}^4$ donnée au-dessus. Pour des billes de $5 \mu\text{m}$ de rayon, cette formule fournit une valeur du préfacteur de $1.66 \cdot 10^{-7}$ pN. Malgré les différences entre les exposants attendus et ceux mesurés, malgré aussi la dépendance inattendue en fréquence, on peut considérer comme acquise la nature électrostatique dipolaire de l'interaction. Nous pouvons cependant chercher un début d'explication à la dépendance fréquentielle observée sur la figure 3.9. L'existence d'une fréquence de coupure et l'ordre de grandeur de cette fréquence (la fréquence du circuit RC équivalent pour une longueur $a \sim 3 \mu\text{m}$ est de 600 Hz environ) peuvent suggérer l'intervention de phénomènes de migration/diffusion de charges dans l'électrolyte, au voisinage de la particule. On peut par exemple penser qu'en deçà d'une certaine fréquence, les doubles couches commencent à se polariser, de sorte que, dans la configuration attractive (dipôles alignés) et à un instant donné, la zone d'excès de contre-ions d'une particule et directement en vis-à-vis de la zone de défaut en contre-ions de l'autre particule (augmentant ainsi l'intensité de l'attraction dipolaire par interaction coulombienne « directe »). Cette idée, bien que vague, peut fournir un début d'interprétation à la remontée de l'intensité de l'attraction aux faibles fréquences. Elle demande néanmoins un certain nombre d'expériences « tests » que nous avons choisi de ne pas faire dans l'immédiat.

3.3 Comportement d'une paire de particules située au voisinage de la surface conductrice.

Il s'agit ici d'observations sur le comportement dynamique d'une paire de billes au voisinage de la surface conductrice du bas. Ces observations apportent des informations sur la nature de l'interaction attractive et sur sa dépendance en fonction des paramètres de champ ϕ_0 et ν . Dans la suite, nous considérons que la composante attractive intervenant dans l'agrégation est de nature hydrodynamique : une bille isolée génère près de la surface et par des processus que nous étudierons au chapitre 4, un flot hydrodynamique centripète axisymétrique $\mathbf{v}(r, z)$ dans lequel les autres particules sont drainées (fig. 3.10). Remarquons qu'il serait plus juste de raisonner sur l'écoulement généré par les deux particules puisque l'argument précédent brise la symétrie du système {particule, particule}. En superposant simplement les écoulements générés par chaque particule isolée (même si ces écoulements ne sont pas rigoureusement additifs), on parvient (fig. 3.11) à un écoulement « somme » qui tend à rapprocher les billes. En effet les vitesses hydrodynamiques se compensent (vectoriellement) entre les billes mais s'additionnent à « l'extérieur » de la paire.

Pour ce qui suit, nous utilisons à nouveau la cellule électrique classique décrite dans le paragraphe 2.1.1 du chapitre précédent. Dans un premier temps nous observons simplement le comportement de deux billes identiques, initialement situées à une distance r_{12}^0 l'une de l'autre, lorsque l'on passe brutalement du régime HF au régime BF. Nous regardons ensuite comment est modifié ce comportement lorsque le couple de billes est très dissymétrique en taille, et si ce comportement est toujours compatible avec les hypothèses formulées au chapitre précédent. En fait, le but est d'accéder à la vitesse relative des particules. Si l'on considère qu'une bille est drainée dans le flot hydrodynamique généré par l'autre, et qu'en outre cette bille « marque » correctement ce flot, cette vitesse est censée nous renseigner de manière assez directe sur la dépendance en fréquence et en amplitude du champ des vitesses hydrodynamiques $\mathbf{v}(r, z)$ (*cf.* fig. 3.10).

3.3.1 Dynamique de rapprochement pour un saut en fréquence HF \rightarrow BF pour un couple de billes identiques

Les manipulations sur une paire de billes identiques sont effectuées dans la cellule classique décrite au chapitre 2. On constate en fait que leur comportement est, du moins qualitativement, celui d'une assemblée de particules. Ainsi à voltage ϕ_0 fixé, les billes ont

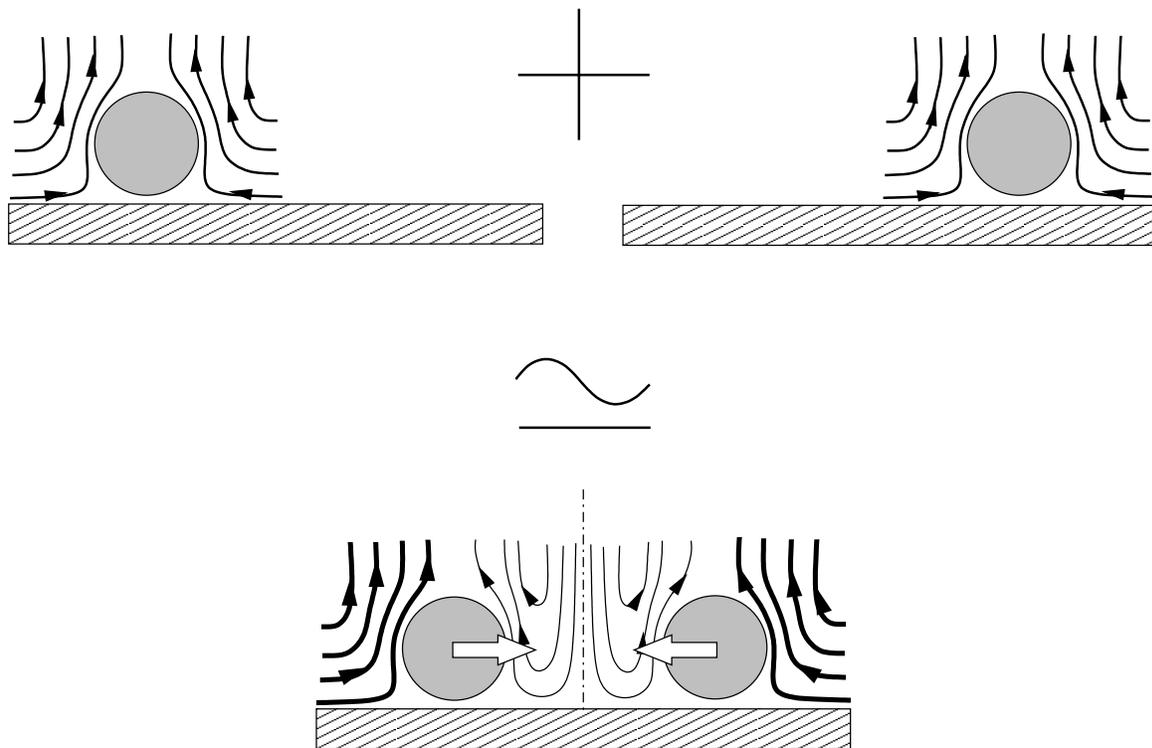


FIG. 3.11 – L'écoulement résultant de « l'addition » des deux écoulements induits par les billes isolées tend à les rapprocher l'une de l'autre puisque les vitesses hydrodynamiques se compensent dans la zone située entre les particules.

un comportement agrégatif en dessous d'une certaine fréquence limite que l'on notera $\nu_c^{(2)}$ (où l'exposant ⁽²⁾ signifie « mesurée pour deux billes »), qui dépend également fortement du rayon a des billes et qui est quasi-indépendante de ϕ_0 . Les deux protocoles expérimentaux, décrits dans les lignes qui suivent, mènent aux mêmes résultats.

- protocole (A) : les faisceaux laser n'interviennent pas. Les billes sont initialement distantes de r_{12}^0 et la fréquence est fixée à une valeur très supérieure à $\nu_c^{(2)}$, et l'on observe leur mouvement relatif après une diminution brutale de la fréquence $\nu > \nu_c^{(2)} \rightarrow \nu < \nu_c^{(2)}$ (fig. 3.12.a).
- protocole (B) : les billes, initialement séparées d'une distance r_{12}^0 sont maintenues dans leur piège respectif, et la fréquence ν est fixée une fois pour toute à une valeur inférieure à $\nu_c^{(2)}$. On observe alors leur comportement après extinction des faisceaux (fig. 3.12.b).

Dans les deux cas, on fait l'observation suivante : lorsque l'on bascule la fréquence (protocole (A)) ou que l'on éteint les faisceaux (protocole (B)), les billes se rapprochent l'une de l'autre

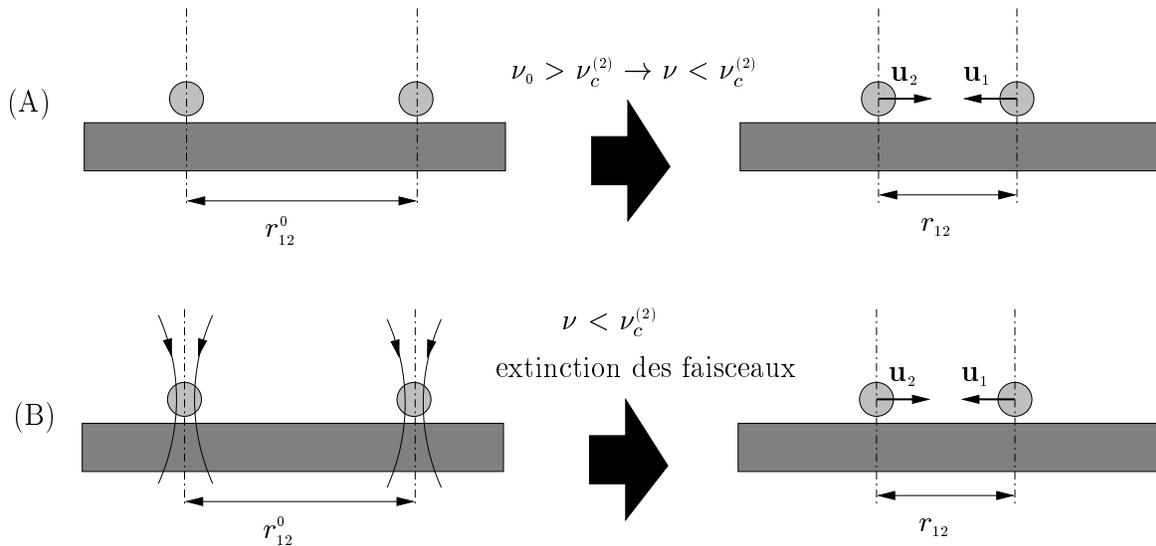


FIG. 3.12 – Schéma de principe des expériences de « laché ». Les deux protocoles (A) et (B) sont équivalents. (A) les faisceaux n'interviennent pas dans ce protocole. On bascule la fréquence depuis le régime HF ($\nu_0 > \nu_c^{(2)}$) vers le régime BF ($\nu < \nu_c^{(2)}$) dans lequel les billes s'attirent. (B) les billes sont initialement maintenues par les faisceaux « down » des pièges, ce qui, en quelque sorte les plaque à la surface. L'interaction attractive est déjà présente (ν est fixée à une valeur inférieure à $\nu_c^{(2)}$) et dès l'extinction des faisceaux, les billes se rapprochent.

à une vitesse relative $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1$ qui dépend *a priori* du temps t , de la distance r_{12} , de la différence de potentiel appliquée et de la fréquence ν choisie.

Dépendance en ν à ϕ_0 fixé : les expériences décrites dans ce paragraphe sont relatives à des billes de 2 et 3 μm de diamètre. Le choix de ces valeurs n'est pas un hasard : il est le résultat d'un compromis. Il fallait trouver des tailles de billes suffisamment grandes pour s'affranchir autant que possible du mouvement Brownien (des trajectoires trop bruitées nous auraient contraints à accroître de manière déraisonnable le nombre de lachés). En revanche des tailles de billes trop grandes auraient réduit la plage d'exploration de la partie attractive à un domaine de fréquence trop étroit. Par exemple, pour une paire de billes 10 μm de diamètre, les fréquences « agrégeantes » sont situées dans la plage $[0, \nu_c^{(2)} \sim 30 \text{ Hz}]$: la dynamique en fréquence est non seulement faible mais située dans un domaine « interdit » puisqu'à de telles fréquences la cellule se détériore rapidement. La figure 3.13.a représente la distance relative « moyennée » sur plusieurs lachés effectués à $\phi_0 = 5 \text{ V}$, pour différentes valeurs de la fréquence ν et pour des billes de 3 μm de diamètre. Précisons

avant tout la signification du terme « moyennée ». Il s'agit de faire la moyenne des distances relatives r_{12} lorsque l'origine des temps pour chaque laché est ramenée à l'instant de contact. Supposons qu'à une fréquence donnée (et pour une amplitude ϕ_0 fixée) nous ayons effectué n lachés et que pour chaque laché, l'origine des temps soit ramenée à l'instant de contact. Nous pouvons noter chaque laché de la manière suivante : $\{r_{12}^{(i)}, t\}$ où i note le numéro du laché ($1 \leq i \leq n \sim 5$ dans tous les cas) et où t est la date à laquelle les billes sont distantes de $r_{12}^{(i),t}$ ($t_{\min} < t < 0$ puisque l'origine des temps est prise à l'instant de contact). On note alors $\langle r_{12} \rangle$ (position moyennée à l'instant t sur n lachés), la quantité :

$$\langle r_{12} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{12}^{(i)} \quad (3.6)$$

On constate sur la figure 3.13.a que la distance relative moyennée varie de manière linéaire avec le temps. Cette constatation nous permet de tirer une vitesse relative $\langle u_{12} \rangle$ qui rend compte de la dynamique de rapprochement des billes en fonction de la fréquence à amplitude ϕ_0 fixée : il s'agit simplement de la pente moyenne des courbes de la figure 3.13.a. La figure 3.13.b représente la vitesse relative $\langle u_{12} \rangle$ pour deux tailles de billes différentes ($a = 1$ et $a = 1.5 \mu\text{m}$). Pour les deux tailles de billes, cette vitesse est une fonction décrois-

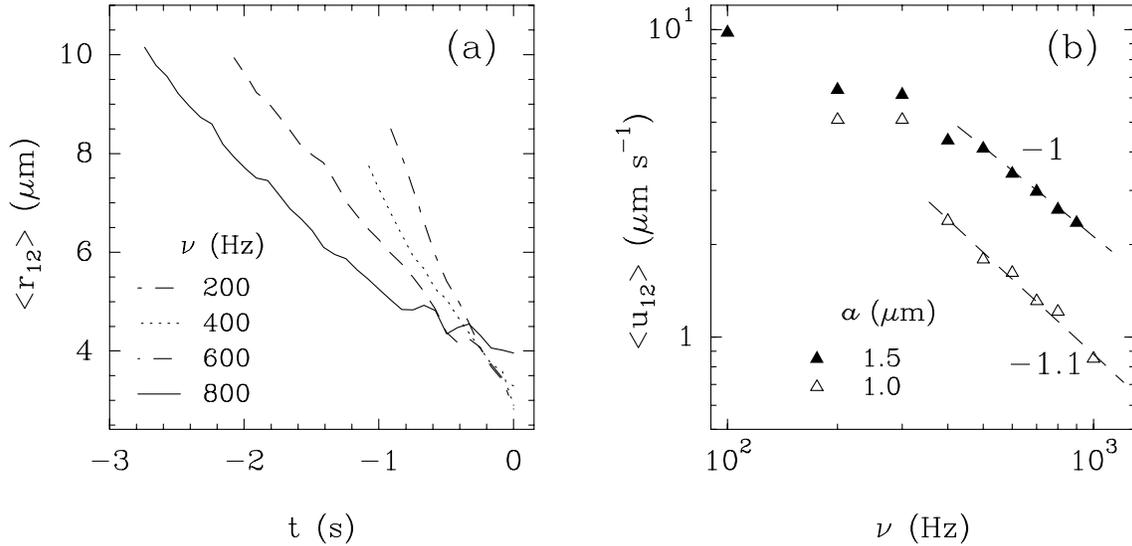


FIG. 3.13 – (a) Distance relative moyennée entre deux particules de $1.5 \mu\text{m}$ de rayon en fonction du temps, pour une amplitude de potentiel appliqué $\phi_0 = 5 \text{ V}$ et pour différentes fréquences de forçage. (b) vitesse relative en fonction de la fréquence ν de forçage, pour deux tailles de particules. Aux hautes fréquences, cette quantité décroît avec la fréquence, grossièrement en $1/\nu$ sur la gamme observée.

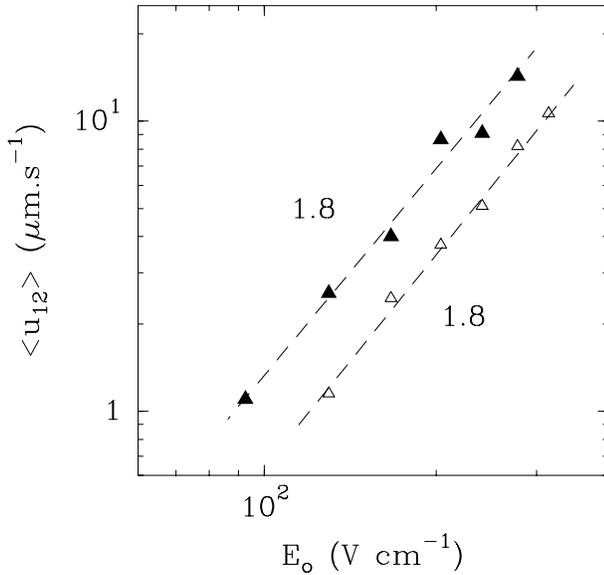


FIG. 3.14 – Vitesse relative de deux billes en fonction de l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p appliquée à la fréquence $\nu = 400$ Hz et pour deux tailles de billes différentes. (Δ) $a = 1.5 \mu\text{m}$, (\blacktriangle) $a = 1 \mu\text{m}$. Dans les deux cas, on peut ajuster sur les points expérimentaux, une loi de puissance en $\phi_0^{1.8}$.

sante de la fréquence. Alors qu'elle décroît faiblement aux basses fréquences ($\nu \ll \nu_c^{(2)}$), $\langle u_{12} \rangle$ décroît de manière plus nette aux fréquences qui sont de l'ordre de la fréquence de contact $\nu_c^{(2)}$. Pour les deux rayons, on peut ajuster sur les derniers points expérimentaux une loi de puissance en $1/\nu$. Compte tenu du fait que ces données s'étendent sur moins d'une décade, l'exposant précédent est seulement indicatif.

Dépendance en ϕ_0 à ν fixé : la figure 3.14 représente la vitesse relative moyennée $\langle u_{12} \rangle$ de deux billes de 1 et 1.5 μm de rayon, en fonction de l'amplitude de la d.d.p. appliquée à fréquence $\nu = 400$ Hz fixée. Cette vitesse est une fonction croissante de l'amplitude de la d.d.p. et l'on peut ajuster sur ces points expérimentaux une loi de puissance en $\phi_0^{1.8}$.

3.3.2 Commentaires et discussion sur les observations précédentes

On peut faire plusieurs commentaires quant aux résultats obtenus. Tout d'abord, concernant la linéarité des courbes de la figure 3.13.a. Cette linéarité est surprenante puisqu'elle correspond à une composante horizontale de la vitesse hydrodynamique indépendante de r dans un écoulement à symétrie cylindrique. Une simple hypothèse sur la topologie du champ hydrodynamique $\mathbf{v}(r, z)$ s'appuyant sur les courants de recirculation observés (*cf.* paragraphe 2.2.4 point b.), suggère une décroissance de l'intensité du flot à grande distance incompatible avec les observations. Sur la figure 3.15 est représentée la carte d'un champ des vitesses hydrodynamique plausible, où le centre du vortex (correspondant aux

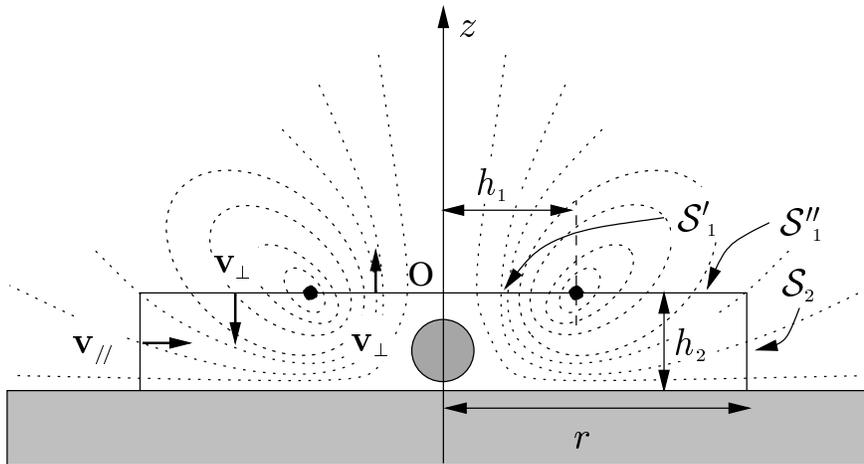


FIG. 3.15 – Schéma de la topologie d'un écoulement vraisemblable, incompatible avec une constance de la composante $\mathbf{v}_{//}$ de la vitesse du fluide. La nullité du flux à travers la surface \mathcal{S} implique une décroissance du champ des vitesses au moins en $1/r$. L'explication détaillée est donnée dans le texte.

courants de recirculation) est marqué par un point noir. Le raisonnement qualitatif qui suit n'est pas d'une rigueur absolue, mais nous permet de discuter le fait qu'un écoulement axisymétrique dont la composante radiale est indépendante de r est inattendu. La surface cylindrique \mathcal{S} se décompose en trois « sous-surfaces » : \mathcal{S}'_1 qui est le disque d'axe (Oz) et de rayon h_1 , \mathcal{S}''_1 qui est la couronne d'axe (Oz) de grand rayon r et de petit rayon h_1 et \mathcal{S}_2 qui est la surface latérale de hauteur h_2 . La conservation du flux à travers la surface \mathcal{S} s'écrit :

$$\int_{\mathcal{S}'_1} \mathbf{v}_{\perp} d\mathbf{s}'_1 + \int_{\mathcal{S}''_1} \mathbf{v}_{\perp} d\mathbf{s}''_1 + \int_{\mathcal{S}_2} \mathbf{v}_{//} d\mathbf{s}_2 = 0.$$

La première intégrale que nous noterons I'_1 est une constante positive lorsque r varie (la surface fermée est orientée vers l'extérieur). La somme des deux intégrales négatives de droites $I''_1 + I_2$ est donc égale à I'_1 en valeur absolue. Par conséquent, I_2 est elle même majorée par I'_1 en valeur absolue. En faisant l'approximation que $|I_2|$ est à peu près égale à $2\pi r h_2 \bar{v}_{//}(r)$ (où $\bar{v}_{//}(r)$ est la composante horizontale de la vitesse en r moyennée sur la hauteur h_2), on déduit l'inégalité suivante : $2\pi r h_2 \bar{v}_{//}(r) < I'_1$, et finalement :

$$\bar{v}_{//}(r) < \frac{1}{2\pi h_2} \frac{I'_1}{r}.$$

On s'attend donc à un champ des vitesses hydrodynamique décroissant au moins comme $1/r$ en fonction de la distance au centre de la bille. La linéarité des courbes présentées sur la figure 3.13.a peut alors être interprétée de plusieurs manières :

- (i) soit la vitesse relative u_{12} des billes ne rend pas compte du champ hydrodynamique sous-jacent $\mathbf{v}(r, z)$;
- (ii) soit le champ devient « décroissant » pour des distances r supérieures aux distances explorées ($r_{12} \lesssim 10 a$).

Nous apportons au chapitre 4 (paragraphe 4.1.4.d) une réponse partielle à cette question. Quant à la variation de $\langle u_{12} \rangle$ en fonction de la fréquence (fig. 3.13.b), elle peut être interprétée qualitativement, moyennant une hypothèse sur l'origine physique de l'écoulement hydrodynamique généré par une bille isolée. Supposons que les écoulements hydrodynamiques soient le résultat de processus électro-osmotiques à la surface du plan conducteur, on peut, en suivant l'idée de Yeh *al.* [65], imaginer une situation dans laquelle les particules diélectriques perturbent le champ électrique près de la surface conductrice, induisant au voisinage immédiat de la couche chargée de Debye une composante $\mathbf{E}_{//}$ parallèle à la surface, et par conséquent une vitesse de glissement électro-osmotique $\mathbf{v}_s = (\lambda_D/\eta)\sigma\mathbf{E}_{//}$, où σ est la charge surfacique de la couche de Debye (*cf.* paragraphe 1.4.2). Cette vitesse de glissement à la surface induit l'écoulement en volume que nous observons. De là, sachant qu'à haute fréquence les champs électriques ont tendance à saturer et que les couches de Debye n'ont plus le « temps » de se charger (*cf.* paragraphe 1.5.3), on peut qualitativement comprendre la décroissance du produit $\sigma\mathbf{E}_{//}$ de la fréquence. L'exposant -1 de la fonction puissance ajustée sur les derniers points de la figure 3.13.b ne peut être interprété simplement et sera discuté au paragraphe 4.1.4.

La figure 3.14 peut qualitativement être interprétée en invoquant le même argument quant à l'origine du flot hydrodynamique. En considérant que la charge σ de la couche de Debye et la composante $\mathbf{E}_{//}$ du champ électrique sont toutes deux proportionnelles à l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p. appliquée, on déduit de l'expression précédente de la vitesse de glissement que $v(r, z) \propto \phi_0^2$. Cet exposant est proche des exposants expérimentaux de l'ordre de 1.8 reportés sur la figure 3.14.

3.3.3 Dynamique de rapprochement pour un saut en fréquence HF \rightarrow BF pour un couple de billes de tailles très différentes

Dans ce qui suit, les rayons des deux billes observées sont radicalement différents : nous « lâchons » des billes de $1 \mu\text{m}$ de rayon à quelques dizaines de microns d'une bille de $5 \mu\text{m}$ de rayon (on rappelle que pour $a \sim 5 \mu\text{m}$, $\nu_c^{(2)} \sim 50 \text{ Hz}$). Dans ce cas, la terminologie « saut HF \rightarrow BF » n'a pas un sens très précis dans la mesure où la fréquence de contact pour un couple disymétrique n'est pas définie. Il s'agit en fait du même type d'expériences que précédemment (*cf.* protocole (A)), mais la fréquence est commutée depuis une valeur

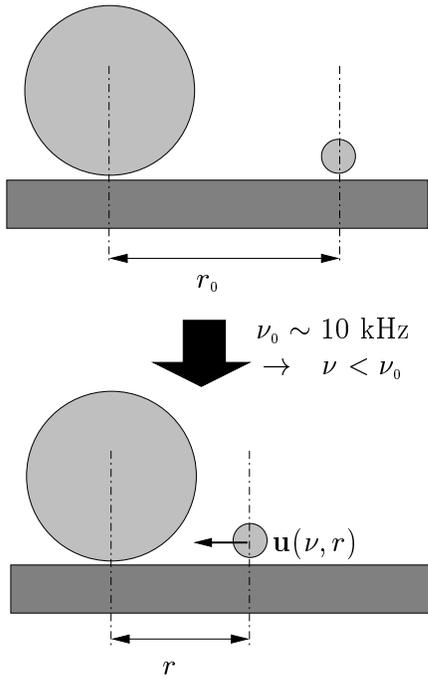


FIG. 3.16 – Protocole de marquage du flot centripète induit par une particule de $5 \mu\text{m}$. Le flot existe quelle que soit la fréquence et notamment pour des fréquences supérieures à la fréquence de contact $\nu_c^{(2)}$ des particules de $5 \mu\text{m}$.

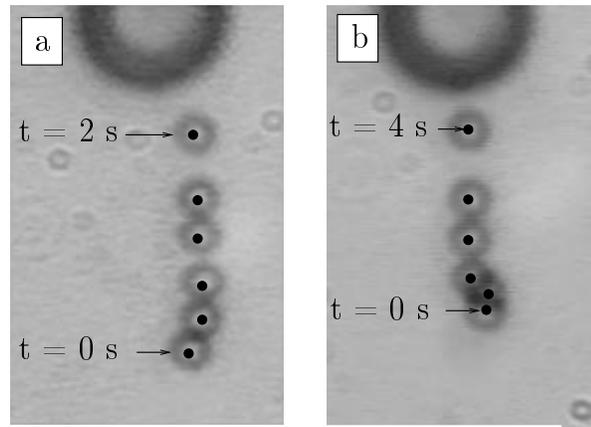


FIG. 3.17 – Visualisation du flot centripète généré au voisinage d'une particule de $5 \mu\text{m}$ de rayon sous champ électrique alternatif, pour $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$. L'écoulement est marqué par une particule plus petite ($a = 1 \mu\text{m}$). Sur chaque figure ((a) et (b)) sont superposées plusieurs images prises à intervalles Δt fixes. (a) $\nu = 150 \text{ Hz}$, $\Delta t = 0.4 \text{ s}$. (b) $\nu = 600 \text{ Hz}$, $\Delta t = 0.8 \text{ s}$.

élevée à laquelle les billes ne s'attirent pas ($\nu_0 \sim 10 \text{ kHz}$) vers une valeur plus faible ν pour laquelle on observe l'attraction (fig. 3.16). Les figures 3.17.a et 3.17.b montrent le résultat de la superposition de plusieurs images prises à intervalles réguliers (0.4 et 0.8 s) lors du rapprochement d'une petite et d'une grosse bille, pour deux fréquences différentes ($\nu = 150 \text{ Hz}$ et $\nu = 600 \text{ Hz}$) et un champ appliqué $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$. La grosse particule ne bouge pas de manière significative lors du rapprochement et l'on peut donc dans un premier temps considérer que seule la petite particule se déplace. On peut tout d'abord faire des remarques d'ordre général et donner quelques ordres de grandeurs quant aux vitesses observées. La vitesse de rapprochement de la petite particule que nous noterons $\mathbf{u}(\nu, r)$ (où r est la distance au centre de la grosse bille,) est une fonction décroissante de la fréquence ν et une fonction croissante de l'amplitude ϕ_0 de la d.d.p. appliquée. A une distance $r = 10 \mu\text{m}$ du centre de la grosse particule, et pour un champ appliqué $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$, les vitesses mesurées sont les suivantes : $u = 10.4 \mu\text{m s}^{-1}$ à 150 Hz , $u = 7.8 \mu\text{m s}^{-1}$ à 300 Hz , $u = 5.3 \mu\text{m s}^{-1}$ à 600 Hz , et $u = 2.1 \mu\text{m s}^{-1}$ à 1.2 kHz . Si l'on considère alors

que la petite particule constitue un traceur du flot généré par la grosse, nous obtenons une première preuve de la décroissance de l'intensité du flot en fonction de la fréquence ν . Notons par ailleurs que le même type d'expérience de traçage a été effectué avec des traceurs de bitume de $0.8 \mu\text{m}$ de diamètre, et que nous avons observé des rouleaux de recirculation qui confirment la nature hydrodynamique de l'interaction attractive.

Pour estimer l'intensité de la force d'attraction entre les billes **identiques** de rayon a en situation **stationnaire**, une image simple est de considérer qu'une particule est drainée dans le flot généré par la seconde (cet argument ne respecte pas la symétrie du problème, mais reste vrai en première approximation). La force centripète \mathbf{F}_h peut, en ordre de grandeur être évaluée grâce à la formule de Stokes $\mathbf{F}_h \sim 6\pi\eta a \mathbf{u}(\nu, r)$, où $\mathbf{u}(\nu, r)$ est la vitesse du fluide (c'est à dire de la bille considérée comme traceur) à la fréquence ν et pour une distance r de centre à centre. Les mesures de vitesse effectuées mènent aux estimations suivantes : pour $a = 5 \mu\text{m}$, $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$ et $r \sim 2a$, F_h a une intensité de 1 pN à $\nu = 150 \text{ Hz}$, 0.7 pN à $\nu = 300 \text{ Hz}$, 0.5 pN à $\nu = 600 \text{ Hz}$, et 0.1 pN à $\nu = 1.2 \text{ kHz}$. On constate immédiatement que ces valeurs sont du même ordre que les intensités mesurées en dynamométrie pour la composante électrique répulsive, et que par conséquent, le scénario d'équilibre formulé à la fin du chapitre précédent reste raisonnable. On peut finalement remarquer que l'attraction de la petite bille a lieu pour des fréquences qui sont bien au dessus de la fréquence de contact à deux particules $\nu_c^{(2)} \sim 50 \text{ Hz}$ pour des billes de $5 \mu\text{m}$. En fait, l'intensité de la répulsion ressentie par la petite bille dépendant de son rayon à la puissance 3 (dans une hypothèse de répulsion dipôle-dipôle), cette force est dans le cas dissymétrique $\{1 \mu\text{m}-5 \mu\text{m}\}$ plus faible de deux ordres de grandeurs que dans le cas symétrique. La répulsion est de ce fait négligeable comparée à la composante attractive de type Stokes. La remarque précédente justifie *a posteriori* l'emploi de petites billes comme marqueurs même si elles ne sont pas rigoureusement passives, et explique que le flot attractif induit par une bille de $5 \mu\text{m}$ puisse être observé par cette méthode bien au-dessus de la fréquence de contact $\nu_c^{(2)}(5 \mu\text{m})$ relative à une paire de grosses billes.

3.3.4 Dynamique d'éloignement dans un petit agrégat lors d'un saut en fréquence $\text{BF} \rightarrow \text{HF}$

Nous avons essayé, notamment pour savoir si la remontée de l'attraction dipôle-dipôle observée aux faibles fréquences (paragraphe 3.2.2, fig. 3.9) persistait dans la configuration répulsive, ou bien était simplement lié à la configuration attractive, d'effectuer des expériences de répulsion sur une paire de particules dans la configuration originale (près de la surface conductrice). Malheureusement nous n'avons pas réussi à effectuer de mesure

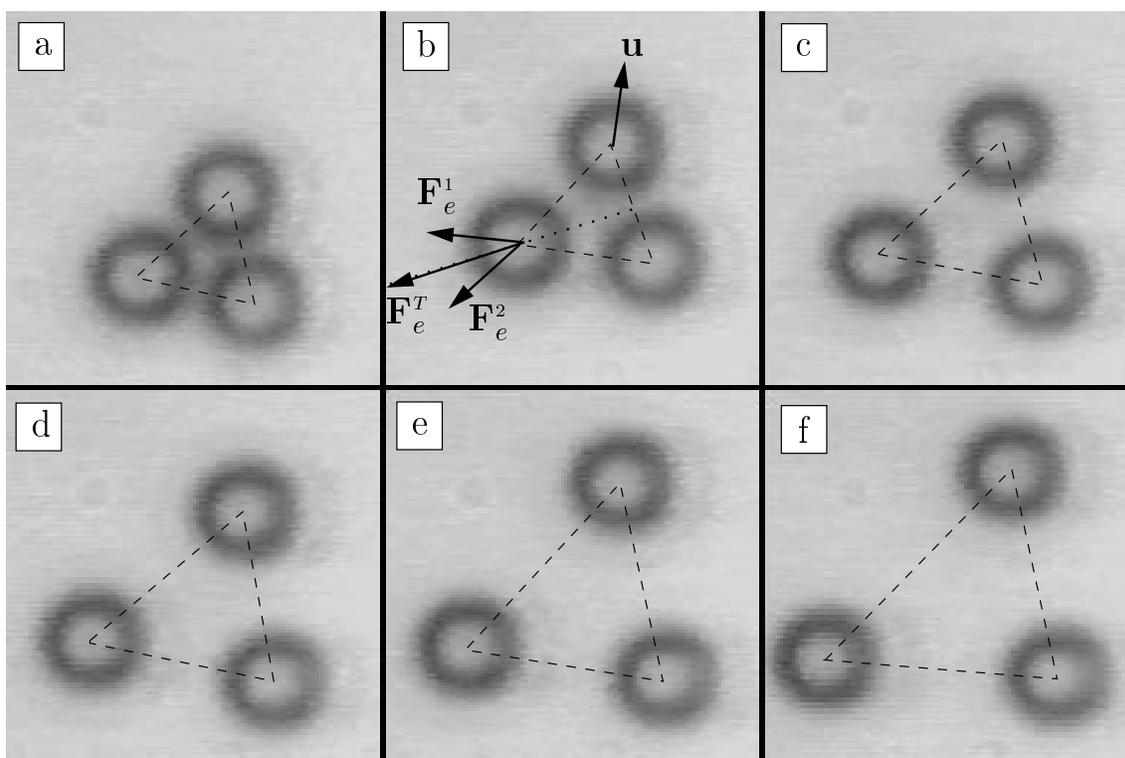


FIG. 3.18 – « Explosion » d'un petit agrégat de trois particules de $2.17 \mu\text{m}$ de rayon lors d'un changement brutal en fréquence depuis le domaine BF vers le domaine HF : $100 \text{ Hz} \rightarrow 2 \text{ kHz}$ ($E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$). Les images présentées sont séparées par des intervalles de temps $\Delta t = 1 \text{ s}$. En (f) les billes sont quasiment immobiles. On peut de cette série d'images, tirer un ordre de grandeur pour la force de répulsion. Si l'on fait l'hypothèse qu'une bille est soumise à une force totale $\mathbf{F}_e^T = \mathbf{F}_e^1 + \mathbf{F}_e^2$ de la part des deux autres (b), et que l'on équilibre cette force avec la force de Stokes, on obtient pour la répulsion dipôle-dipôle, un ordre de grandeur de 0.01 pN (pour ce cas précis).

vraiment exploitable sur un couple de particules. Cependant nous avons pu, en observant « l'explosion » d'un petit agrégat constitué de trois particules, confirmer l'ordre de grandeur des interactions répulsives dipôle-dipôle. La figure 3.18 représente les positions relatives de trois particules de rayon $a = 2.17 \mu\text{m}$, initialement en contact, après passage brutal du domaine BF au domaine HF, ($E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$). Ces images nous permettent d'estimer à nouveau l'ordre de grandeur de la force répulsive. La vitesse \mathbf{u} de chaque particule est de l'ordre du demi-micron par seconde. En équilibrant la répulsion électrostatique avec la force de frottement visqueux, on obtient un ordre de grandeur pour F_e : $F_e \sim \sqrt{12\pi\eta a} u$,

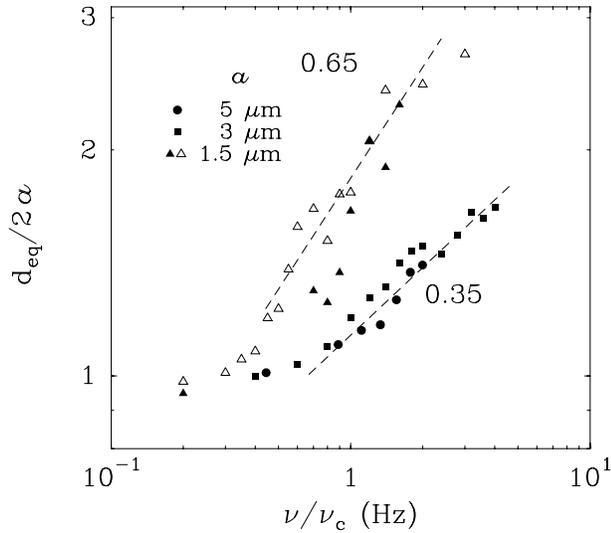


FIG. 3.19 – Distance d'équilibre entre deux particule en fonction de la fréquence adimensionnée par la fréquence de contact collective ν_c , pour trois rayons de particules. $E_0 = 185 \text{ V cm}^{-1}$. $\nu_c = 1250 \text{ Hz}$ pour $a = 1.5 \mu\text{m}$, $\nu_c = 250 \text{ Hz}$ pour $a = 3 \mu\text{m}$, $\nu_c = 90 \text{ Hz}$ pour $a = 5 \mu\text{m}$. Nous présentons au chapitre 5 une manière plus pertinente d'adimensionner ces deux grandeurs.

ce qui conduit à une valeur de l'ordre de 0.01 pN à des distances relatives de quelques microns. On peut pour finir, vérifier si cette valeur numérique est cohérente avec les valeurs de l'ordre du picoNewton données par les expériences en volume. Le rayon des billes est de $2.17 \mu\text{m}$: elle sont 2.3 fois plus petites que les billes utilisées pour les expériences d'attraction en volume. La répulsion électrostatique étant censée varier en a^6 , on doit trouver environ deux ordres de grandeurs de différence entre les forces mesurées, ce qui est le cas.

3.3.5 Situation stationnaire autour de la fréquence de contact

Toujours afin de tester les hypothèses formulées au chapitre précédent, nous avons étudié le comportement stationnaire d'une paire de particules de rayon a , dans un domaine de fréquence proche de $\nu_c^{(2)}(a)$. Les expériences ont été effectuées dans une cellule standard à très faible concentration en billes. Les pièges optiques ont été utilisés pour amener deux billes dans le champ du microscope, près de la plaque inférieure. Comme dans le cas d'un assemblée de particules, nous observons que la distance entre les deux billes peut être « pilotée » en fréquence de manière réversible. Cette distance est bien une distance d'équilibre puisque elle est stable vis-à-vis de petites perturbations exercées grâce au laser Argon. Les résultats obtenus pour plusieurs tailles de particules ($a = 1.5, 3$ et $5 \mu\text{m}$) et un champ appliqué de 185 V cm^{-1} sont présentés sur la figure 3.19. La distance d'équilibre d_{eq} est une fonction croissante de la fréquence ν et les pentes moyennes des données expérimentales portées sur la figure 3.19 sont comprises entre 0.35 et 0.65 ; ces valeurs doivent à nouveau être considérées avec prudence, compte tenu de la taille du domaine de fréquences

exploré. D'autre part, la distance d'équilibre d_{eq} ne varie pas de manière significative avec le champ appliqué E_0 , ce qui suggère que les composantes attractives et répulsives doivent avoir la même dépendance en champ *i.e.* $\propto E_0^2$. On peut enfin interpréter la différence des fréquences de contact ν_c et $\nu_c^{(2)}$. La distance d_{eq} étant le résultat de l'équilibre mécanique entre deux forces, elle dépend, si les portées spatiales des deux composantes sont différentes, du nombre de voisins mis en jeu. En d'autres termes, si l'attraction a une portée spatiale plus grande que la répulsion, la première sera intégrée sur un plus grand nombre de voisins que la seconde et la distance moyenne sera une fonction décroissante du nombre de billes dans l'agrégat. Nous revenons en détail sur cet argument à la fin du chapitre 5.

3.4 Conclusion du chapitre 3

A partir des résultats des différentes expériences probatoires présentées dans ce chapitre, nous avons confirmé que le phénomène d'agrégation résultait de la compétition entre deux composantes l'une attractive et dominante à basse fréquence, l'autre répulsive et dominante à haute fréquence ; et que cette compétition avait pour conséquence directe l'existence d'une distance d'équilibre pilotable en fréquence et observable aussi bien pour une assemblée que pour un couple isolé de particules. La nature de chacune des deux forces a été documentée de manière probante : la répulsion est de nature électrtique dipôle induit-dipôle induit alors que l'attraction est liée à la génération de flots hydrodynamiques rectifiés.

Les ordres de grandeur de l'intensité des composantes répulsive (cf. paragraphe 3.2.2) et attractive (cf. paragraphe 3.3.3) montrent que si cette dernière peut, aux faibles fréquences, équilibrer la répulsion électrostatique, elle est rapidement dominée dès qu'on augmente la fréquence. Cette image est cohérente non seulement avec l'évolution de $d_{\text{eq}}(\nu)$ avec la fréquence, mais aussi avec l'explosion des agrégats observée sur une assemblée de particules lors d'une augmentation brutale de la fréquence. D'autre part l'indépendance de la distance d'équilibre par rapport au champ électrique appliqué semble confirmer que les deux composante ont la même dépendance en ϕ_0 (i.e. ϕ_0^2). Nous avons enfin, à partir des travaux de Yeh et al. évoqué une ébauche d'interprétation quant à l'origine du flot hydrodynamique généré au voisinage des billes. Cette interprétation est mise à l'épreuve de manière plus exhaustive dans le chapitre qui suit.

Chapitre 4

Origine du flot hydrodynamique attractif : modélisations possibles et expériences probatoires

Le but de ce chapitre est de donner un support théorique et expérimental à l'hypothèse formulée au paragraphe 3.3.2 concernant l'origine du flot hydrodynamique centripète généré par une bille isolée : l'interprétation proposée invoque le pompage électro-osmotique rectifié du fluide à la surface conductrice, induit par la distorsion des lignes de champ électrique au voisinage de la bille diélectrique. Notons que ce mécanisme déjà évoqué dans l'article de Yeh *et al.* publié dans *Nature* en 1997 [65].

Plusieurs autres mécanismes de natures différentes ont été proposés pour expliquer la génération d'un écoulement hydrodynamique sous champ pulsé (ou statique) par un objet diélectrique situé au voisinage d'une électrode. Sans vraiment rentrer dans les détails, donnons les idées principales qui sous-tendent deux d'entre eux. Trau *et al.* dans l'article publié dans *Langmuir* en 1997 [60] invoquent l'apparition d'une zone de charge en volume (due à l'injection de charges aux électrodes). Si, par exemple, l'homogénéité de cette zone est perturbée par la présence de billes (et donc de champs électriques transverses), l'équilibre hydrostatique est perturbé et il s'en suit l'apparition d'écoulements hydrodynamiques en volume. Le mécanisme proposé par Solomentsev *et al.* dans l'article publié dans *Langmuir* en 1997 [55] est de nature « électrophorétique ». L'écoulement hydrodynamique observé est, selon lui, le résultat du drainage de la couche de contre-ions située au voisinage de la particule par le champ électrique normal aux électrodes. La couche chargée située au voisinage de l'électrode n'intervient pas. Les calculs présentés sont effectués en champ électrique constant et la vitesse calculée est directement proportionnelle au champ appliqué E_0

(alors que les deux mécanismes cités précédemment donnent une vitesse proportionnelle à E_0^2). Ce mécanisme ne suffit donc pas, à première vue à expliquer une composante rectifiée de la vitesse sous champ alternatif. Nous verrons dans la partie 4.2, que moyennant quelques ajustements, le mécanisme proposé par Solomentsev *et al.* peut cependant mener à une composante rectifiée de la vitesse hydrodynamique sous champ alternatif, vitesse que nous comparerons à celle prédite sur la base d'un drainage électro-hydrodynamique par la surface de l'électrode.

Nous présentons dans une première partie (4.1), les développements théoriques relatifs à un mécanisme de drainage proche de celui proposé par Yeh *et al.* [65]. et les expériences « tests » qui s'y rapportent. A la lumière de ce que nous déduisons de la confrontation théorie/expérience, nous revenons sur certains points expérimentaux présentés dans les chapitres précédents et dont l'interprétation restait en suspens. Dans une deuxième partie (4.2), nous exposons succinctement l'ébauche d'un autre scénario de pompage (électromécanique) inspiré des mécanismes proposés par Solomentsev *et al.* [55], auquel a rapidement été préféré le premier schéma d'interprétation. L'intérêt de cette partie réside également dans son contenu expérimental : pour effectuer les expériences permettant de tester la validité (ou l'invalidité) du schéma proposé, nous avons mis en place un dispositif de RICM (Reflection Interference contrast Microscopy) qui présente un intérêt en soi, puisqu'il vient s'ajouter à l'arsenal préexistant de machines de forces précises au nanomètre. Ce dispositif est présenté dans l'annexe C (que l'on consultera également pour les références sur le sujet).

4.1 Modèle de drainage électro-osmotique à une surface conductrice

Dans un premier paragraphe (4.1.1), nous suggérons de manière naïve de quelle manière des processus de pompage électro-osmotique peuvent avoir lieu au voisinage d'une bille diélectrique située près d'un plan conducteur. Dans le paragraphe suivant (4.1.2), nous détaillons le cas de la géométrie bidimensionnelle pour laquelle nous présentons les hypothèses simplificatrices utilisées, puis nous exposons le « corps » du calcul analytique et l'évaluation numérique des expressions intégrales finales (ce paragraphe ainsi que les expériences présentées ensuite au paragraphe 4.1.4 font l'objet d'une publication indépendante [39]). Le paragraphe suivant est un résumé du calcul exposé en 4.1.2 et le lecteur qui ne s'intéresse pas au calcul pourra s'y reporter directement. Le quatrième paragraphe (4.1.4) est consacré à la vérification expérimentale des résultats théoriques. Dans le paragraphe

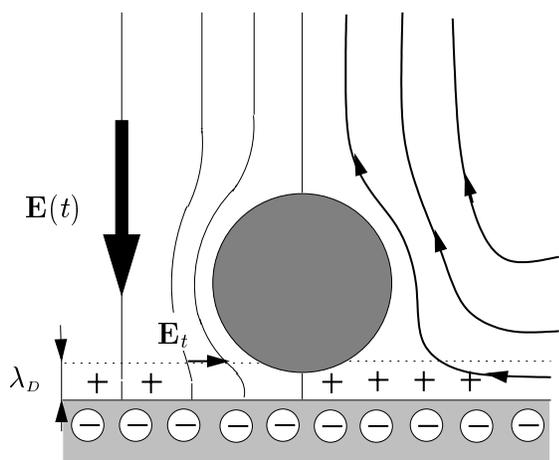


FIG. 4.1 – Situation dans laquelle une sphère diélectrique de constante diélectrique ε_l (très inférieure à la constante diélectrique ε de l'électrolyte) dévie les lignes de champs près d'une surface conductrice. La composante tangentielle de champ \mathbf{E}_t ainsi créée au voisinage de la couche chargée de Debye induit l'existence d'une vitesse de glissement et par suite un écoulement dans le volume de l'électrolyte.

4.1.2 est présentée une généralisation du calcul à une géométrie tridimensionnelle (3D) à symétrie cylindrique plus proche du cas expérimental {sphère,plan}. Dans l'encadré situé à la fin de ce paragraphe, nous revenons, à la lumière des calculs effectués et des résultats expérimentaux présentés en 4.1.4 au cas {sphère diélectrique,plan conducteur}.

4.1.1 Cas d'une sphère diélectrique près d'une électrode plane : images simples et insuffisances

Il s'agit ici d'exposer les processus physiques qui peuvent mener à un pompage hydrodynamique à la surface conductrice. Considérons une sphère diélectrique située près d'une surface conductrice (fig. 4.1), à un instant où le champ électrique est dirigé vers le bas. La surface conductrice est donc chargée négativement et la couche de Debye contient une charge surfacique positive σ inférieure en valeur absolue à celle du conducteur (sans quoi le champ en volume serait complètement écranté). La présence de la bille perturbe les lignes de champ, de sorte qu'il apparaît un composante tangentielle du champ électrique au voisinage de la bille, et en particulier près de la surface conductrice. Cette composante tangentielle \mathbf{E}_t draine le fluide chargé de la couche de Debye ; la vitesse de glissement électro-osmotique correspondante s'écrit, dans le modèle le plus simple (petits potentiels) [4] :

$$\mathbf{v}_s = \frac{\lambda_D}{\eta} \sigma \mathbf{E}_t. \quad (4.1)$$

Cette vitesse de glissement induit alors un écoulement en volume, qui près de la surface se fait **vers** la particule. Ce raisonnement est valable lorsque l'on inverse le sens du champ électrique, puisque la charge dans la couche change également de signe : le sens de écoulement reste le même. En moyenne sur une alternance, l'écoulement rectifié est centripète. Le raisonnement précédent passe cependant sous silence un problème important : puisque la vitesse de glissement électro-osmotique est le produit de la charge électrique par le champ tangent, son intensité dépend du déphasage entre ces deux grandeurs. En particulier, si σ et \mathbf{E}_t sont en quadrature, la composante rectifiée de la vitesse de glissement électro-osmotique s'annule. Dans le calcul linéaire exposé au paragraphe 1.5.3.b, le champ électrique en volume et la charge de Debye sont en quadrature (équations (1.77) et (1.78)), ce qui signifie que si la composante tangentielle « perturbée » n'est pas déphasée par rapport au champ non perturbé, le raisonnement précédent n'est pas pertinent. Ce point délicat est éclairci dans les paragraphes qui suivent. D'autre part, la figure 4.1 suggère $E_t \sim (\lambda_D/a)E_0$, ce qui mène, en considérant que σ est de l'ordre de $\varepsilon\varepsilon_0 E_0$, à :

$$\mathbf{v}_s \sim \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \lambda_D^2}{\eta a} E_0^2. \quad (4.2)$$

On obtient, pour $\varepsilon \sim 80$, $\eta \sim 0.001$ Pa s, $\lambda_D \sim 100$ nm, $a \sim 1$ μm et $E_0 \sim 200$ V cm⁻¹, une valeur de la vitesse de l'ordre du micron par seconde. Nous verrons que ce résultat est incorrect à la fin de la partie 4.1.4, bien que l'ordre de grandeur obtenu ne paraisse pas aberrant, compte tenu des vitesses observées lors de l'agrégation des billes. Notons que pour des billes de 5 μm de rayon, l'ordre de grandeur de la vitesse de glissement donné par la formule 4.2 est de 0.2 $\mu\text{m s}^{-1}$. Cette dernière valeur est faible comparée aux ordres de grandeur des vitesses données au paragraphe 3.3.3 *i.e.* 10 $\mu\text{m s}^{-1}$. Enfin, le raisonnement précédent suppose un potentiel de surface « spontané » (*i.e.* sans champ électrique) nul, ce qui est également incorrect. Ce point sera discuté au paragraphe 4.1.2.g

4.1.2 Problème 2D d'une perturbation diélectrique sur une surface conductrice

Pour simplifier la géométrie, nous considérons ici que le défaut isolant (dans le cas étudié au chapitre 2, les billes) est une bande plane située à même la surface et non une sphère. Ainsi, nous nous plaçons dans une géométrie plus simple, ce qui nous permettra d'effectuer des calculs en conservant les ingrédients de base du mécanisme décrit au paragraphe précédent. En plus de son intérêt pour le thème principal de cette thèse, le problème que nous nous proposons de traiter concerne directement le domaine de la « microfluidique » qui

comprend entre autres le design et le contrôle des écoulements hydrodynamiques à l'échelle micrométrique [50, 57, 63]. Comme dans de nombreux travaux [3, 22, 24], les premiers résultats sont établis dans une géométrie simple 2D.

Le calcul présenté ici (paragraphe 4.1.2) est long et fastidieux. Les résultats principaux sont résumés dans un encadré (paragraphe 4.1.3) intitulé « Conclusion du calcul exposé au paragraphe 4.1.2 » .

a. Géométrie du problème et hypothèses simplificatrices

La géométrie du problème est décrite sur la figure 4.2. C'est globalement la géométrie de la cellule expérimentale standard (sans colloïdes) à ceci près qu'un défaut diélectrique est localisé sur la plaque du bas. Le système est considéré comme invariant dans la direction y , de sorte que la perturbation diélectrique a l'allure d'une bande. Cette géométrie est loin de la géométrie {sphère,plan} correspondant à la situation expérimentale originale. Elle permet cependant de déduire un certain nombre de choses concernant les temps et les longueurs caractéristiques qui interviennent dans le problème de l'écoulement généré par une bille. L'espace entre les plaques est rempli par une solution électrolytique [1 :1] de constante diélectrique ε . Le potentiel extérieur appliqué est de la forme : $\phi_{\pm}^e = \pm(\phi_0/2) \cos(\omega t)$, où les indices « + » et « - » désignent les grandeurs relatives à la plaque du haut et à la plaque du bas respectivement.

La théorie de Debye-Huckel assure qu'à l'équilibre, les zones de densité de charge non nulle sont concentrées près des électrodes dans une couche d'épaisseur λ_D (à une concentration $C_0 = 5.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $\lambda_D = 46 \text{ nm}$). Bien que la situation considérée soit une situation « hors équilibre », nous supposons que l'électrolyte n'est pas chargé au delà de la couche de Debye, pourvu que la pulsation du forçage ω soit plus petite que le temps de diffusion typique des ions sur la longueur de Debye D/λ_D^2 (où D note encore le coefficient de diffusion commun des deux espèces ioniques). En d'autres termes, dans cette gamme de pulsations, l'électro-neutralité est assurée dans tout le volume de l'électrolyte, excepté dans une couche d'épaisseur λ_D située près des surfaces conductrices. Par conséquent, le potentiel électrique vérifie l'équation de Laplace dans tout le volume extérieur à la couche de Debye :

$$\Delta\phi = 0. \quad (4.3)$$

Une conséquence directe de l'électroneutralité dans le volume du fluide est que la densité de courant $\mathbf{j}(x, z, t)$ satisfait la loi d'Ohm hors de la couche de Debye puisque le terme de diffusion dans le courant de charge disparaît :

$$\mathbf{j} = -\gamma\nabla\phi, \quad (4.4)$$

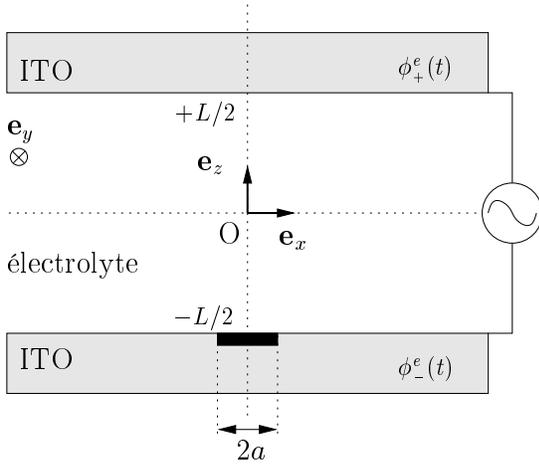


FIG. 4.2 – Géométrie du problème : un défaut diélectrique de dimension latérale $2a$ est localisé sur la plaque du bas dans le but de générer un écoulement électrohydrodynamique dans le volume du fluide.

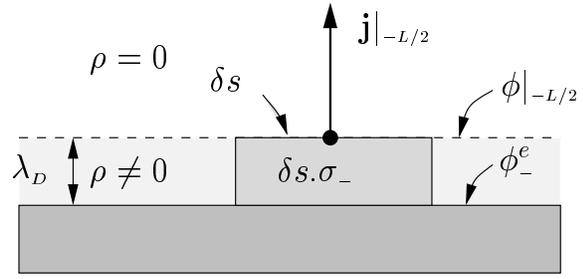


FIG. 4.3 – « Zoom » sur la situation près de la surface du bas. \mathbf{j} et ϕ sont respectivement le courant de charge et le potentiel électrique juste à l'extérieur de la couche de Debye. Sur la figure la charge contenue dans la couche de Debye décroît, compte tenu du sens de \mathbf{j} .

où $\gamma = D\varepsilon_0\varepsilon/\lambda_D^2$ est la conductivité de l'électrolyte. Regardons précisément ce qu'il se passe dans le voisinage immédiat de la couche de Debye afin d'établir les conditions aux limites sur le courant \mathbf{j} et le potentiel électrique ϕ . Nous ne nous intéressons qu'au cas $\lambda_D \ll L$. Ainsi, puisque la longueur de Debye est négligée devant l'épaisseur de la cellule, les couches de Debye pourront être vues comme des densités surfaciques de charge $\sigma_+(x, t)$ et $\sigma_-(x, t)$ reliées au potentiel électrique par une relation de type « capacitif ». La couche de Debye pourra en effet être vue comme une capacité de surface $\varepsilon_0\varepsilon/\lambda_D$. Prendre en compte une capacité de surface supplémentaire due par exemple aux espèces adsorbées ou à la présence d'un oxyde revient à ajouter « en série » une capacité de surface $\varepsilon_0\varepsilon_c/\lambda_c$, où λ_c est l'épaisseur de la couche en question et ε_c sa constante diélectrique. De là, nous déduisons le premier couple de conditions aux limites :

$$\begin{cases} \phi|_{+L/2} - \phi_+^e = \frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}(1 + \alpha_0)\sigma_+, \\ \phi|_{-L/2} - \phi_-^e = \frac{\lambda_D}{\varepsilon_0\varepsilon}[1 + \alpha(x)]\sigma_-, \end{cases} \quad (4.5)$$

où $\alpha_0 = \lambda_c\varepsilon/\lambda_D\varepsilon_c$ et $\alpha(x)$ dont la forme explicite qui sera donnée plus loin inclut les effets de la perturbation diélectrique. Notons que nous ne tiendrons pas compte dans ce calcul de la capacité différentielle introduite au paragraphe 2.1.1. Nous réintroduisons cette correction « à la main » dans la partie expérimentale 4.1.4. Pour une électrode nue $\alpha(x)$ se

réduit à α_0 . Le second couple de conditions aux limites est donné par la conservation de la charge électrique aux surfaces :

$$\begin{cases} \partial_t \sigma_+ = \mathbf{j}|_{+L/2} \cdot \mathbf{e}_z, \\ \partial_t \sigma_- = -\mathbf{j}|_{-L/2} \cdot \mathbf{e}_z, \end{cases} \quad (4.6)$$

où \mathbf{j} est le flux de charge juste en dehors de la couche de Debye. Cette expression suppose qu'il n'y a pas injection de charges aux électrodes. D'autre part le flux latéral de charge n'apparaît pas dans ces expressions puisque dans la limite $\lambda_D/L \rightarrow 0$, il devient négligeable. En utilisant la loi d'Ohm dans le couple précédent de conditions aux limites, on obtient :

$$\begin{cases} \partial_t \sigma_+ = -\gamma \partial_z \phi|_{+L/2} \\ \partial_t \sigma_- = \gamma \partial_z \phi|_{-L/2} \end{cases} \quad (4.7)$$

La situation près de la surface du bas est représentée sur la figure 4.3. L'équation de Laplace (4.3) et les conditions aux limites (4.5) et (4.7) forment un système complet suffisant pour déterminer $\phi(x, z, t)$ et les charges surfaciques σ_+ et σ_- à tout instant. Aussitôt que le potentiel et les charges surfaciques sont connus, un calcul classique permet de déterminer la vitesse de glissement aux surfaces ($z = \pm L/2$). Par exemple, sur la surface du bas la vitesse de glissement électro-osmotique s'exprime de la manière suivante :

$$\mathbf{v}_s = -\frac{\lambda_D}{\eta} \partial_x \phi|_{-L/2} \sigma_- \mathbf{e}_x, \quad (4.8)$$

où η est la viscosité de l'eau (à l'avenir, les indices $_{-L/2}$ seront sous-entendus dans les formules faisant intervenir la vitesse de glissement). En fait, nous nous intéressons à la composante rectifiée de la vitesse de glissement plutôt qu'aux termes dépendant du temps. Par conséquent nous utiliserons l'expression :

$$\langle v_s(x) \rangle_t = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_D}{\eta} \mathcal{R}e \{ \sigma_- \partial_x \phi^* \}, \quad (4.9)$$

où l'étoile $*$ note le complexe conjugué. Il est utile de noter que, compte tenu de l'hypothèse $\lambda_D \ll L$, les effets électro-hydrodynamiques sont entièrement contenus dans les conditions aux limites. Finalement nous pouvons déduire le champ des vitesses incompressible ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$), en résolvant l'équation de Stokes :

$$\rho \partial_t \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (4.10)$$

complétée par la condition aux limites sur la vitesse du fluide donnée par la composante rectifiée de la vitesse de glissement $\langle v_s(x) \rangle_t$ (équation (4.9)).

La condition aux limites réelle (4.8) sur le champ des vitesses, fait intervenir une composante rectifiée de $\mathbf{v}(x, z, t)$, mais également une composante oscillante à 2ω . La quantité de mouvement relative à cette composante à 2ω diffuse sur une longueur $\sqrt{\eta/2\rho\omega}$ qui est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ à la fréquence $\omega = 200 \text{ Hz}$. Même si, aux faibles fréquences, le flot induit en volume par la composante à 2ω s'étend sur une longueur de l'ordre de a ($a = 7.5 \mu\text{m}$, *cf.* partie expérimentale, paragraphe 4.1.4), il ne sera pas pris en ligne de compte puisque l'on s'intéresse aux effets moyennés sur le temps. Pour résumer ce qui précède, nous devons en premier lieu déterminer le potentiel dans tout l'espace et la charge surfacique aux électrodes afin de calculer $\langle v_s(x) \rangle_t$ grâce à l'équation (4.9). La vitesse de glissement rectifiée ainsi calculée constitue la condition aux limites qui induit l'écoulement du fluide en volume que nous calculerons en résolvant l'équation (4.10).

b. Traitement perturbatif

On modélisera la perturbation diélectrique en considérant qu'elle correspond à un changement de la capacité de surface si bien que α_0 (électrode nue) devient une fonction de x que nous noterons $\alpha(x)$. On écrira $\alpha(x) = \alpha_0 + \beta F(x/a)$ sur la plaque du bas tandis que $\alpha(x) = \alpha_0$ sur la plaque du haut. $F(x/a)$ est caractéristique de la forme de la perturbation. Cela mène à un léger changement dans la seconde équation du système (4.5) qui devient :

$$\phi|_{-L/2} - \phi_-^e = \frac{\lambda_D}{\varepsilon_0 \varepsilon} [1 + \alpha_0 + \beta F(x/a)] \sigma_- . \quad (4.11)$$

La première équation du système (4.5) reste inchangée. En fait β peut être vu comme le rapport entre la capacité de surface « perturbative » $\varepsilon_0 \varepsilon_p / \lambda_p$ (où ε_p et λ_p sont respectivement la constante diélectrique et l'épaisseur de la perturbation) et la capacité de Debye $\varepsilon_0 \varepsilon / \lambda_D$. La première étape consiste à calculer le potentiel électrique en volume et les densités surfaciques de charges sur chaque électrode. Puisque β est supposé très petit devant 1, nous pouvons chercher ϕ , σ_+ et σ_- sous forme de développement en série de β :

$$\begin{cases} \phi = \phi^{(0)} + \beta \phi^{(1)} + \beta^2 \phi^{(2)} \dots \\ \sigma_+ = \sigma_+^{(0)} + \beta \sigma_+^{(1)} + \beta^2 \sigma_+^{(2)} \dots \\ \sigma_- = \sigma_-^{(0)} + \beta \sigma_-^{(1)} + \beta^2 \sigma_-^{(2)} \dots \end{cases} \quad (4.12)$$

Par conséquent, la vitesse de glissement peut également être écrite :

$$\langle v_s \rangle_t = \langle v_s^{(0)} \rangle_t + \beta \langle v_s^{(1)} \rangle_t + \dots, \quad (4.13)$$

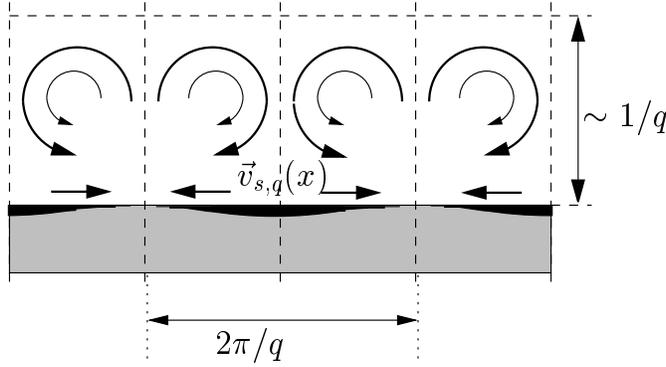


FIG. 4.4 – Représentation schématique du flot électrohydrodynamique rectifié induit par une modulation périodique de la capacité de surface. L'extension verticale du flot est du même ordre de grandeur que la période spatiale de la modulation. La situation représentée ici est stationnaire.

$$\text{avec } \langle v_s^{(0)}(x) \rangle_t = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_D}{\eta} \mathcal{R}e \left\{ \sigma_-^{(0)} \partial_x \phi^{(0)*} \right\} \quad (4.14)$$

$$\text{et } \langle v_s^{(1)}(x) \rangle_t = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_D}{\eta} \mathcal{R}e \left\{ \sigma_-^{(0)} \partial_x \phi^{(1)*} + \sigma_-^{(1)} \partial_x \phi^{(0)*} \right\}. \quad (4.15)$$

Chaque ordre du potentiel électrique doit satisfaire l'équation de Laplace. Quant aux quatre conditions aux limites (2×2), leur forme va dépendre de l'ordre en β . Cependant, nous ne donnerons pas le système de quatre équations correspondant à chaque ordre, mais seulement les solutions pour ϕ , σ_+ et σ_- . D'autre part le facteur $\exp(i\omega t)$ sera sous-entendu. Nous pouvons calculer les solutions à l'ordre zéro sans faire aucune hypothèse sur la forme de la fonction F (cf. équation (4.11)).

ordre (0) :

$$\begin{cases} \phi^{(0)} = \frac{\phi_0}{L} \frac{i\omega}{i\omega + \omega_L} z, \\ \sigma_-^{(0)} = -\sigma_+^{(0)} = \gamma \frac{2\phi_0}{L} \frac{1}{i\omega + \omega_L}, \end{cases} \quad (4.16)$$

où $\omega_L = \frac{2D(1 + \alpha_0)}{\lambda_D L}$.

L'ordre (0) correspond à la solution non-perturbée. Plusieurs commentaires peuvent être faits concernant ce résultat. En premier lieu, la composante en x du champ électrique est nulle (ce qui était prévisible compte tenu de la géométrie du système). De ce fait, le terme d'ordre zéro dans la vitesse de glissement sera nul. Du même coup, l'expression de la vitesse de glissement à l'ordre (1) devient :

$$\langle v_s^{(1)}(x) \rangle_t = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_D}{\eta} \mathcal{R}e \left\{ \sigma_-^{(0)} \partial_x \phi^{(1)*} \right\}. \quad (4.17)$$

En second lieu, on remarque que l'amplitude du potentiel tend vers 0 lorsque $\omega \rightarrow 0$, alors que la charge surfacique atteint son maximum pour cette même limite $\omega \rightarrow 0$; ceci n'est pas étonnant dans la mesure où la charge surfacique de Debye est censée écranter le champ dans le volume de l'électrolyte.

Nous devons, pour trouver une vitesse de glissement rectifiée, pousser les calculs jusqu'à l'ordre (1). Nous allons voir qu'il n'est pas nécessaire de donner une forme explicite à la perturbation F pour déduire les comportements principaux (en fréquence et en espace) du champ des vitesses électro-induit. Montrons tout d'abord que malgré la nature « quadratique » de la vitesse de glissement, une simple combinaison linéaire de type Fourier suffit à calculer $\langle v_s^{(1)}(x) \rangle_t$. Faisons les hypothèses (non restrictives) que la fonction $F(x/a)$ est paire et que sa transformée de Fourier $a\hat{F}(aq)$ existe. $F(x/a)$ peut s'écrire :

$$F(x/a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a\hat{F}(aq) \cos(qx) dq. \quad (4.18)$$

Comme $\langle v_s^{(1)}(x) \rangle_t$ dépend linéairement de $\phi^{(1)}$ (puisque par définition $\sigma_-^{(0)}$ ne dépend pas de la perturbation), on peut montrer que :

$$\langle v_s \rangle_t = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a\hat{F}(aq) \langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t dq, \quad (4.19)$$

où $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$ est la vitesse de glissement rectifiée à l'ordre (1) induite par une modulation périodique de période $2\pi/q$ de la capacité de surface. Finalement, on voit que l'on peut obtenir simplement la vitesse de glissement rectifiée induite par une forme de perturbation quelconque, par une combinaison linéaire des $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$ pondérés par $a\hat{F}(aq)$. Le paragraphe suivant est consacré au calcul de $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$.

c. Modulation périodique de α

Nous considérons ici une modulation de la capacité de surface menant à une expression de α du type $\alpha(x) = \alpha_0 + \beta \cos(qx)$ (la période spatiale de la modulation est $2\pi/q$). Les solutions à l'ordre (1) ont la forme suivante :

ordre (1) :

$$\begin{aligned} \phi^{(1)}(x, z) &= [\psi_{+q} e^{qz} + \psi_{-q} e^{-qz}] \cos(qx), \quad (4.20) \\ \text{avec } \begin{cases} \psi_{+q} = \frac{\lambda_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_-} \sigma_-^{(0)} \frac{\omega(\omega + i\omega_L(qL/2))}{\mathcal{D}(\omega)} e^{-qL/2} \\ \psi_{-q} = -\frac{\lambda_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_-} \sigma_-^{(0)} \frac{\omega(\omega - i\omega_L(qL/2))}{\mathcal{D}(\omega)} e^{qL/2}, \end{cases} \\ \text{et } \mathcal{D}(\omega) &= -2 [(\omega^2 - \omega_L^2(qL/2)^2) \sinh(qL) - i\omega\omega_L(qL) \cosh(qL)]. \end{aligned}$$

Il n'est pas nécessaire de calculer $\sigma_-^{(1)}$ et $\sigma_+^{(1)}$ puisqu'ils n'interviennent pas dans l'expression de $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$ (cf. équation (4.17)). En utilisant (4.17), nous pouvons établir l'expression de la vitesse de glissement à l'ordre (1). En fait nous nous intéressons au cas limite $qL \rightarrow \infty$ dans la mesure où la période $2\pi/q$ est prise très inférieure à l'épaisseur L de la cellule (on a de ce fait $\lambda_D \ll 2\pi/q \ll L$). Dans cette limite, l'ordre (1) de la vitesse de glissement rectifiée à l'ordre (1) s'écrit (l'expression exacte est donnée dans l'annexe B.1) :

$$\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t = \mathcal{V}_q \sin(qx), \quad (4.21)$$

$$\text{avec } \mathcal{V}_q = 2 \frac{1}{(1 + \alpha_0)^2} \left(\frac{\phi_0}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\eta q} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_L^2} \frac{1}{1 + (\omega/\omega_q)^2}, \quad (4.22)$$

$$\text{et } \omega_q = \frac{D(1 + \alpha_0)q}{\lambda_D}. \quad (4.23)$$

La partie ω -dépendante de $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$ est tracée sur la figure (4.5). La vitesse de glissement (conformément à ce à quoi nous nous attendions) tend vers 0 dans les deux limites $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$. Ceci est dû au fait que dans ces deux cas limites, soit la charge surfacique, soit le champ électrique tend vers 0. Dans la gamme de pulsation $\omega_L \ll \omega \ll \omega_q$, l'amplitude de la vitesse de glissement reste constante, puis varie comme $1/\omega^2$ pour $\omega \gg \omega_q$. Comme $L \gg 2\pi/q$, nous considérons à l'avenir que la plaque du haut a une influence négligeable sur l'écoulement induit par la vitesse de glissement sur la plaque du bas. Dans le calcul de l'écoulement en volume, nous considérerons donc un milieu semi infini dans lequel nous définirons un nouveau système de coordonnées en translatant l'origine du repère sur la plaque du bas ($O \rightarrow O'$) : x reste inchangé et z' note désormais la distance à la plaque du bas. Le calcul complet *via* l'équation de Stokes, donne les expressions suivantes pour les deux composantes de la vitesse dans le fluide (les parenthèses $\langle . \rangle_t$ seront omises pour alléger les notations) :

$$\begin{cases} v_{x,q}^{(1)} = \mathcal{V}_q (1 - |q|z') e^{-|q|z'} \sin(qx), \\ v_{z,q}^{(1)} = -\mathcal{V}_q qz' e^{-|q|z'} \cos(qx). \end{cases} \quad (4.24)$$

Une représentation schématique du flot électro-hydrodynamique résultant est représentée sur la figure (4.4). La vitesse de glissement induit une succession de rouleaux circulant dans le sens positif et négatif alternativement. Leur extension verticale est de l'ordre de leur extension latérale : ce qui valide l'hypothèse formulée sur l'influence négligeable de la plaque du haut sur l'écoulement. On peut noter que l'écoulement se fait depuis les zones isolantes vers les zones conductrices.

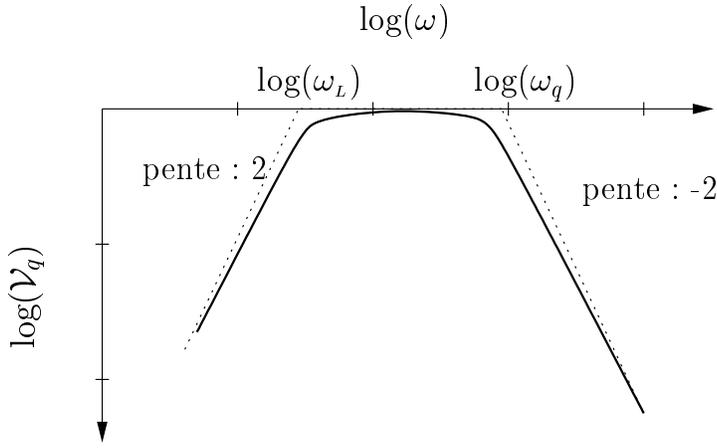


FIG. 4.5 – *Dépendance en ω de l'amplitude de la vitesse de glissement. Le logarithme de V_q (en unités arbitraires) est tracé en fonction du logarithme de la pulsation ω . Il y a un ordre de grandeur entre deux graduations d'un même axe.*

d. Perturbation de forme quelconque

Maintenant que le problème d'une perturbation périodique est résolu, nous pouvons utiliser les solutions précédentes pour déterminer le flot induit par une perturbation de forme quelconque en utilisant l'équation (4.19). En utilisant la forme explicite (4.21), de $\langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t$, nous voyons que la vitesse de glissement peut être simplement exprimée en fonction de x/a , qui est la distance réduite à l'axe de la bande, et d'un nombre sans dimension $\Gamma_a(\omega)$ dépendant de la fréquence uniquement :

$$\langle v_s(x) \rangle_t = V_a \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} \sin(\Gamma_a u(x/a)) du, \quad (4.25)$$

$$\text{où } \Gamma_a = \frac{\omega \lambda_D a}{D(1+\alpha_0)} \text{ et } V_a = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\beta}{(1+\alpha_0)^2} \left(\frac{\phi_0}{L}\right)^2 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon a}{\eta} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_L^2}. \quad (4.26)$$

Les composantes selon x et z' de la vitesse du fluide peuvent être calculées à partir de l'équation (4.24), de la même manière et l'on obtient :

$$v_x = V_a \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} (1 - \Gamma_a |u|(z'/a)) \exp(-\Gamma_a |u|(z'/a)) \sin(\Gamma_a u(x/a)) du, \quad (4.27)$$

et

$$v_{z'} = V_a \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} \Gamma_a u(z'/a) \exp(-\Gamma_a |u|(z'/a)) \cos(\Gamma_a u(x/a)) du. \quad (4.28)$$

Les expressions de la vitesse de glissement et des composantes de la vitesse du fluide suggèrent une remarque importante : la topologie du flot dépend uniquement du paramètre $\Gamma_a(\omega)$. Précisons la signification de ce nombre sans dimension. Il peut s'exprimer de deux

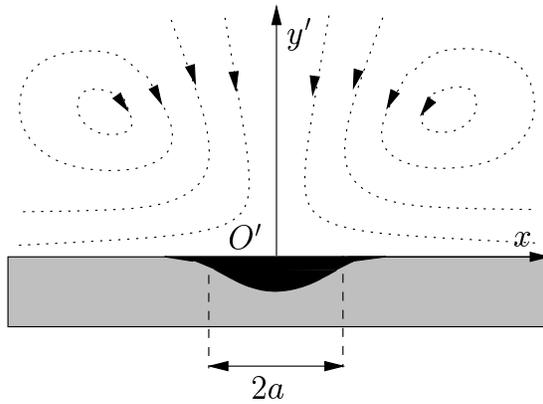


FIG. 4.6 – Schéma d'une perturbation localisée du type « bande ». La vitesse de glissement est positive pour $x > 0$, de sorte que la bande « repousse » le fluide. a note la demi-longueur typique de la perturbation.

manières différentes. Soit comme le rapport $\Gamma_a = \omega/\omega_a$, soit comme le rapport $\Gamma_a = a/l_s(\omega)$ où ω_a et $l_s(\omega)$ sont respectivement une fréquence et une longueur caractéristique qui ont pour expressions :

$$\omega_a = \frac{D(1 + \alpha_0)}{a\lambda_D} \quad \text{et} \quad l_s(\omega) = \frac{D(1 + \alpha_0)}{\omega\lambda_D}. \quad (4.29)$$

Une interprétation physique de $l_s(\omega)$ et ω_a est donnée au sous-paragraphe f.. Dans ce qui suit, les écritures explicites $a/l_s(\omega)$ et ω/ω_a seront préférées à la notation $\Gamma_a(\omega)$.

Avant de calculer numériquement la vitesse de glissement rectifiée $\langle v_s \rangle_t$ et le champ des vitesses \mathbf{v} pour une forme explicite de F , il est possible d'étudier le comportement de ces deux grandeurs dans la limite des x « grands ». Tout d'abord, on peut montrer (annexe B.2) que dans la limite $x \gg a$, $\langle v_s \rangle_t$ décroît exponentiellement avec une longueur typique $l_s(\omega)$:

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} = A_a(\omega) e^{-x/l_s(\omega)} \quad \text{for } x \gg a, \quad (4.30)$$

$$\text{où } A_a(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(v) \exp((\omega/\omega_a)v) dv. \quad (4.31)$$

La longueur $l_s(\omega)$ est la taille de la zone de « drainage », qui est donc fortement dépendante de la fréquence. Plus la fréquence est faible plus $l_s(\omega)$ est grande. En d'autre termes, le fluide est drainé sur une zone plus vaste aux faibles fréquences. On peut, sans faire d'hypothèse sur la forme de $F(x/a)$, montrer que la composante selon x du champ des vitesses v_x se comporte comme z'/x^3 dans la limite $x \gg l_s$ (annexe B.3). Il est remarquable qu'une perturbation localisée induise un champ d'écoulement à longue portée. Ainsi, dès lors que l'altitude prend une valeur finie, v_x se comporte comme x^{-3} (même si dans la limite $z' \rightarrow 0$, $v_x \rightarrow \langle v_s \rangle_t$, qui décroît exponentiellement).

e. Résolution numérique

Afin d'avoir une représentation du flot hydrodynamique induit par le drainage électro-osmotique, nous présentons un calcul numérique des composantes de la vitesse. Nous prenons, pour effectuer ce calcul, la forme la plus simple du profil $F(x/a)$ (et qui cependant reste proche du profil expérimental, *cf.* partie expérimentale, paragraphe 4.1.4) : une fonction marche de demi-largeur a . Comme prévu, la vitesse de glissement décroît exponentiellement (*cf.* équation (4.30)) dès lors que $x \gg a$, sur une longueur typique $l_s(\omega)$ qui décroît en fonction de ω . Sur la figure 4.7 est tracée la vitesse de glissement adimensionnée $\langle v_s \rangle_t / V_a$ en fonction des coordonnées réduites $x/l_s(\omega)$ (a) et x/a (b), pour différentes valeurs du rapport ω/ω_a . Sur la figure 4.7.a, les queues exponentielles ne sont pas superposées et l'on vérifie bien que pour une telle fonction $F(x/a)$, le coefficient $A_a(\omega)$ est une fonction croissante de ω , et qu'il tend vers une constante pour $\omega \rightarrow 0$. En fait, on montre que $A_a(\omega)$ est une constante dans le régime $\omega \ll \omega_a$ et que c'est une fonction croissante dans le régime $\omega \gg \omega_a$.

Nous avons mentionné plus haut que dès lors que l'altitude z' prenait une valeur finie, la composante en x de la vitesse du fluide donnée par (4.27) était censée varier comme z'/x^3 pour $x \gg l_s(\omega)$. C'est ce que montre la figure 4.8. On remarque que pour les plus grandes valeurs du rapport z'/a (loin de la surface), v_x atteint plus vite le régime en $1/x^3$ que pour les faibles valeurs de ce rapport (près de la surface). Ainsi, les comportements respectifs de $\langle v_s \rangle_t$ et de v_x sont ceux attendus.

Regardons maintenant la structure 2D de l'écoulement hydrodynamique en volume à l'échelle a de la perturbation. Sur la figure 4.9, sont représentées trois coupes 2D du flot hydrodynamique en volume calculées à partir des formules (4.27) et (4.28), pour trois valeurs du rapport ω/ω_a , dans chaque cas, on observe deux rouleaux de recirculation symétriques, dont la taille dépend à nouveau de la pulsation ω . En fait, l'extension spatiale des rouleaux est réglée par la longueur de drainage $l_s(\omega)$. A haute fréquence les rouleaux sont localisés plus près de la bande qu'à faible fréquence. Sur la figure 4.9, les centres des vortex sont marqués par un point noir. Comme l'écoulement satisfait l'équation de Laplace, l'altitude du centre du vortex est du même ordre de grandeur que sa distance latérale à la bande.

f. Interprétation de la longueur de drainage $l_s(\omega)$

En dernier lieu, nous devons donner une interprétation physique de la longueur typique $l_s(\omega)$ et de la fréquence de coupure ω_a . En fait, dans un système impliquant un électrolyte en contact avec des électrodes soumises à une différence de potentiel, à toute longueur l correspond une fréquence $\omega_l = D/\lambda_D l$ qui est la fréquence de coupure correspondant

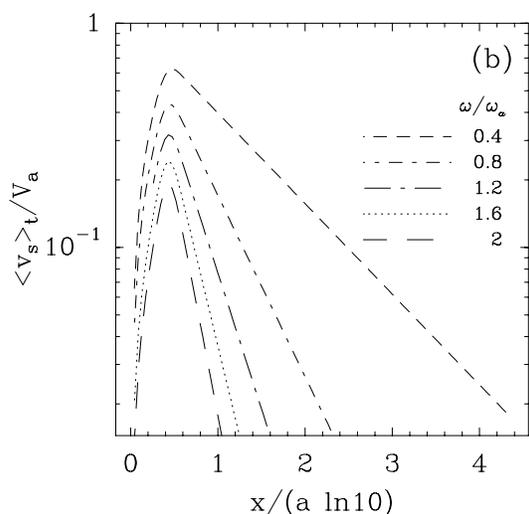
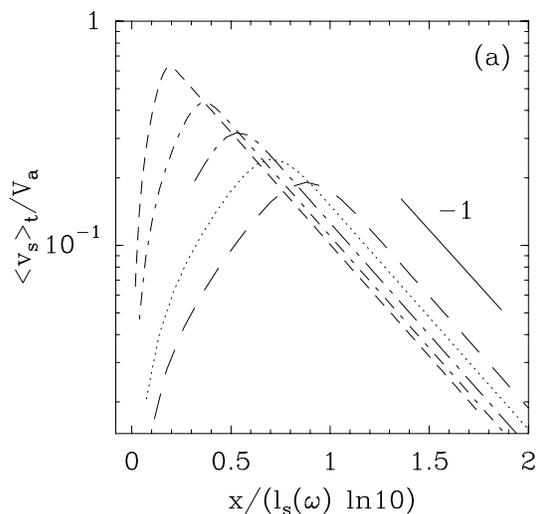


FIG. 4.7 – Vitesse de glissement adimensionnée en fonction des deux coordonnées réduites $x/l_s(\omega)$ (a) et x/a (b), pour différentes valeurs de ω/ω_a . Sur la figure (a), on constate que A_a est une fonction croissante de ω . La légende donnée en (b) est valable pour les deux figures.

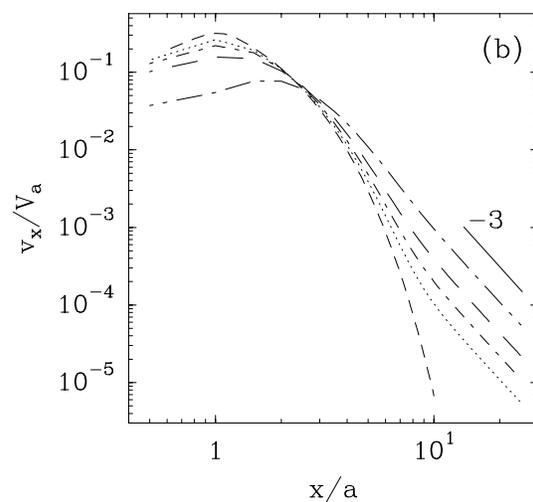
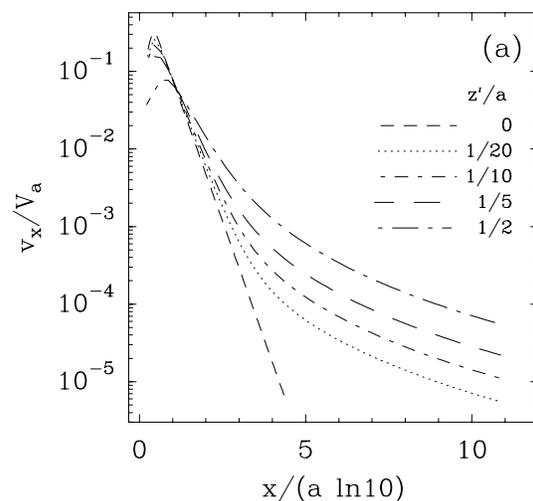


FIG. 4.8 – Tracé en échelle log-linéaire (a) et log-log (b) de la composante selon x de la vitesse du fluide en fonction de la distance x/a à la perturbation, pour différentes valeurs de l'altitude z'/a . Nous voyons que dès que $z' \neq 0$, v_x se comporte comme $1/x^3$ pour $x \gg a$. La valeur de ω/ω_a est de 1.2. La légende donnée en (a) est valable pour les deux figures.

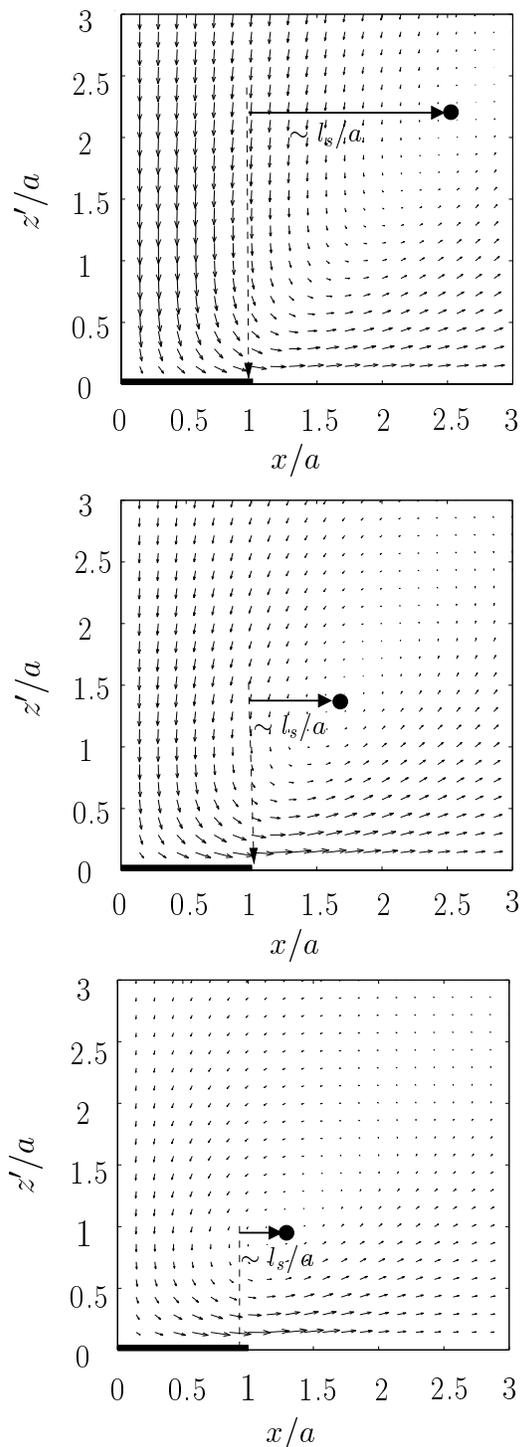


FIG. 4.9 – Cartes du champ des vitesses de l'écoulement $\mathbf{v}(x, z')$. (a) $\omega/\omega_a = 0.4$. (b) $\omega/\omega_a = 0.8$. (c) $\omega/\omega_a = 1.6$. Le centre des vortex est marqué d'un point noir.

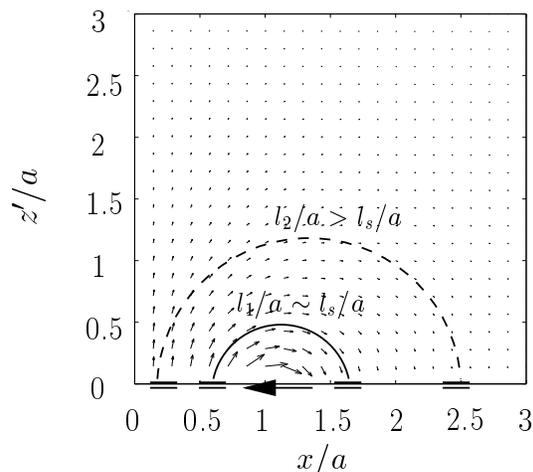


FIG. 4.10 – Carte du champ électrique à l'ordre (1) pour une valeur du rapport ω/ω_a de 1.2. Chaque ligne de champ constitue un petit circuit RC : la ligne de champ 2 ne modifie pas la charge de Debye $\sigma_-^{(1)}$ ($l_2 > l_s$), alors que la ligne de champ notée 1 induit un gradient de charge (le sens de la flèche est arbitraire) dans la couche de Debye et de fait une composante tangentielle de champ $-\nabla_x \phi^{(1)}$.

au circuit RC équivalent [49]. Considérons par exemple une cellule d'épaisseur L (non perturbée). Cette cellule peut être vue comme un circuit constitué de deux capacités $C = \varepsilon_0 \varepsilon / \lambda_D$ (les couches de Debye) et d'une résistance $R = L / \gamma$ (l'électrolyte). la pulsation de coupure de la cellule s'écrit $\omega_L = 2\gamma \lambda_D / \varepsilon_0 \varepsilon L$. Sachant que la conductivité de la solution s'écrit $\gamma = D \varepsilon_0 \varepsilon / \lambda_D^2$, on obtient $\omega_L = 2D / \lambda_D L$, qui est à peu de chose près l'expression (4.16), dans laquelle la capacité de la couche compacte est négligée. ω_L est en fait la pulsation limite à partir de laquelle le champ électrique n'est plus capable de charger la couche de Debye.

Revenons donc à l'interprétation de la longueur $l_s(\omega)$. On peut considérer que cette longueur est l'épaisseur du circuit RC équivalent correspondant à la pulsation de forçage ω (puisque $\omega = D(1 + \alpha_0) / \lambda_D l_s$). En d'autres termes, c'est la longueur limite au delà de laquelle (à la pulsation de forçage ω) le champ électrique ne modifie plus la densité de charge dans la couche de Debye.

On peut aller plus loin dans l'analyse précédente. Si l'on essaie de comprendre l'origine physique de l_s , à la lumière de la figure 4.5 (\mathcal{V}_q fonction de ω), on voit que seuls les modes « q » pour lesquels $\omega_q > \omega$, participent au processus de drainage. Cette inégalité sur les modes participants implique une inégalité équivalente sur les distances correspondantes $l \sim 1/q$. Cette condition sur les distances s'écrit : $l < l_s(\omega)$. Pour résumer simplement ce qui précède, l'origine de l_s peut être vue de la manière suivante.

À la pulsation de forçage correspond une longueur typique $l_s(\omega)$, qui est la longueur du circuit RC de pulsation caractéristique ω . Ainsi, seules les lignes de champ d'ordre (1) dont la longueur est inférieure à l_s participent à la charge de la couche de Debye *i.e.* à la modification de la charge surfacique d'ordre (1) $\sigma_-^{(1)}$. Les lignes de champ dont la longueur est supérieure à l_s ne sont pas capables de charger la couche de Debye à une telle pulsation ω . Même si $\sigma_-^{(1)}$ n'intervient pas dans l'expression analytique de $\langle v_s \rangle_t$, elle est directement reliée à la composante tangentielle du champ électrique d'ordre (1) par la relation $\partial_x \phi^{(1)} = (\lambda_D / \varepsilon_0 \varepsilon)(1 + \alpha_0) \partial_x \sigma_-^{(1)}$. Finalement, une vitesse de glissement est induite par la composante tangentielle du champ électrique (*cf.* équation (4.17)). La fig. 4.10 montre comment on peut comprendre $l_s(\omega)$ à partir de la carte du champ électrique d'ordre (1).

g. Réintroduction de la capacité différentielle

Il s'agit ici de modifier les résultats établis précédemment en introduisant un potentiel de surface « spontané » (noté ϕ_s au paragraphe 2.1.1, formule (2.5)). À ce potentiel de surface spontané correspond une densité de charge finie σ_d dans la couche de Debye. Dans

le cas où l'on perturbe faiblement le potentiel d'abandon ϕ_s par une différence de potentiel harmonique $\delta\phi(t)$, la charge de la couche de Debye peut s'écrire $\sigma(t) = \sigma_d + \delta\sigma(t)$. Le terme en σ_d aura une contribution nulle à la vitesse de glissement tandis que le deuxième correspond à la charge surfacique considérée dans le calcul du paragraphe 4.1.2 et qui est à l'origine de l'écoulement rectifié. Dans le cas d'un potentiel d'abandon fini, la relation de proportionnalité qui relie la charge surfacique différentielle $\delta\sigma(t)$ au surpotentiel $\delta\phi(t)$ s'écrit :

$$\delta\phi(t) = \frac{\lambda_D}{\varepsilon_0 \varepsilon \cosh(e\phi_s/2k_B T)} [1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0] \delta\sigma(t) \quad (4.32)$$

C'est la capacité différentielle introduite au paragraphe 2.1.1 qu'il faut considérer. Les expressions des pulsations caractéristiques ω_a et ω_L du système s'en trouvent modifiées de la manière suivante :

$$\omega_a = \frac{D[1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0]}{\cosh(e\phi_s/2k_B T) a \lambda_D} \quad \text{et} \quad \omega_L = \frac{2D[1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0]}{\cosh(e\phi_s/2k_B T) L \lambda_D}. \quad (4.33)$$

Nous utiliserons ces nouvelles expressions de ω_a et ω_L lorsqu'il s'agira d'interpréter les résultats expérimentaux présentés dans la partie 4.1.4.

4.1.3 Conclusion du calcul exposé au paragraphe 4.1.2

A partir de la géométrie 2D décrite sur la figure 4.2, nous prévoyons l'existence d'un écoulement rectifié structuré en deux rouleaux symétriques. La taille de ces rouleaux est de l'ordre de la longueur de drainage électro-osmotique $l_s(\omega) = D(1 + \alpha_0)/\omega\lambda_D$. Cette longueur est la longueur de décroissance de la vitesse de glissement électro-osmotique générée par le défaut. La vitesse de glissement, et par conséquent l'écoulement près de la paroi sont dirigés vers l'extérieur (le fluide s'éloigne de la bande). A une altitude finie, l'intensité de la composante horizontale du flot calculé décroît en $1/x^3$, pourvu que l'on ait $x \gg l_s(\omega)$. L'ordre de grandeur des vitesses à la limite de la bande diélectrique est donné par l'expression :

$$v_{\text{typ}} \sim \beta \varepsilon_0 \varepsilon \frac{a}{\eta} \left(\frac{\phi_0}{L} \right)^2. \quad (4.35)$$

Dans le domaine de fréquence $\omega > \omega_a$, l'intensité de la vitesse décroît comme $v_{\text{typ}}(\omega_a/\omega)^2$ alors qu'elle est « constante » pour des fréquences plus faibles. Une vérification semi-quantitative de ces résultats est présentée au paragraphe suivant

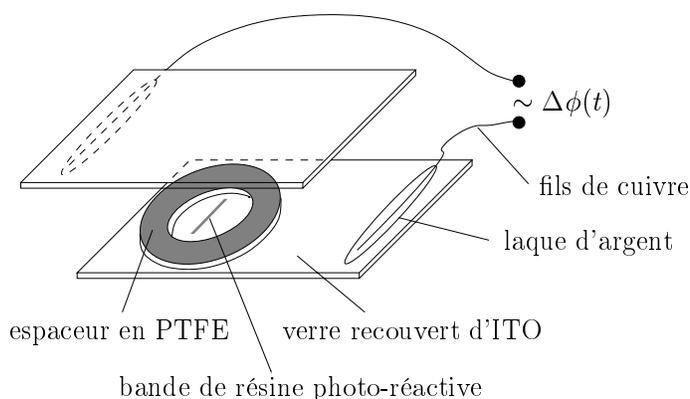


FIG. 4.11 – Schéma de la cellule électrique expérimentale utilisée. La bande diélectrique située sur la plaque du bas est représentée par un segment. La surface de la cellule est de 1 cm^2 et son épaisseur L est de $270 \mu\text{m}$.

4.1.4 Partie expérimentale relative au problème 2D

a. Dispositif expérimental et protocole

Il n'est pas utile de détailler la structure globale de la cellule utilisée dans la mesure où elle est décrite au paragraphe 2.1.1. L'épaisseur de la cellule est encore de $270 \mu\text{m}$ et sa surface est d'environ 1 cm^2 . Cette cellule est remplie de solution de soude (les rares billes présentes jouent le rôle de marqueurs), de concentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. La perturbation diélectrique est effectuée en collant une bande de résine photoréactive sur la plaque du bas. Cette dernière est au préalable complètement recouverte de résine (S 1805, Shipley UK) par « spin-coating », puis éclairée par une source UV (Ultra Violet) à travers un masque et finalement plongée dans un développeur (MF-319, Shipley UK). Toute la résine non-illuminée est alors détruite et il ne reste sur l'ITO qu'une bande de résine durcie de $15 \mu\text{m}$ de large, $0.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de 10 mm de long environ. La cellule est soumise à une différence de potentiel $\Delta\phi(t) = \phi_0 \cos(2\pi\nu t)$ grâce à un générateur Hewlett-Packard 3324 A. L'amplitude ϕ_0 de la différence de potentiel varie de 2 à 6 V et la fréquence ν de la d.d.p appliquée est située dans l'intervalle $[200 \text{ Hz}, 10 \text{ kHz}]$. Le contact entre le générateur et l'ITO est assuré par des fils de cuivre et de laque d'argent comme auparavant. Un schéma de la cellule est présenté sur la figure 4.11. La situation expérimentale est celle de la figure 4.2. Le système est observé depuis le haut, sous l'objectif d'un microscope (grossissement

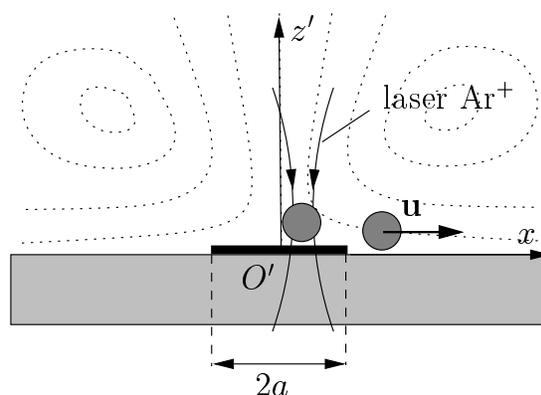


FIG. 4.12 – Schéma de la manipulation de « laché ». La bille est en premier lieu maintenue au-dessus de la bande de résine photosensible à l'aide du faisceau laser « down » du dispositif de piégeage optique [5, 37] décrit au début du chapitre précédent. Elle est ensuite libérée en éteignant le laser.

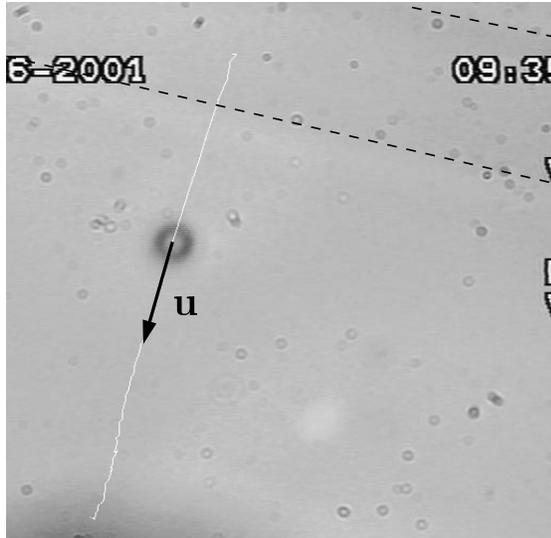


FIG. 4.13 – Image d’une bille de $2.17 \mu\text{m}$ de rayon drainée dans le flot généré par une bande de résine diélectrique de $15 \mu\text{m}$ de large. Les limites de la bande sont tracées en discontinu. la trajectoire de la particule est représentée par une ligne blanche. Cette photographie correspond aux paramètres de champ $\phi_0 = 4 \text{ V}$ et $\nu = 800 \text{ Hz}$.

$\times 40$). Ce microscope est celui du dispositif de piégeage optique qui est décrit au début du chapitre 3. Afin de « marquer » l’écoulement électro-hydrodynamique induit par la différence de potentiel alternative, un petit nombre de billes de latex carboxylées (on notera ρ leur rayon puisque a désigne ici la demi-largeur de la bande) est introduit dans la cellule. Le protocole expérimental (fig. 4.12) de traçage de l’écoulement est alors le suivant. Une bille de latex isolée est maintenue grâce au faisceau « down » du piège optique, puis libérée par extinction du laser Argon. Le mouvement de la bille est alors suivi par une caméra CCD (Hamamatsu C2400) connectée à un magnétoscope (Panasonic AG-6730). Chaque image est digitalisée grâce à un logiciel de capture (Macintosh NIH 1.61) et la vitesse de la bille est déduite par analyse directe. Cette mesure de la vitesse \mathbf{u} est alors identifiée (ce point sera discuté plus loin) à la composante v_x de la vitesse du fluide à l’altitude $z' = \rho$ (*i.e.* le rayon de la bille).

b. Résultats expérimentaux

On étudie la dépendance de la norme $u(x) = v_x(x, z' = \rho)$ de \mathbf{u} en fonction des paramètres de champ ϕ_0 et ν . Nous observons, comme prévu un flot hydrodynamique « répulsif » (fig. 4.13), dont l’intensité dépend fortement de l’amplitude de la différence de potentiel et de la fréquence : conformément à la théorie, plus l’amplitude de la différence de potentiel est élevée, plus l’intensité du flot est importante. De même, plus la fréquence est faible (*i.e.* plus le forçage est violent) plus l’intensité du flot est grande, toujours conformément aux calculs. Pour des valeurs de la fréquence inférieures à 2 kHz, la bille reste confinée dans

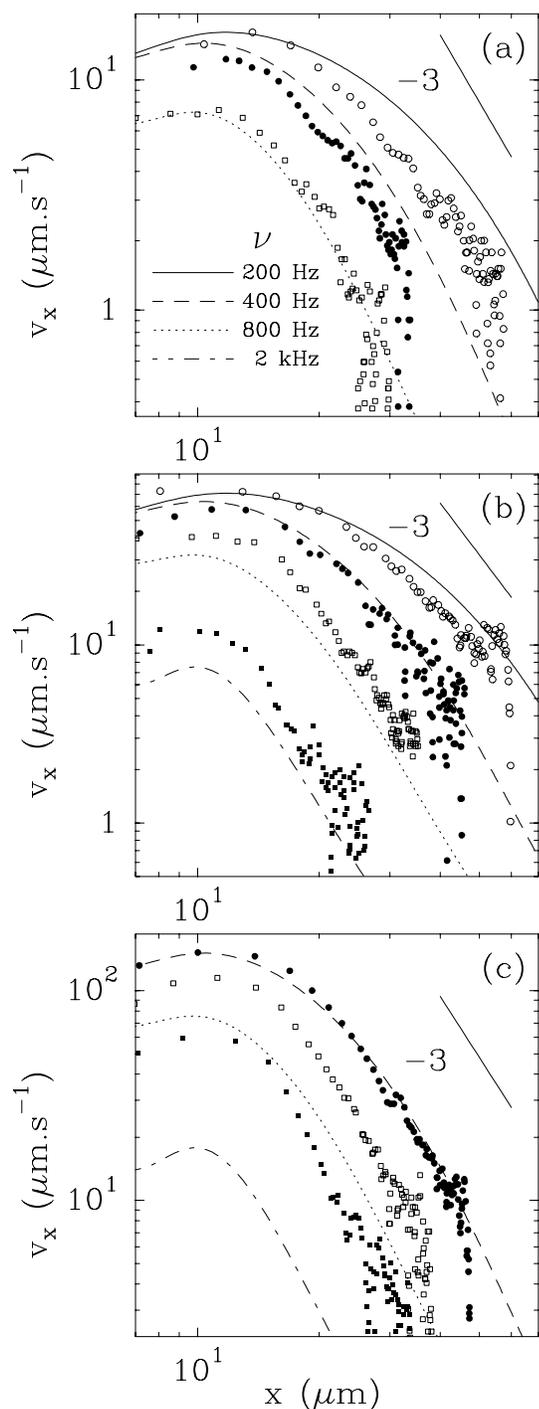


FIG. 4.14 – Vitesse des marqueurs en fonction de la distance à l'axe de la bande pour trois valeurs de ϕ_0 : (a) $\phi_0 = 2 V$, (b) $\phi_0 = 4 V$, (c) $\phi_0 = 6 V$. Les données expérimentales sont représentées par des symboles : (\circ) $\nu = 200$ Hz, (\bullet) $\nu = 400$ Hz, (\square) $\nu = 800$ Hz, (\blacksquare) $\nu = 2$ kHz. Les calculs théoriques de la composante horizontale de la vitesse du fluide sont représentées par des lignes. Le seul paramètre adapté est β ($\beta = 0.2$).

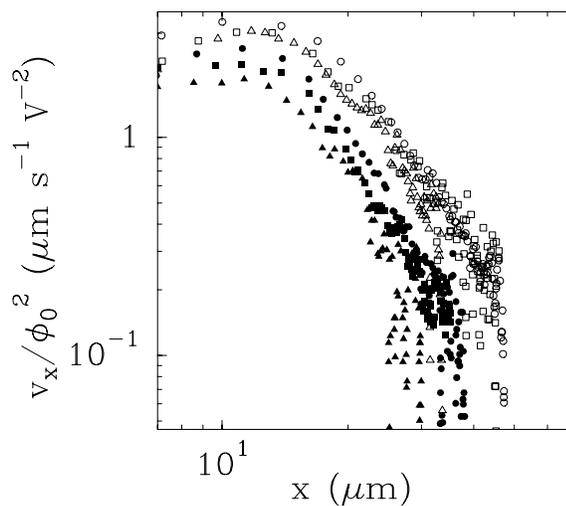


FIG. 4.15 – Composante de la vitesse du fluide selon x , renormalisée par ϕ_0^2 pour deux fréquences différentes : $\nu = 400$ Hz (symboles vides), $\nu = 800$ Hz (symboles pleins). (Δ, \blacktriangle) $\phi_0 = 2 V$, (\square, \blacksquare) $\phi_0 = 4 V$, (\circ, \bullet) $\phi_0 = 6 V$.

le voisinage de la plaque du bas, durant tout son mouvement, et c'est ce qui nous permet réellement d'affirmer que $u(x) = v_x(x, z' = \rho)$. Cependant, pour des fréquences plus élevées (5 kHz et 10 kHz) la bille est prise dans des courants de recirculation et décrit une trajectoire 2D périodique. C'est pour cette raison que nous ne présenterons pas de résultats quantitatifs relatifs à ces hautes fréquences. Il est néanmoins intéressant de noter que les courants de recirculation observés sont cohérents avec l'évolution théorique des vortex en fonction de la fréquence, présentée sur la figure 4.9. En effet, comme on peut le voir sur ces cartes de champ, le vortex est localisé près de la surface aux « hautes » fréquences et s'en éloigne aux basses fréquences. Sur la figure 4.14, sont portées les mesures expérimentales de la vitesse des marqueurs en fonction de la distance x à la bande pour trois amplitudes de potentiel et différentes fréquences comprises entre 200 Hz et 2 kHz. Une remarque préliminaire peut être faite concernant les données : le mouvement Brownien intrinsèque de la bille ne nous permet pas de mesurer des vitesses d'écoulement trop faibles. Comme on peut le voir sur les données expérimentales, le rapport signal sur bruit devient important pour les faibles valeurs de la vitesse du marqueur. On ne peut donc pas effectuer des mesures propres pour des écoulements trop faibles ($\lesssim 1 \mu\text{m s}^{-1}$). C'est la raison pour laquelle les données relatives à la fréquence 2 kHz sont manquantes sur la figure 4.14.a. D'autre part, pour les hauts voltages et les faibles fréquences, les billes collent de manière irréversible à l'électrode et c'est la raison pour laquelle la fréquence $\nu = 200$ Hz manque sur la figure 4.14.a.

c. Confrontation théorie/expérience et discussion

Comparons maintenant les données expérimentales et les résultats des calculs théoriques. Nous n'avons en fait qu'un paramètre à ajuster puisque tous les autres sont fixés par l'expérience. Seule la valeur du paramètre β (l'amplitude de la perturbation) est « libre ». La longueur de Debye est fixée par la concentration de l'électrolyte : $\lambda_D = 46$ nm. Le coefficient de diffusion (qui n'est en réalité pas le même pour les deux espèces) est fixé à $D = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{m s}^{-2}$ et la viscosité η à 10^{-3} Pa s. Les paramètres géométriques sont les suivants : $L = 270 \mu\text{m}$ et $a = 7.5 \mu\text{m}$. α_0 est pris égal à 0.1 en accord avec des mesures d'impédances effectuées sur une cellule non perturbée. Nous réintroduisons ici la correction « différentielle » à la capacité de surface de l'électrode, ce qui a pour unique effet de changer les expressions de ω_a et ω_L (*cf.* paragraphe 4.1.2.g). que l'on rappelle :

$$\omega_a = \frac{D[1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0]}{\cosh(e\phi_s/2k_B T) a \lambda_D} \quad \text{et} \quad \omega_L = \frac{2D[1 + \cosh(e\phi_s/2k_B T) \alpha_0]}{\cosh(e\phi_s/2k_B T) L \lambda_D}. \quad (4.36)$$

On prend pour ϕ_s , la valeur fixée au paragraphe 2.1.1 c'est à dire 88 mV. Cet ensemble de paramètres fixe la valeur de la fréquence de coupure $\nu_a = 500$ Hz. Nous avons trouvé une bonne concordance entre expérience et théorie pour une valeur de β de 0.2. Avec un unique paramètre ajusté, dont la valeur sera discutée à la fin de ce paragraphe, nous sommes donc capables d'assurer un bon accord entre théorie et expérience dans un domaine étendu des paramètres de champ (ϕ_0, ν) . D'une manière générale, la comparaison entre données expérimentales et calculs théoriques montre que :

1. la dépendance en fréquence est qualitativement celle attendue, puisque la norme u de la vitesse de la particule (et donc, de manière sous entendue la composante selon x de la vitesse du fluide) décroît de manière évidente avec la fréquence,
2. la norme u mesurée à une fréquence fixée, évolue en fonction l'amplitude de la d.d.p (pour 2 et 4 V), conformément à la dépendance attendue $v_x \propto (\phi_0/L)^2$; u est quatre fois plus grande à $\phi_0 = 4$ V qu'à $\phi_0 = 2$ V, comme cela est montré sur la figure 4.15
3. la forme des courbes expérimentales pour $x > a$ est en bon accord avec l'exposant -3 prédit : $v_x \propto 1/x^3$ pour $z' \neq 0$.

Le choix $\beta = 0.2$ nous permet d'ajuster très correctement la théorie sur les données expérimentales, pour différentes valeurs de ϕ_0 et ν . En dépit de ce bon accord, on peut noter plusieurs divergences entre théorie et expérience. Tout d'abord, pour un amplitude de voltage fixée, la théorie prédit une décroissance plus rapide de v_x en fonction de la fréquence que celle observée expérimentalement (fig. 4.14). Ce comportement pourrait être le résultat d'une répulsion électrostatique dipolaire entre bille et bande, puisque cet effet indépendant de la fréquence est, rapporté à l'intensité de la force de drainage exercée sur le marqueur, plus fort aux hautes fréquences.

Il reste à discuter la valeur $\beta = 0.2$ utilisée pour l'ajustement des courbes théoriques. Ce paramètre peut en principe être directement estimé à partir de l'épaisseur de la couche diélectrique. La théorie fournit $\beta \sim \lambda_p \varepsilon / \lambda_D \varepsilon_p$ où λ_p , l'épaisseur de la couche de résine photo réactive est de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$ et ε_p de l'ordre de 1. Ces valeur fournissent un estimation de β de l'ordre de 10^3 , très différente de la valeur utilisée lors des ajustements théoriques et très éloignée du régime perturbatif $\beta \ll 1$. En fait l'approche perturbative rend compte très correctement de plusieurs effets, mais surestime, si elle est utilisée brutalement, l'intensité des vitesses de plus de trois ordres de grandeur. Il semble raisonnable d'attribuer cette erreur à une saturation des phénomènes pour une valeur de β de l'ordre de 1, valeur qui correspond à la situation dans laquelle les lignes de champs ne pénètrent plus dans la bande diélectrique : lorsque l'épaisseur atteint la valeur correspondante limite, la bande devient complètement isolante et une augmentation de l'épaisseur ne modifie plus les phénomènes physiques.

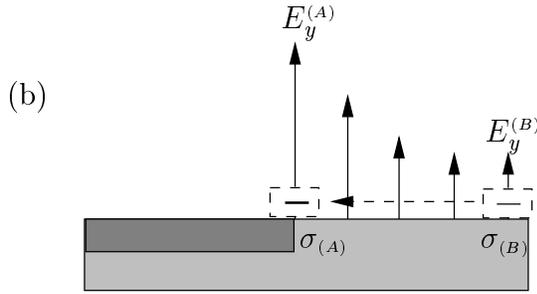
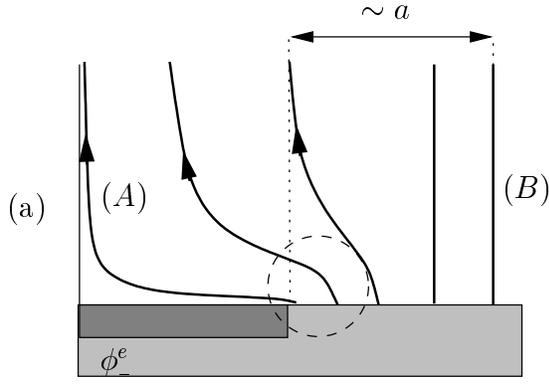


FIG. 4.16 – Voir texte pour les explications relatives à cette figure.

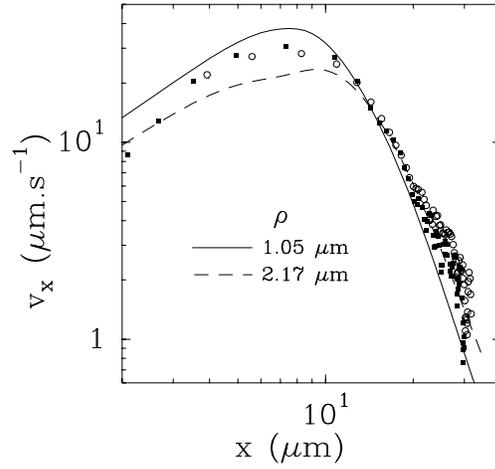


FIG. 4.17 – Vitesse de deux marqueurs de tailles différentes pour les mêmes paramètres de champ électrique ($\phi_0 = 4$ V, $\nu = 1$ kHz) : $\rho = 1.05$ μm (\blacksquare) et $\rho = 2.17$ μm (\circ). Les lignes correspondent aux tracés théoriques de la composante horizontale de la vitesse du fluide (équation 4.27) pour $\beta = 0.2$, à $z' = 1.05$ μm et $z' = 2.17$ μm .

Pour préciser cela, considérons une bande complètement isolante plutôt qu'une faible perturbation de la capacité de surface (les considérations qui suivent se rapportent à la figure 4.16). On applique, à $t = 0$, un échelon de tension $\phi_-^e \rightarrow \phi_0 > 0$ et **on regarde l'état du système après un temps $T_a \sim 1/\omega_a$** . Le champ électrique est irrotationnel ($\nabla \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$) et l'on a en ordre de grandeur $\partial_x E_y \sim \partial_y E_x < 0$. Sachant que la bande est complètement isolante, on peut estimer que, dans la région entourée en trait-tirets sur la figure 4.16.b, $\partial_x E_y \sim E_0/a$, ($E_0 = \phi_0/L$ est de l'ordre du champ réel dans la cellule, pour $t \ll \tau_L = (D\kappa^2)^{-1}$). Par conséquent, on peut estimer la différences des composantes normales du champ en (A) et (B) à $E_y^{(A)} - E_y^{(B)} \sim E_0$ (cf.4.16.b). On a finalement $E_y^{(A)} \sim 2E_y^{(B)} \sim 2E_0$. Après un temps de l'ordre de $T_a \sim 1/\omega_a$, les ordres de grandeur respectifs des charges surfaciques correspondantes (encadrés en trait-tirets sur la figure 4.16.b) peuvent être estimés en utilisant (4.6) : $\sigma_{(A)} \sim -2\gamma E_0/\omega_a$ et $\sigma_{(B)} \sim -\gamma E_0/\omega_a$. De la relation $\partial_x \phi = (\lambda_D/\varepsilon_0 \varepsilon) \partial_x \sigma_-$ (α_0 est négligé dans ce calcul d'ordre de grandeur), on obtient l'ordre de grandeur suivant pour la composante tangentielle du champ électrique (en trait-tirets sur la figure 4.16.b) : $\partial_x \phi \sim -(\lambda_D/\varepsilon_0 \varepsilon) \gamma E_0/a\omega_a$. Sachant que la vitesse de

glissement est donnée par $v_s \sim (\lambda_D/\eta)\sigma_- \partial_x \phi$, nous obtenons finalement :

$$v_s \sim \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\eta} a E_0^2. \quad (4.37)$$

Notons que le raisonnement précédent rend compte du sens de la vitesse de glissement rectifiée : en effet, un échelon $\phi_-^e \rightarrow -\phi_0 < 0$ aurait mené à une vitesse de glissement également positive de sorte que dans le cas d'un champ alternatif, la vitesse de glissement rectifiée est positive (le fluide est « repoussé » par le défaut). Nous verrons que cette vision qualitative des phénomènes s'applique également au cas d'une bille isolante près d'un plan conducteur.

Si l'on compare l'expression précédente à l'amplitude caractéristique βV_a , (équation (4.26)) de la vitesse du fluide dans l'approche perturbative, on obtient $\beta \sim 1$ qui est la valeur de saturation correspondant à une bande parfaitement isolante. Etant donné la grossièreté de l'argument précédent, on peut considérer qu'il est satisfaisant pour justifier la valeur $\beta \sim 0.2$. Finalement, on s'attend à ce qu'une bande plus épaisse génère un flot de même amplitude (*i.e.* pas d'influence de l'épaisseur de la perturbation sur l'intensité du flot pour les valeurs de β plus grandes que 1).

Pour finir, revenons sur la validité de notre méthode de marquage. Nous avons déjà mentionné des effets dus à la présence de la bille pouvant avoir une influence sur la mesure des vitesses d'écoulement. Nous devons en plus, considérer que même indépendamment de tout effet électrostatique, l'extension verticale du marqueur « moyenne » la vitesse mesurée sur une altitude de l'ordre de sa taille ρ . Afin de tester l'importance de cette limitation, nous avons mesuré la vitesse de deux billes de tailles différentes pour les mêmes paramètres de champ aux vitesses théoriques correspondant aux altitudes équatoriales. Le rayon des petites billes utilisées était de $1.05 \mu\text{m}$ et celui des grosses billes de $2.17 \mu\text{m}$. On voit clairement sur la figure 4.17 que les mesures sont assez peu affectées par la taille des marqueurs. Au delà de la bande, cette observation n'est pas surprenante puisque les vitesses calculées sont proches l'une de l'autre. Dans la région $x < a$, les vitesses mesurées sont plus proches l'une de l'autre que les vitesses calculées. De cette comparaison nous pouvons conclure qu'au moins dans la région $x > a$, cette technique de marquage fournit une bonne estimation du flot hydrodynamique sous-jacent.

d. Retour sur l'interprétation de certaines observations décrites au chapitre 3

Nous avons analysé expérimentalement dans une géométrie 2D simple, le flot hydrodynamique généré par un défaut diélectrique situé sur un plan conducteur. Il s'agit d'un écoulement d'origine électro-osmotique à longue portée ($1/x^3$), qui, à l'échelle de la per-

turbation, est structuré en deux vortex symétriques par rapport à la bande (et donc de sens opposés). Les dépendances observées en fonction de l'amplitude et de la fréquence du voltage appliqué peuvent s'expliquer semi-quantitativement. On peut en particulier rappeler que l'intensité du flot est une fonction décroissante de la fréquence, croissante de l'amplitude du voltage et que la longueur de glissement (*i.e.* la taille des rouleaux) est une fonction décroissante de la fréquence.

A la lumière de l'étude théorique et du raisonnement qualitatif présentés au paragraphe précédent, nous pouvons revenir sur deux constatations expérimentales mentionnées dans les chapitres 2 et 3. Tout d'abord, alors que la bande génère un écoulement « répulsif » (le fluide s'éloigne de la bande diélectrique) les billes génèrent un flot centripète. Il suffit, pour comprendre cela, d'appliquer le raisonnement qualitatif concernant le cas d'une bande parfaitement isolante (*cf.* fin du paragraphe précédent) au cas d'une bille parfaitement isolante (*cf.* fig. 4.18). Le raisonnement est identique à ceci près que, dans le cas de la bille (et pour un échelon de tension $\phi_-^e \rightarrow -\phi_0 > 0$), les lignes de champ se courbent vers les x positifs près de la surface. De ce fait, le signe de $\partial_x E_y$ (et donc celui de $\partial_y E_x$) est positif. On se retrouve alors dans une situation où $E_y^{(A)} - E_y^{(B)} \sim -E_0$. Finalement, le signe de la composante tangentielle du champ électrique est inversé par rapport au cas de la bande isolante et l'écoulement induit est attractif.

D'autre part, l'existence d'une longueur de drainage $l_s(\omega)$ peut constituer un élément d'interprétation de la vitesse de rapprochement constante présentée sur la figure 3.13. En effet, on peut voir sur la figure 4.14 que dans le volume de l'électrolyte la vitesse du fluide change peu sur la distance l_s . Elle présente en quelque sorte un « plateau » de longueur $l_s(\omega)$ avant d'atteindre le régime en $1/x^3$. A une fréquence de 200 Hz et pour une concentration C_0 de 10^{-5} mol.l⁻¹, $l_s \sim 15$ μm , c'est à dire 10 rayons de particules, dans le cas de billes de 1.5 μm de rayon présenté sur la figure 3.13.a. Certes la géométrie réelle est à symétrie cylindrique mais, si l'on considère qu'il existe dans cette géométrie 3D, une longueur équivalente à l_s (ce qui est confirmé par les intégrations numériques des expressions (4.41) et (4.42) et le calcul de l'annexe B.4), on peut de cette manière apporter une explication plausible à la constance inattendue de la vitesse de rapprochement.

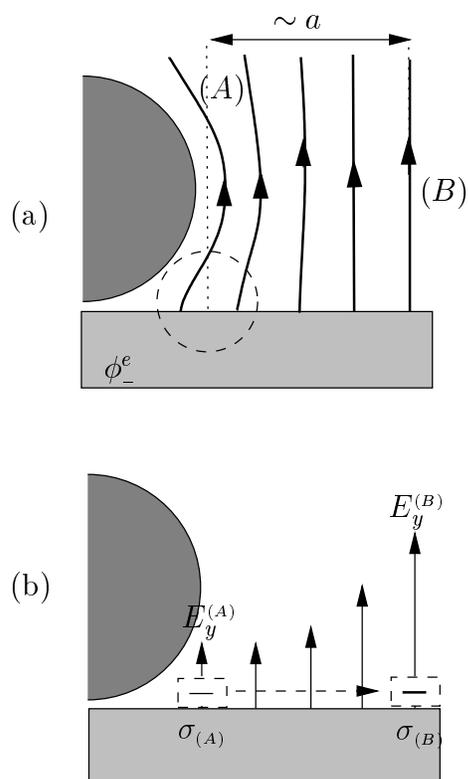


FIG. 4.18 – Schéma équivalent à la figure 4.16, dans le cas d'une bille parfaitement isolante située près d'un plan conducteur. On peut reprendre mot pour mot le raisonnement qualitatif présenté à la fin du paragraphe précédent pour une bande isolante. Seul le sens de déviation des lignes de champ électrique au voisinage de la surface diffère (a) de sorte que, dans la zone entourée en traits-tirets $\partial_x E_y > 0$. Le sens de la composante tangentielle du champ et donc celui de la vitesse de glissement sont inversés (b). L'écoulement près de la surface est centripète mais l'ordre de grandeur des vitesses reste le même.

4.1.5 Généralisation du calcul en géométrie cylindrique. Conclusions quant à l'écoulement généré par une sphère diélectrique au voisinage d'un plan conducteur

Il s'agit ici de transposer au cas {bille diélectrique, plan conducteur} les résultats analytiques établis en géométrie 2D. Afin de nous rapprocher de la géométrie réelle, nous présentons dans ce paragraphe une généralisation du problème 2D à une géométrie dans laquelle le défaut a la symétrie cylindrique. Le défaut n'est plus de type « bande » mais « circulaire » (fig. 4.19) et un point est repéré par ses coordonnées cylindriques. Les calculs effectués dans cette géométrie sont tout à fait similaires. Les perturbations harmoniques qui jouait le rôle d'une composante de Fourier isolée, sont remplacées par des perturbations de la forme :

$$\alpha(r) = \alpha_0 + \beta J_0(qr). \quad (4.38)$$

où J_0 est la fonction de Bessel classique d'ordre 0. Le corps du calcul est absolument identique à celui du cas 2D et l'on obtient simplement les équivalents 3D des formules

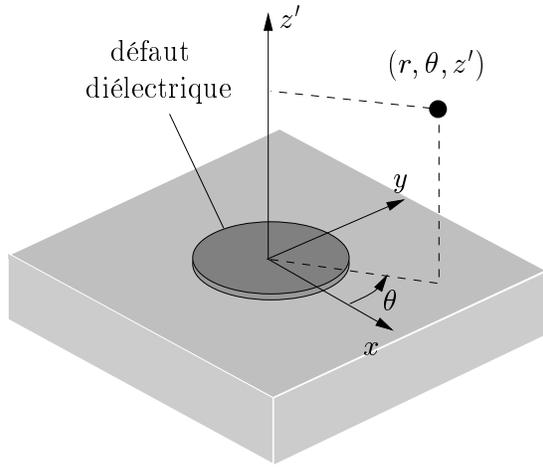


FIG. 4.19 – Schéma d'une perturbation localisée du type « circulaire ». Un point de l'espace est repéré par ses coordonnées cylindriques (r, z', θ) . Les calculs effectués dans cette géométrie diffèrent très peu du cas 2D.

(4.25), (4.27) et (4.28). Dans ces formules, J_0 joue le rôle du cosinus du cas 2D et J_1 celui du sinus. La vitesse de glissement induite par une perturbation axisymétrique de forme $F(r/a)$ suffisamment intégrable de transformée de Hankel $a^2 \tilde{F}(r/a)$ s'écrit :

$$\langle \mathbf{v}_s(r) \rangle_t = V_a \Gamma_a \int_0^{+\infty} \tilde{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} J_1(\Gamma_a u(r/a)) du \mathbf{e}_r, \quad (4.39)$$

$$\text{où } \Gamma_a = \frac{\omega \lambda_D a}{D(1+\alpha_0)} \text{ et } V_a = 2 \frac{\beta}{(1+\alpha_0)^2} \left(\frac{\phi_0}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon a}{\eta} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_L^2}. \quad (4.40)$$

Les composantes de la vitesse du fluide à une altitude z' finie s'écrivent quant à elles :

$$v_r = V_a \Gamma_a \int_0^{+\infty} \tilde{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} (1 - \Gamma_a |u|(z'/a)) \exp(-\Gamma_a |u|(z'/a)) J_1(\Gamma_a u(r/a)) du, \quad (4.41)$$

et

$$v_{z'} = V_a \Gamma_a \int_0^{+\infty} \tilde{F}(\Gamma_a u) \frac{u}{1+u^2} \Gamma_a u(z'/a) \exp(-\Gamma_a |u|(z'/a)) J_0(\Gamma_a u(r/a)) du. \quad (4.42)$$

La figure 4.20.a, représente la vitesse de glissement en fonction de la distance adimensionnée r/a au centre de la perturbation, pour différentes valeurs de Γ_a en échelle log-linéaire. Ces courbes sont tracées pour une forme explicite de la perturbation $F(r/a) = \exp(-r^2/2a^2)$. Le résultat semble similaire au cas 2D : les profils ont à première vue une allure exponentielle. La figure 4.20.b représente la vitesse de glissement pour les mêmes valeurs de Γ_a tracée cette fois en fonction de la distance adimensionnée $r/l_s(\omega)$ en échelle log-linéaire : il est clair que la longueur de décroissance est la même qu'en deux dimensions c'est-à-dire $l_s = D(1+\alpha_0)/\omega \lambda_D$. On montre en fait (cf. annexe B.4) que la vitesse de glissement varie comme $\exp(-r/l_s)/\sqrt{r}$ pour $r \gg a$.

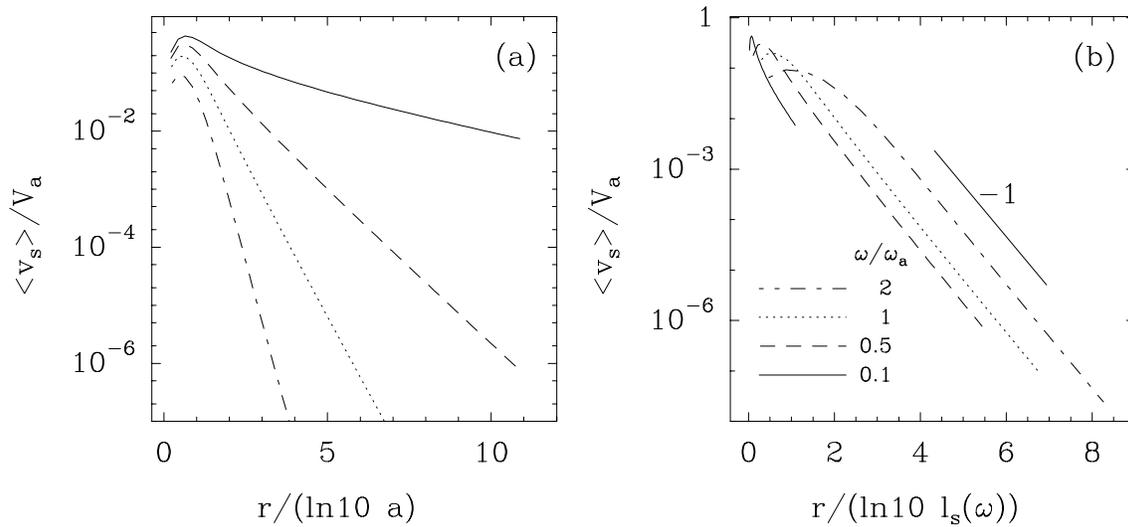


FIG. 4.20 – Vitesse de glissement en géométrie cylindrique en fonction (a) de la distance adimensionnée r/a et (b) de la distance adimensionnée $r/l_s(\omega)$ pour quatre valeurs de Γ_a . Ces profils sont, à peu de choses près, exponentiels de longueur de décroissance $l_s(\omega)$ (cf. texte).

On peut, d'autre part, établir, comme pour le cas 2D, que la composante radiale de la vitesse du fluide se comporte en $1/r^4$ pour $r \gg l_s$ (cf. annexe B.5). Ce résultat est conforme à l'intuition, puisqu'on s'attend, en symétrie cylindrique où la divergence est plus forte, à avoir une décroissance plus rapide que $1/r^3$. Faute de temps, il n'a pu être confirmé expérimentalement, ni pour une perturbation de type résine photo-réactive (pastille circulaire diélectrique), ni pour le système réel (dans une situation similaire à celle du paragraphe 3.3.3 par exemple). La figure 4.21 représente la composante selon r de la vitesse du fluide pour $\Gamma_a = 1$ et différentes altitudes z' de valeurs finies (on prend encore $F(r/a) = \exp(-r^2/2a^2)$). On vérifie bien que pour $r \gg l_s$, cette composante décroît en $1/r^4$. L'argument donné par Yeh [65] selon lequel le profil « plus ou moins dipolaire » de l'écoulement permet de prévoir une décroissance en $1/r^3$ est donc incorrect.

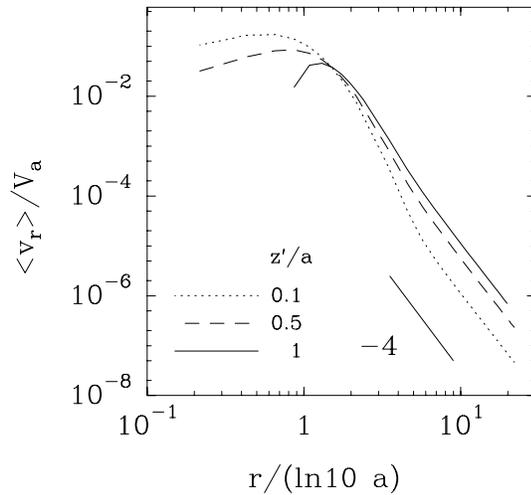


FIG. 4.21 – Composante radiale de la vitesse du fluide en fonction de la distance adimensionnée r/a , pour trois altitudes z' non nulles ($\Gamma_a = 1$). On voit qu'aux grandes distances cette composante varie en z'/r^4 .

En géométrie cylindrique (3D), le défaut diélectrique génère un flot « torroïdal » (fig. 4.22). La portée de la vitesse de glissement est à nouveau de l'ordre de $l_s(\omega)$ et l'écoulement près de la paroi est centrifuge. L'intensité du flot calculé décroît cette fois en $1/r^4$, pourvu que l'on ait $x \gg l_s(\omega)$. L'ordre de grandeur typique des écoulements et leur dépendance en fréquence sont identiques au cas 2D. Nous considérerons comme valables (même si les expériences « test » relatives à la géométrie cylindrique n'ont pas été faites) les comportements précédents dans le cas {bille diélectrique/plan conducteur}. Nous les utiliserons dans le chapitre de synthèse (chapitre 5) du manuscrit pour proposer une forme semi-empirique de l'interaction de paire.

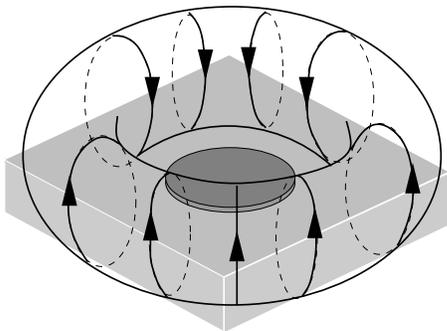


FIG. 4.22 – Écoulement induit en géométrie cylindrique par un défaut diélectrique circulaire.

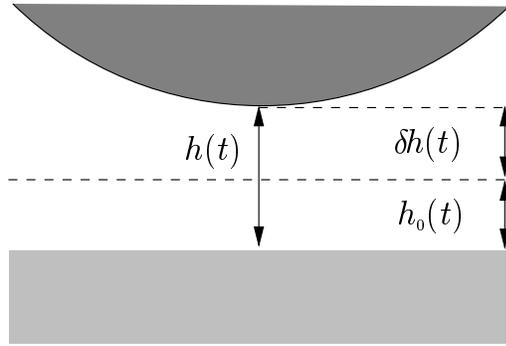


FIG. 4.23 – Repérage de la position d'une bille par la côte $z' = h$ de sa surface inférieure. Dans le problème de pompage électro-mécanique, on développe le potentiel $V(h)$ autour de la position h_0 d'équilibre stable sans champ électrique. La quantité $h - h_0$ est notée δh .

4.2 Modèle de pompage électro-mécanique

4.2.1 Comportement fréquentiel théorique de l'écoulement

Dans ce qui suit, nous explorons un autre mécanisme de génération du flot. Nous montrons comment la mobilité verticale d'une bille chargée en surface peut participer à la génération d'un flot hydrodynamique dans son voisinage. C'est alors l'électro-osmose à la surface de la bille **et non à la paroi conductrice** qui génère l'écoulement. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de ce chapitre, ce scénario de pompage étend le champ des travaux de Solomentsev *et al.* [55] qui n'ont considéré que des champs constants.

On appelle h la hauteur de la bille par rapport à la surface. Ici, la bille est soumise à un champ électrique E dépendant du temps et à un potentiel (indépendant de E) $V(h)$ qui peut par exemple être la somme d'une contribution répulsive due à la surface et d'une contribution attractive due à la gravitation, ou un potentiel du type DLVO présenté au chapitre 1. On note F la force qui dérive du potentiel $V(h)$. Le mouvement de la particule peut être décrit par une équation linéaire de la forme suivante :

$$\frac{dh}{dt} = \mu_e(h)E + \mu_f(h)F \quad (4.43)$$

E et F sont des scalaires puisqu' on les considère uniquement dans la direction z . Les coefficients μ_e et μ_f dépendent également de h . De la même manière, en notant $\mathbf{v}(r, z')$ le champ des vitesses dans le fluide, on peut écrire, dans une approche toujours linéaire où l'on considère une réponse instantanée aux champs appliqués :

$$\mathbf{v}(r, z') = \mathbf{A}_e(r, z, h)E + \mathbf{A}_f(r, z, h)F. \quad (4.44)$$

Des deux égalités précédentes, on tire le champ des vitesses en fonction du champ électrique

appliqué et de la vitesse verticale de la bille :

$$\mathbf{v}(r, z') = \left[\mathbf{A}_e - \frac{\mu_e}{\mu_f} \mathbf{A}_f \right] E + \frac{1}{\mu_f} \mathbf{A}_f \frac{dh}{dt}. \quad (4.45)$$

On renote \mathbf{H} la quantité $\mathbf{A}_e - (\mu_e/\mu_f)\mathbf{A}_f$. Remarquons que \mathbf{H} est en fait, à un coefficient $\varepsilon_0\varepsilon\zeta/\eta$ près le tenseur sans dimension calculé par Solomentsev dans [55] que nous noterons $\mathcal{H}_{h/a}$. Nous exploitons cette remarque pour estimer, au paragraphe suivant, l'ordre de grandeur de la composante rectifiée de la vitesse produite par ce mécanisme. Considérons le développement de V autour de son minimum h_0 (*cf.* fig. 4.23) :

$$V(h) = V_0 + \frac{1}{2}V_0''(h - h_0)^2. \quad (4.46)$$

L'amplitude $\delta h = h - h_0$ de réponse à un champ sinusoïdal est (**à l'ordre (1) en E**) une fonction harmonique du temps. En considérant que $\delta h \ll h_0$, et sachant que δh contient des termes en E et E^2 , on peut donner une expression du champ des vitesses valable jusqu'à l'ordre (2) en E :

$$\mathbf{v}(r, z') = [\mathbf{H}]_{h_0} E + \left[\frac{1}{\mu_f} \mathbf{A}_f \right]_{h_0} \frac{d\delta h}{dt} + \left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial h} \right]_{h_0} E \delta h + \left[\frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{1}{\mu_f} \mathbf{A}_f \right) \right]_{h_0} \delta h \frac{d\delta h}{dt}. \quad (4.47)$$

On cherche en fait un champ moyenné dans le temps, de sorte que sur une période d'oscillation du champ il ne reste plus que le troisième terme de l'égalité précédente :

$$\langle \mathbf{v}(r, z') \rangle_t = \left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial h} \right]_{h_0} \langle E \delta h \rangle_t. \quad (4.48)$$

Pour estimer $\langle \mathbf{v}(r, z) \rangle_t$ à l'ordre (2), il suffit d'estimer δh à l'ordre (1) en E , c'est à dire de résoudre l'équation :

$$\frac{d\delta h}{dt} = \mu_e^0 E + \mu_f^0 V_0'' \delta h, \quad (4.49)$$

En prenant un champ électrique E de la forme $E_0 \exp(i\omega t)$, il vient :

$$\delta h(t) = \frac{\mu_e^0 E_0 \tau}{1 - i\omega\tau} \exp(i\omega t) \quad , \quad \text{où } \tau = (\mu_f^0 V_0'')^{-1} \quad (4.50)$$

Ce qui permet finalement de donner l'expression du champ des vitesses dans le fluide :

$$\langle \mathbf{v}(r, z') \rangle_t = \left[\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial h} \right]_{h_0} \frac{\mu_e^0 E_0^2 \tau}{2[1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (4.51)$$

Remarquons, avant de d'estimer l'ordre de grandeur de l'effet « électro-mécanique », que le

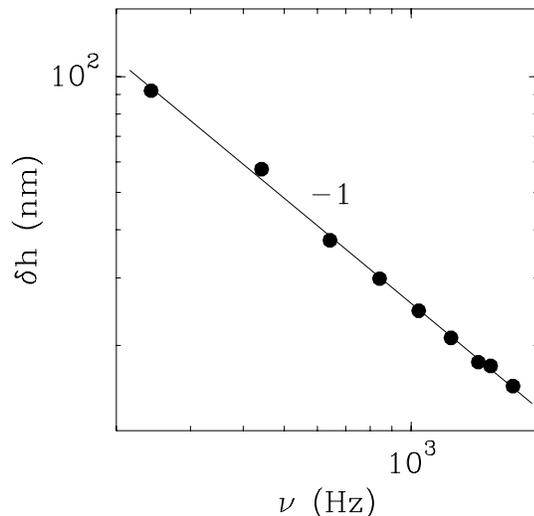


FIG. 4.24 – Amplitude du fondamental de l'oscillation d'une bille de latex de $2.17 \mu\text{m}$ de rayon au voisinage de la surface inférieure de la cellule, en fonction de la fréquence de la d.d.p. appliquée. L'amplitude de la d.d.p. appliquée est de 0.8 V . Dans la zone de l'interférogramme explorée par la bille (cf. annexe C)

sens de l'écoulement rectifiée ne dépend pas du signe de la charge surfacique de la particule : en effet, le tenseur \mathbf{H} est proportionnel à ζ (potentiel de surface de la particule) et μ_e^0 est proportionnel à ce même potentiel, de sorte que l'effet est globalement proportionnel à ζ^2 . Ainsi, en explicitant la mobilité électrophorétique μ_e^0 et en exprimant la dérivée du tenseur \mathbf{H} par rapport à h , en fonction de la dérivée du tenseur $\mathcal{H}_{h/a}$ par rapport à l'altitude adimensionnée h/a , on peut mettre l'expression précédente de la vitesse sous la forme :

$$\langle \mathbf{v} \rangle_t = \frac{1}{a} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta} \right)^2 \left[\frac{\partial \mathcal{H}_{h/a}}{\partial h/a} \right]_{h_0/a} \frac{E_0^2 \tau}{2[1 + (\omega\tau)^2]}. \quad (4.52)$$

Il est difficile d'aller plus loin sans expression simple de $\mathcal{H}_{h/a}$, mais nous essayons, au paragraphe suivant de majorer l'ordre de grandeur de l'effet en utilisant les données de [55].

4.2.2 Estimation de l'ordre de grandeur des vitesses

Nous devons maintenant estimer l'ordre de grandeur de la vitesse rectifiée donnée par l'expression (4.52). Nous utiliserons pour cela des données issues de différents articles confirmées si possible par des mesures expérimentales (effectuées grâce au dispositif de RICM décrit en annexe C). Avant de nous intéresser à la vitesse, regardons si l'ordre de grandeur des amplitudes d'oscillation données par l'équation (4.50) est cohérent avec les mesures effectuées par RICM. Evaluons en premier lieu les deux mobilités (électrophorétiques μ_e^0 et « mécanique » μ_f^0). La mobilité mécanique est en fait donnée par l'inverse du coefficient de frottement de Stokes rectifié établi par Brenner [25, 9] : $\mu_f^0 = [6\pi\eta a\chi(h_0/a)]^{-1}$, où χ

contient la correction due à la proximité de la surface horizontale. Si l'on considère une bille de latex de $2 \mu\text{m}$ de rayon, de densité 1.045, immergée dans de l'eau au voisinage d'un plan solide, la hauteur de lévitation thermodynamique est de l'ordre de 200 nm à température ambiante, c'est à dire à un rapport h_0/a de 0.1. Le coefficient correctif χ est de l'ordre de 10, de sorte que l'on peut évaluer μ_f^0 à $3 \cdot 10^6 \text{ s kg}^{-1}$. Une valeur raisonnable [10] de V_0'' de l'ordre de 10^{-4} J m^{-2} conduit à une valeur de τ de 4 ms *i.e.* une fréquence de coupure mécanique de 40 Hz environ. Quant à la mobilité électrophorétique elle est de l'ordre de $\varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta$, c'est à dire, avec $\zeta \sim 100 \text{ mV}$, de l'ordre de $7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. On peut maintenant pour une amplitude de potentiel de 1 V et une fréquence de 1 kHz, évaluer l'amplitude des oscillations de la bille : on trouve une valeur $\delta h \sim 30 \text{ nm}$ qui est en bon accord avec les mesures expérimentales présentées sur la figure 4.24. Ces mesures ont été effectuées par RICM et sont précises à 5 nm.

Reste à évaluer l'ordre de grandeur des vitesses d'écoulement. La principale difficulté de ce calcul d'ordre de grandeur réside dans l'évaluation du facteur $[\partial_h \mathbf{H}]_{h_0}$. Nous majorons cette quantité en utilisant le résultat du calcul numérique présenté sur la figure 4.a de l'article de Solomentsev *et al.* publié dans *Langmuir* [55]. Sur cette figure est tracée la composante radiale de la vitesse dans l'écoulement induit par l'application du champ électrique, en fonction de l'altitude adimensionnée z'/a , pour deux valeurs de h_0 correspondant à nos conditions expérimentales : les deux courbes présentées correspondent à $h_0/a = 0.1$ et $h_0/a = 0.05$. On peut donc évaluer un majorant de $[\partial_h \mathbf{H}]_{h_0}$ en regardant le maximum de la différence entre les deux profils. En utilisant le fait que le tenseur calculé par Solomentsev est, à un facteur $\varepsilon_0\varepsilon\zeta/\eta$ près le tenseur \mathbf{H} , et en majorant par 0.01 la différence des vitesses normalisées présentées sur la figure 4.a de [55], on obtient $[\partial_h \mathbf{H}]_{h_0} < 7 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Finalement on obtient l'ordre de grandeur suivant pour la vitesse rectifiée : $v \sim 8 \mu\text{m s}^{-1}$. L'ordre de grandeur des vitesses produites par pompage électro-mécanique est donc également cohérent avec les vitesses d'écoulement observées expérimentalement. Notons cependant que le maximum de la différence entre les deux profils de la figure 4.a est sans doute largement surestimée puisque les auteurs considèrent les deux courbes comme « indistinguables ». Une diminution de $[\partial_h \mathbf{H}]_{h_0}$ d'un facteur 10 conduit déjà à un effet quasi-négligeable comparé à ce que l'on observe. Notons que cet effet est directement lié à la présence de charges sur la particule (*i.e.* proportionnel à σ_s^2) et ne constitue pas, pour cette raison le schéma d'interprétation le plus plausible pour le flot hydrodynamique.

4.3 Conclusion du chapitre 4

Nous avons présenté un modèle théorique (et une étude expérimentale « test » de ce modèle) de génération du flot hydrodynamique observé au voisinage des billes et des agrégats, lors des expériences des deux chapitres précédents. Dans ce modèle est invoqué le drainage généré par l'effet combiné de la charge surfacique de Debye et de la composante tangentielle du champ électrique près de l'électrode. Cette composante tangentielle apparaît du fait de la distortion des lignes de champ au voisinage de l'objet diélectrique (en l'occurrence la bille). La vitesse de glissement v_s ainsi créée, provoque par diffusion de la quantité de mouvement, un écoulement à longue portée en volume. Alors que v_s décroît exponentiellement sur une longueur $l_s(\omega)$ qui est une fonction décroissante de la fréquence, la composante selon x (en 2D) de la vitesse du fluide en volume décroît comme $1/x^3$. En géométrie axisymétrique, la composante radiale de cette vitesse décroît comme $1/r^4$. La décroissance de v_x en $1/x^3$ dans le cas 2D a été vérifiée expérimentalement. Nous avons également discuté un mécanisme original de pompage électro-mécanique (présenté à la fin du chapitre, partie 4.2). Il n'a pas été exploré de manière aussi exhaustive que le premier mécanisme proposé mais mérite d'être étudié plus complètement, puisqu'à première vue, les ordres de grandeurs qu'il produit pourraient être compatibles avec les observations.

Chapitre 5

Synthèse des résultats obtenus

Il s'agit, dans ce chapitre, d'établir une synthèse des résultats accumulés. A partir des éléments théoriques présentés dans les deux chapitres précédents, nous proposons des formes semi-empiriques des deux composantes intervenant dans les processus d'agrégation (parties 5.1 et 5.2). Nous vérifions *a posteriori* que ces formes mènent à des résultats compatibles avec les observations effectuées sur une assemblée de particules colloïdales (partie 5.3).

5.1 Forme semi-empirique proposée pour la composante répulsive

La force répulsive, qui domine à haute fréquence est de nature dipolaire électrique. Les exposants théoriques attendus ont été vérifiés de manière satisfaisante et confirment la nature électrique de l'interaction. Regardons de plus près la forme proposée au chapitre 3 (paragraphe 3.2.2) pour l'interaction dipôle induit-dipôle induit en configuration attractive :

$$F_e^{(a)} = C_e^{(a)} a^2 \varepsilon_0 \varepsilon \left[1 + \left(\frac{\nu_p}{\nu} \right)^\delta \right] E_0^\gamma \left(\frac{r_{12}}{a} \right)^\rho \quad (5.1)$$

où $C_e^{(a)}$ est une pure constante. Dans cette formule, on rappelle que $\gamma = 1.8$, $\rho = -4.7$ et que la fréquence ν_p est de l'ordre de 500 Hz. La remontée en fréquence observée pour $\nu < \nu_p$ est attribuée à la polarisation des nuages électriques (*cf.* paragraphe 3.2.2), mais cette interprétation n'a pas été confirmée et reste spéculative. Nous prendrons $\nu_p = 0$, d'abord par souci de simplification, ensuite parce que nous n'avons pas noté de dépendance en fréquence significative dans les expériences dynamiques concernant l'explosion d'un petit agrégat (paragraphe 3.3.4). Nous prendrons d'autre part pour γ et ρ les valeurs théoriques

$\gamma = 2$ et $\rho = -4$. Finalement, nous utiliserons une forme simple de la force électrique répulsive dipôle-dipôle :

$$F_e = C_e a^2 \varepsilon_0 \varepsilon E_0^2 \left(\frac{a}{r_{12}} \right)^4 \quad (5.2)$$

où C_e est une pure constante. L'exposant ^(a) qui désignait les grandeurs relatives à la configuration attractive n'apparaît plus puisqu'il s'agit ici de la configuration originale répulsive relative aux expériences d'agrégation.

5.2 Forme semi-empirique proposée pour la composante attractive

La forme semi-empirique proposée est un peu plus délicate à justifier. En premier lieu, il s'agit à partir d'une forme de la composante radiale de la vitesse du fluide $v_r(r)$ dans l'écoulement induit par une bille, de donner une forme de la force attractive F_h . On peut, en négligeant la non uniformité du champ des vitesses (à l'échelle de la particule), proposer une première forme de type frottement visqueux :

$$F_h = C_h \eta a v_r(r_{12}), \quad (5.3)$$

où r_{12} est la distance de centre à centre et C_h une constante pure. Il faut donc donner une forme acceptable de $v_r(r_{12})$. Nous allons pour cela nous fonder sur les considérations théoriques du chapitre précédent. A partir de l'expression (4.39) donnée au chapitre 4, on peut aisément se convaincre que dans la limite $\omega \gg \omega_a$ (on rappelle que la fréquence ω_a correspond à la fréquence de coupure du circuit RC de longueur la taille a), la vitesse de glissement est indépendante de ω , et que dans la limite opposée $\omega \ll \omega_a$, elle se comporte comme $1/\omega^2$. En prenant comme amplitude de référence l'expression (4.35) relative au régime de saturation et en considérant d'autre part que les seules longueurs caractéristiques intervenant dans le problème sont a et $l_s(\omega)$ (on rappelle que $l_s(\omega)$ est la longueur de glissement, cf. paragraphe 4.1.2), on peut avancer une première forme raisonnable pour la composante radiale de la vitesse du fluide : :

$$v_r(r_{12}) = \beta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\eta} a E_0^2 \frac{1}{1 + (\nu/\nu_a)^2} \xi_r \left(\frac{r_{12}}{l_s(\nu)}, \frac{r_{12}}{a} \right), \quad (5.4)$$

où toute la dépendance en r_{12} est contenue dans la fonction ξ_r . A fréquence ν fixée, la composante radiale de la vitesse hydrodynamique atteint le régime en $1/r^4$ pour $r_{12} >$

$l_s(\omega) + a$ et présente un « plateau » pour des distances inférieures, de sorte que la fonction ξ_r peut prendre la forme suivante :

$$\xi_r \left(\frac{r_{12}}{l_s(\nu)}, \frac{r_{12}}{a} \right) = \frac{1}{1 + [r_{12}/(l_s(\nu) + a)]^4}. \quad (5.5)$$

Finalement, on parvient à une forme simple de l'interaction attractive :

$$F_h = C_h \beta \varepsilon_0 \varepsilon a^2 E_0^2 \frac{1}{1 + (\nu/\nu_a)^2} \frac{1}{1 + [r_{12}/(l_s(\nu) + a)]^4}. \quad (5.6)$$

5.3 Validité du modèle. Interprétation du comportement collectif

Nous pouvons, avant d'aller plus loin, donner (5.2) et (5.6) en fonction de variables adimensionnées. En posant $u = r_{12}/a$ et $\Gamma_a = \nu/\nu_a$, on obtient les formes suivantes :

$$F_e = C_e a^2 \varepsilon_0 \varepsilon E_0^2 \frac{1}{u^4} \quad (5.7)$$

et

$$F_h = C_h \beta \varepsilon_0 \varepsilon a^2 E_0^2 \frac{1}{1 + \Gamma_a^2} \frac{1}{1 + [u\Gamma_a/(1 + \Gamma_a)]^4}. \quad (5.8)$$

Il s'agit, à partir de ces formes, de reproduire les tendances principales de la fréquence de contact collective ν_c présentée sur le diagramme d'état 2.9. Il reste au préalable à donner des valeurs pertinentes aux deux constantes C_e et C_h . Nous prendrons pour C_e , la valeur correspondant au modèle simple de deux sphères polarisées dans un champ électrique extérieur : $C_e \sim 3\pi$. La constante C_h sera prise égale à 6π . Cette valeur correspond à la forme de type « Stokes » proposée. Quant au facteur β , il rend compte de l'amplitude de la perturbation diélectrique correspondant à la géométrie {sphère, plan} (*cf.* équation (4.11)). En supposant que ce dernier facteur est du même ordre de grandeur que dans le cas modèle exposé au chapitre précédent, nous prendrons $\beta \sim 0.2$.

La condition d'équilibre mécanique ($F_h = F_e$) entre attraction et répulsion pour $u = 2$ (condition de contact), s'écrit :

$$(1 + \Gamma_a^2) \left[1 + \left(\frac{2\Gamma_a}{1 + \Gamma_a} \right)^4 \right] = \frac{16 C_h \beta}{C_e} \quad (5.9)$$

Cette équation admet un unique solution positive, qui, pour les valeurs des constantes

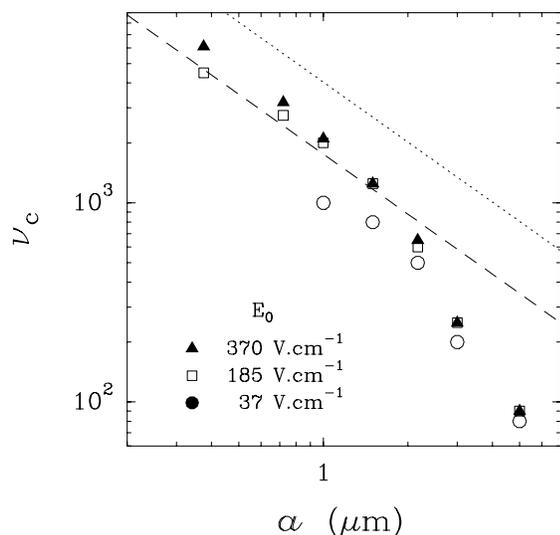


FIG. 5.1 – Fréquence de contact en fonction du rayon des particules pour trois amplitudes de potentiel différentes. Sur ces données expérimentales sont superposées la fréquence ν_a donnée par la formule 4.36 (en trait-tirets) et la fréquence $\nu_c^{\text{emp}} \simeq 2.3 \nu_a$ tirée du modèle semi empirique à deux particules (en pointillés).

considérées a pour valeur 2.3 environ. La fréquence de contact ν_c^{emp} (on note ν_c^{emp} la fréquence de contact produite par le modèle semi-empirique à deux particules) est donc de l'ordre de $2.3 \nu_a$. Sur la figure 5.1 sont reportés la fréquence ν_c^{emp} et les données de la figure 2.9.a (qui représente la fréquence de contact en fonction du rayon a des particules). On voit que ν_c^{emp} est systématiquement au dessus de la fréquence de contact expérimentale ν_c mesurée sur une assemblée de particules. Certes, la tendance est correctement rendue et les ordres de grandeurs respectés (au moins pour $a < 1 \mu\text{m}$), mais la décroissance plus forte de ν_c aux grandes tailles n'est pas reproduite. D'autres parts, il existe au mieux un facteur 2 entre théorie et expérience (*cf.* fig. 5.1). Ce mauvais accord n'est pas étonnant, compte tenu de la simplicité du modèle et de la grossièreté des arguments invoqués pour fixer les valeurs de C_e , C_h et β . Remarquons que nous n'avons pas de moyen de déterminer β (dans la géométrie originale {sphère, plan}) avec précision. **On peut simplement retenir que la valeur de ν_a est un bon « guide » pour rendre compte de la fréquence de contact expérimentale ν_c .**

Nous aurions pu, au lieu de fixer d'emblée les constantes C_e , C_h et β , déterminer le rapport $C_h \beta / C_e$ afin de reproduire les données relatives à un couple de particules (*i.e.* d_{eq} et ν_c) et confronter finalement le modèle aux données reproduites sur la figure 2.9. Ceci nous aurait évidemment conduit à la conclusion que la fréquence de contact produite par le modèle empirique à deux particules sous-estimait de manière systématique la valeur de ν_c mesurée pour une assemblée de billes. En d'autres termes, il n'est pas possible, pour un même jeu de constantes C_e , C_h et β , de reproduire à la fois ν_c et $\nu_c^{(2)}$, puisque les mesures montrent que $\nu_c^{(2)}$ est toujours inférieure à ν_c d'un facteur 4.

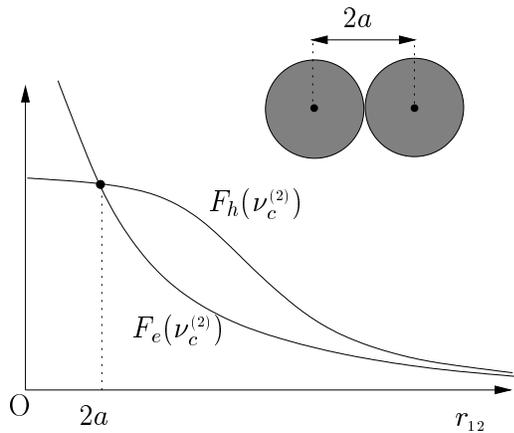


FIG. 5.2 – Schéma des profils respectifs de la composante répulsive F_e et de la composante attractive F_h donnés par le modèle d'interaction semi-empirique, à la fréquence $\nu = \nu_c^{(2)}$: les deux forces s'équilibrent pour $r_{12} = 2a$.

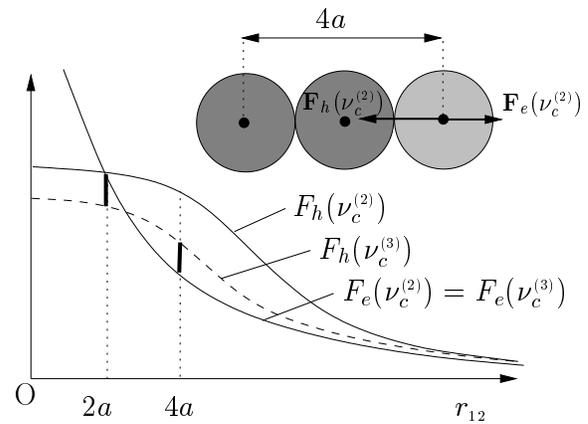


FIG. 5.3 – Schéma des profils respectifs de la composante répulsive F_e et de la composante attractive F_h donnés par le modèle d'interaction semi-empirique (traits pleins). Dans notre modèle la composante répulsive électrique ne dépend pas de la fréquence. A $\nu = \nu_c^{(2)}$: les deux forces s'équilibrent pour $r_{12} = 2a$ mais ne s'équilibrent pas pour $r_{12} = 4a$. Le profil de la composante attractive menant à une force totale nulle sur la particule « claire » est tracé en trait-tirets. Ce profil correspond à une fréquence $\nu_c^{(3)} > \nu_c^{(2)}$.

Cette différence entre ν_c et $\nu_c^{(2)}$ peut être interprétée en tenant compte de la différence de profils entre la composante répulsive F_e et la composante attractive F_h . Considérons une paire de particules de rayon a en contact à la fréquence $\nu = \nu_c^{(2)}$. Cette situation est schématisée sur la figure 5.2. A cette fréquence, les deux composantes ont des profils respectifs tels que pour $r_{12} = 2a$, $F_e = F_h$. Supposons qu'une troisième particule se juxtapose aux deux premières (fig. 5.3) et faisons un bilan des forces sur cette nouvelle particule (en gris clair sur la figure), dans l'hypothèse d'interactions purement additives. Les forces attractives et répulsives auxquelles est soumise la particule « claire » de la part de la particule « sombre » située à une distance $2a$ se compensent, tandis que l'attraction et la répulsion subies de la part de la particule qui se trouve à une distance $4a$ ne se compensent pas (la composante attractive l'emporte) : finalement, à $\nu = \nu_c^{(2)}$, la particule « claire » est attirée vers l'agrégat. Le profil attractif correspondant à la fréquence $\nu_c^{(3)}$, pour lequel chaque par-

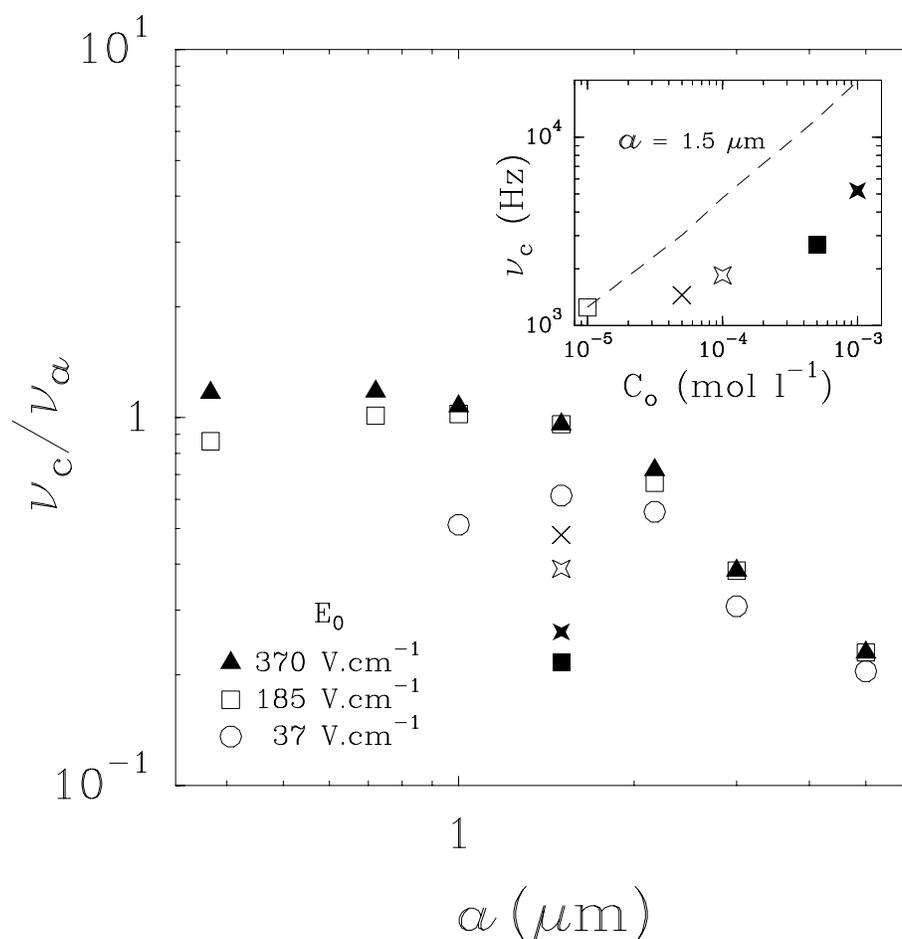


FIG. 5.4 – Rapport entre la fréquence de contact expérimentale ν_c et la fréquence ν_a (formule 4.36) en fonction du rayon a des particules pour trois amplitudes de champ différentes. Ce rapport est toujours compris entre 0.22 et 1.2. En médaillon sont reportées les fréquences de contact expérimentales mesurées pour $a = 1.5 \mu\text{m}$ de rayon et une amplitude de potentiel de 5 V, en fonction de la concentration en sel C_0 de l'électrolyte (les rapports ν_c/ν_a correspondants sont reportés sur la figure principale). On constate que la croissance des valeurs expérimentales en fonction de C_0 est moins rapide que la croissance de la fréquence ν_a (en trait-tirets).

ticule subit une force totale nulle est trace en trait-tirets sur la figure 5.3. On en déduit que $\nu_c^{(2)} < \nu_c^{(3)}$. On peut supposer, même si ce n'est pas complètement évident, que la fréquence de contact $\nu_c^{(n)}$ est une fonction croissante du nombre n de particules par agrégat. Cet argument n'est en fait pas valable pour trois particules puisque dans une configuration de

moindre énergie (triangulaire), les particules sont distantes de $2a$, mais il reste valable dès que le nombre de particules est supérieur. Enfin, sachant que la portée des interactions reste finie (et si l'image précédente est correcte), $\nu_c^{(n)}$ doit atteindre une valeur limite pour $n \rightarrow \infty$. La croissance de $\nu_c^{(n)}$ avec le nombre n de particules dans l'agrégat peut être testé de manière simple, en étudiant, grâce au dispositif de lévitation optique, l'évolution de la fréquence de contact dans une assemblée de n particules.

La croissance éventuelle de la fréquence de contact en fonction du nombre de particules par agrégat ne suffit cependant pas à expliquer la décroissance plus forte de ν_c aux grands rayons. On peut cependant avancer un début d'explication : il semble que le nombre de particules par agrégats (pourvu que l'on adopte le protocole expérimental décrit au paragraphe 2.2.1) soit une fonction décroissante de la taille des billes. Si cette observation est confirmée, on peut, en utilisant l'argument « $\nu_c^{(n)}$ fonction croissante de n » justifier la décroissance plus forte de ν_c aux grands rayons ($a > 1 \mu\text{m}$). Une étude sérieuse de la morphologie des agrégats, c'est à dire de l'état du système agrégé nous permettrait de répondre au moins partiellement à cette question.

On peut finalement noter, pour clore ce chapitre, que le rapport ν_c/ν_a est toujours compris entre 0.22 et 1.2 (fig. 5.4). Ainsi, même si l'on ne peut conclure que $\nu_c = \nu_a$, cette dernière fréquence donne dans une large gamme de rayon de particules, de paramètres de champ et de concentrations, un ordre de grandeur acceptable de la fréquence d'agrégation ν_c .

5.4 Conclusion du chapitre 5

Nous avons proposé une ébauche de modèle semi-empirique pour l'interaction de paire, fondée sur les résultats expérimentaux du chapitre 3 et les considérations théoriques du chapitre 5. Les résultats produits par le modèle présentent des ordres de grandeurs et des tendances cohérentes avec les observations effectuées sur une assemblée de particules. Cependant, même si la fréquence de contact ν_c^{emp} produite par le modèle « à deux particules » est une fonction décroissante de la taille a des billes : (i) elle surestime la valeur expérimentale ν_c mesurée pour une assemblée de billes (fig. 5.1), au moins pour les valeurs des constantes C_e , C_h et β utilisées ;

(ii) la décroissance de la valeur expérimentale ν_c est plus marquée aux grands rayons ($a > 1 \mu\text{m}$) qu'aux petits, tendance qui n'est pas rendue par le modèle - ce point peut éventuellement s'expliquer par une décroissance de la fréquence de contact en fonction du nombre de particules par agrégat due à la différence de profil des composantes attractives et répulsives ; (iii) enfin, on observe expérimentalement une croissance de ν_c en fonction de la concentration en sel C_0 , plus lente que celle prévue par le modèle ($\nu_c^{\text{emp}} \propto \sqrt{C_0}$). On peut toutefois conclure que la valeur de $\nu_a = \omega_a/2\pi$ est un bon « guide » pour rendre compte de la fréquence de contact expérimentale ν_c .

Conclusion et perspectives

Nous avons présenté une étude aussi exhaustive que possible du comportement bidimensionnel d'une assemblée de particules colloïdales sous champ électrique alternatif au voisinage d'une surface conductrice. Nous avons fait varier les paramètres ϕ_0 , ν et a qui sont respectivement l'amplitude de la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule électrique, la fréquence de ce forçage, et le rayon des particules colloïdales. Il ressort de cette étude expérimentale qu'à ϕ_0 et a fixés, il existe une fréquence de contact ν_c (pour $a = 1.5 \mu\text{m}$ et $\phi_0 = 5 \text{ V}$, on mesure par exemple $\nu_c \sim 1.3 \text{ kHz}$) telle que pour $\nu < \nu_c$, les particules forment des agrégats « cristallins » dont la taille caractéristique ($\sim 10 - 100$ particules) dépend de a de la fraction surfacique recouverte après sédimentation et de « l'histoire » du système. Pour $\nu \gg \nu_c$ les particules ne sont plus en contact et la distance entre billes est piquée autour d'une valeur qui (dans nos conditions expérimentales et pour le protocole adopté) est de l'ordre de quelques rayons de particule. La répartition des particules ressemble alors à une organisation hexagonale « thermiquement » perturbée.

Nous avons choisi de nous intéresser aux processus qui sous-tendent le phénomène d'agrégation, au détriment d'une étude précise de la morphologie des agrégats. Certaines observations nous ont permis de formuler des hypothèses quant à la nature des mécanismes mis en jeu. En étudiant le comportement d'une paire de particules colloïdales isolée, nous avons vérifié que le phénomène d'agrégation résultait de la compétition entre une composante hydrodynamique attractive et une composante répulsive dipôle induit-dipôle induit dont les dépendances respectives en fréquences sont différentes (la première dominant à haute fréquence et la seconde à basse fréquence). Nous avons, dans un premier temps documenté la répulsion électrique par l'étude du comportement d'une paire de billes maintenues en volume *i.e.* loin des électrodes. L'évidence d'une composante électrique répulsive, quelle que soit la fréquence de forçage nous a permis de déduire que la composante hydrodynamique attractive était intrinsèquement liée à la présence de la surface conductrice. Rappelons ce que l'on entend par « composante hydrodynamique attractive ». Certaines expériences effectuées grâce à un dispositif de lévitation optique nous ont conduit aux

conclusions suivantes : une bille située près d'une surface conductrice génère dans son voisinage un flot hydrodynamique dans lequel les autres particules sont attirées.

Nous avons alors consacré une grande partie de nos travaux à la compréhension et à la modélisation du flot hydrodynamique centripète généré par une bille isolée (et responsable de l'attraction). L'étude directe de l'écoulement (par exemple dans une configuration où une petite particule marque l'écoulement d'une particule plus grosse, *cf.* paragraphe 3.3.3) s'est avérée délicate. Nous avons donc pris le parti d'étudier un modèle de drainage électro-osmotique à la surface conductrice généré par un défaut diélectrique dans une géométrie simple. Ce modèle était censé contenir les mêmes ingrédients physiques que le système original {sphère diélectrique, plan conducteur}. La géométrie dans laquelle nous avons d'abord effectué les calculs est la suivante : une bande diélectrique (modélisant la particule) est localisée à même la surface conductrice inférieure de la cellule électrique. Cette géométrie que nous qualifierions de géométrie « 2D » est invariante selon l'axe de la bande : la symétrie de ce nouveau problème était donc différente de celle du système d'origine. En suivant l'idée de Yeh *et al.* [65], nous avons établi l'expression de la vitesse de glissement électro-osmotique rectifiée **à la surface conductrice** correspondant au drainage de la couche diffuse (électriquement chargée) par la composante tangentielle du champ électrique due à la présence « perturbante » du défaut isolant.

Nous avons prévu (par un calcul perturbatif) puis observé expérimentalement un écoulement « répulsif » engendré par la bande diélectrique et structuré en deux rouleaux symétriques. La taille de ces rouleaux ($l_s(\omega)$) et l'intensité de l'écoulement sont des fonctions décroissantes de la fréquence, ce qui explique la prédominance de la composante répulsive électrique à haute fréquence dans le cas d'une assemblée de billes. L'observation expérimentale s'est faite dans une géométrie {bande diélectrique, plan conducteur} très proche de la géométrie théorique « 2D » : une bande de résine photo-réactive de $15 \mu\text{m}$ de large et $0.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur était collée sur la plaque conductrice inférieure. Ce dispositif expérimental nous a permis de vérifier expérimentalement la décroissance en $1/x^3$ (où x note la distance horizontale à l'axe de la bande) de l'intensité du flot hydrodynamique engendré en volume. Nous avons ensuite généralisé le calcul « 2D » à une géométrie à symétrie cylindrique afin de nous rapprocher de la géométrie {sphère diélectrique, plan conducteur} originale. Les résultats de ce calcul en géométrie cylindrique prévoient une décroissance de l'intensité du flot comme $1/r^4$ (où r est la distance au défaut) et une dépendance fréquentielle de ce flot identique au cas 2D. Les expériences « tests » relatives à la géométrie axisymétrique, que nous pourrions effectuer en collant une pastille circulaire de résine photo-réactive sur la plaque inférieures n'ont pu être réalisées, faute de temps.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons proposé une ébauche de modèle destinée à

rendre compte des observations effectuées sur un couple et une assemblée de particules. Ce modèle rend compte d'une décroissance de la fréquence de contact en fonction du rayon a des colloïdes et d'une croissance de cette fréquence en fonction de la concentration en sel C_0 de l'électrolyte. Il produit, d'une manière générale, une fréquence de contact de l'ordre de $\nu_a = \omega_a/2\pi$, ce qui, dans une gamme assez étendue de taille de billes, d'amplitude de potentiel et de concentration en sel, est cohérent avec les ordres de grandeur observés. Toutefois, il ne rend pas compte de plusieurs observations corollaires. Il n'explique pas la décroissance plus marquée de ν_c en fonction de a pour les grandes tailles de particules ($a > 1 \mu\text{m}$) et prévoit une croissance de ν_c en $\sqrt{C_0}$ alors que l'expérience met plutôt en évidence une croissance en $C_0^{1/4}$.

Pour expliquer, à terme, ces divergences entre théorie et observations, nous devons effectuer plusieurs expériences complémentaires. Il faut en premier lieu documenter plus précisément chaque composante de l'interaction de paire. La remontée de l'intensité de la composante électrique dipolaire observée aux basses fréquences (*cf.* paragraphe 3.2.2) doit être comprise clairement pour être ensuite éventuellement intégrée au modèle. On prévoit pour cela de reproduire les expériences menées sur une paire de particules maintenues dans le volume de l'électrolyte, en faisant cette fois varier la concentration en sel, la taille des colloïdes et leur charge surfacique. Quant à la composante attractive, elle devra être étudiée dans la configuration expérimentale d'origine (par exemple, dans la situation décrite au paragraphe 3.3.3). Notons qu'il faudra, au préalable, tester la validité du modèle de drainage dans une géométrie cylindrique, en utilisant les mêmes techniques expérimentales de photo-lithographie que pour le modèle « 2D ».

Finalement, une étude de la morphologie des agrégats (taille caractéristique *etc...*), en fonction de la fraction surfacique recouverte après sédimentation et du protocole adopté, semble indispensable, si l'on veut élucider les différents points obscurs concernant le comportement collectif. Une expérience préliminaire pourra consister à mesurer la fréquence de contact $\nu_c^{(n)}$ d'un agrégat isolé en fonction du nombre n de particules dans cet agrégat (au moyen du dispositif de lévitation optique). Cette étude nous renseignera sur une éventuelle intervention de phénomènes purement collectifs. Il reste, en conclusion de nombreuses expériences à effectuer si l'on veut comprendre plus finement les phénomènes observés. Nous avons cependant « dégrossi » le travail et précisé, du point de vue du comportement général du système et des ordres de grandeurs, les idées précédemment évoquées dans la littérature. D'autre part, certaines parties de ce travail apportent une contribution à des domaines autres que celui de la matière molle. Le chapitre 4 intéresse en particulier le domaine de la « micro-fluidique » qui traite de la conception et de la maîtrise des écoulements à l'échelle du micromètre [3, 10, 22, 24, 49, 50, 57, 63].

Annexe A

Méthodes de discrétisation utilisées dans la résolution numérique de la réponse d'une cellule vide à un échelon de tension.

Nous avons discrétisé l'espace avec un pas variable, afin d'avoir une bonne résolution dans la couche de Debye tout en gardant un nombre raisonnable de points. Nous avons procédé de la manière suivante.

Chaque double couche a été divisée en 99 intervalles de même longueur, et le reste de la cellule en 801 intervalles eux aussi de même longueur (mais supérieure à la première). Ainsi, nous avons une famille de 1000 points et une famille de 999 intervalles, que l'on notera respectivement $\{z_i\}_n$ et $\{h_i\}_{n-1}$ ($n = 1000$). Le profil de pas initial comportait deux marches (une pour chaque couche de Debye) et pour lisser ces discontinuités nous avons eu recours à une méthode de "diffusion" qui consistait à recalculer z_i en prenant la moyenne de z_{i-1} et z_{i+1} , puis à recalculer $h_i = z_i - z_{i-1}$. En itérant une centaine de fois ce procédé nous avons obtenu une variation progressive du pas de discrétisation spatiale.

Il est utile de donner la forme des équations discrètes utilisées dans le programme, puisque la variation du pas de discrétisation spatiale modifie la forme classique du Laplacien discret. Nous noterons ρ la densité de charges, ϕ le potentiel électrique, et pour simplifier, on notera ρ_i et ϕ_i , au lieu de $\rho(z_i)$ et $\phi(z_i)$. L'exposant t désignera l'instant où l'on regarde la grandeur considérée et l'intervalle de discrétisation en temps sera noté τ .

Le Laplacien discret en une dimension (par exemple de la densité de charge) calculé en

z_i prend alors la forme suivante :

$$\Delta_i \rho = -\frac{2}{h_i h_{i-1}} \rho_i + \frac{2}{h_{i-1}(h_i + h_{i-1})} \rho_{i-1} + \frac{2}{h_i(h_i + h_{i-1})} \rho_{i+1}. \quad (\text{A.1})$$

Nous allons donc donner chaque équation sous sa forme continue puis immédiatement après sous sa forme discrète. L'algorithme de calcul utilisé est un algorithme d' Euler implicite du premier ordre et il ne faut pas s'étonner que les valeurs au temps t soient définies en fonction des valeurs au temps $t + 1$. En fait chaque incrémentation en temps nécessite l'inversion d'un système que nous précisons par la suite.

La première équation utilisée est l'équation de Poisson $\partial_{zz}\phi = \rho/\varepsilon_0\varepsilon$, qui ne pose pas de problème particulier, puisqu'elle est indépendante du temps. Sa forme discrète s'écrit :

$$-\frac{\rho_i^{t+1}}{\varepsilon} = -\frac{2}{h_i h_{i-1}} \phi_i^{t+1} + \frac{2}{h_{i-1}(h_i + h_{i-1})} \phi_i^{t+1} + \frac{2}{h_i(h_i + h_{i-1})} \phi_{i+1}^{t+1} \quad \text{pour } 1 < i < n. \quad (\text{A.2})$$

La seconde équation régit l'évolution temporelle de la charge. Elle s'écrit sous sa forme continue :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + D\kappa^2 \rho = 0.$$

Sa forme discrète s'écrit quant à elle :

$$\rho_i^t = \left[1 + D\kappa^2\tau + \frac{2D\tau}{h_i h_{i-1}} \right] \rho_i^{t+1} - \left[\frac{2D\tau}{h_{i-1}(h_i + h_{i-1})} \right] \rho_{i-1}^{t+1} - \left[\frac{2D\tau}{h_i(h_i + h_{i-1})} \right] \rho_{i+1}^{t+1} \quad \text{pour } 1 < i < n. \quad (\text{A.3})$$

A ce stade de l'analyse, nous avons un système de $2n - 4$ équations à $2n$ inconnues. Pour obtenir un système complet, il reste à discrétiser les conditions aux limites (1.58), (1.59)).

Les conditions de flux nul en $z = \pm L/2$ (*i.e.* pour $i = 1$ et $i = n$) donnent :

$$\begin{cases} \rho_2^{t+1} - \rho_1^{t+1} + \kappa^2 \varepsilon (\phi_2^{t+1} - \phi_1^{t+1}) = 0, \\ \rho_n^{t+1} - \rho_{n-1}^{t+1} + \kappa^2 \varepsilon (\phi_n^{t+1} - \phi_{n-1}^{t+1}) = 0. \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Enfin les conditions de Gouy-Stern en $z = \pm L/2$ (*i.e.* pour $i = 1$ et $i = n$) s'écrivent :

$$\begin{cases} \phi_n^{t+1}(h_{n-1} + \lambda_c) - \lambda_c \phi_{n-1}^{t+1} = -V_e h_{n-1}, \\ \phi_2^{t+1}(h_1 + \lambda_c) - \lambda_c \phi_1^{t+1} = V_e h_1. \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Notons \mathbf{X}^t le vecteur $(\phi_1^t, \dots, \phi_n^t, \rho_1^t, \dots, \rho_n^t)$. Les équations discrétisées précédentes forment un système linéaire de $N = 2n$ équations à $N = 2n$ inconnues de la forme :

$$[\mathbf{M}] \cdot \mathbf{X}^{t+1} = \mathbf{B}(\mathbf{X}^t), \quad (\text{A.6})$$

que l'on doit résoudre à chaque incrémentation du temps.

La résolution du système s'est faite au moyen d'un algorithme itératif de type Krylov qui assure une convergence rapide (le temps de convergence varie en N) et surtout une bonne stabilité même si la matrice $[\mathbf{M}]$ n'est pas symétrique, ce qui est le cas.

Les conditions initiales utilisées pour définir le vecteur $\mathbf{B}(\mathbf{X}^0)$ étaient très simples : la densité était prise uniformément nulle immédiatement après l'établissement de la différence de potentiel. Et pour chaque longueur de cellule le nombre N_t d'itérations en temps était pris de telle sorte que le temps total $N_t\tau$ était égal à $4\tau_L$.

Annexe B

Compléments des calculs présentés au chapitre 4

B1. L'expression complète de (*i.e.* sans faire l'hypothèse que $qL \rightarrow \infty$) est la suivante :

$$\begin{aligned} \langle v_{s,q}^{(1)} \rangle_t &= \mathcal{V}'_q \sin(qx), \\ \text{avec } \mathcal{V}'_q &= \frac{1}{(1 + \alpha_0)^2} \left(\frac{\phi_0}{L} \right)^2 \frac{\varepsilon}{\eta q} \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_L^2} \\ &\quad \left[\frac{2((\omega/\omega_q)^2 - 1) \sinh^2(qL) + 4 \cosh^2(qL)}{((\omega/\omega_q)^2 - 1)^2 \sinh^2(qL) + 4(\omega/\omega_q)^2 \cosh^2(qL)} \right]. \\ \text{et } \omega_q &= \frac{D(1 + \alpha_0)q}{\lambda_D}. \end{aligned}$$

On vérifie que $\mathcal{V}'_q \rightarrow \mathcal{V}_q$ lorsque $qL \rightarrow \infty$.

B2. Un simple changement de variable dans (4.25) donne :

$$\begin{aligned} \langle v_s \rangle_t &= V_a \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{F}(aq) \frac{q}{q^2 + (\Gamma_a/a)^2} \sin(qx) dq, \quad (\text{B.1}) \\ \text{où } \Gamma_a &= \frac{\omega \lambda_D a}{D(1 + \alpha_0)}. \end{aligned}$$

La fonction $\hat{G}(q) = q/[q^2 + (\Gamma_a/a)^2]$ est la transformée de Fourier de :

$$G(x) = \frac{1}{2} S(x) \exp\left(-\Gamma_a \frac{x}{a}\right), \quad (\text{B.2})$$

où $S(x)$ note le signe de x . Ainsi la vitesse de glissement est la transformée de Fourier inverse de $\hat{F}(aq)\hat{G}(q)$. Par conséquent, $\langle v_s \rangle_t / V_a$ peut être exprimée comme le

produit de convolution :

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} = \frac{1}{2a} F(x/a) * G(x).$$

Cette expression peut être réécrite :

$$\begin{aligned} \frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} &= \frac{1}{2a} \exp\left(-\Gamma_a \frac{x}{a}\right) \int_{-\infty}^x F\left(\frac{u}{a}\right) \exp\left(\Gamma_a \frac{u}{a}\right) du \\ &\quad - \frac{1}{2a} \exp\left(\Gamma_a \frac{x}{a}\right) \int_x^{+\infty} F\left(\frac{u}{a}\right) \exp\left(-\Gamma_a \frac{u}{a}\right) du \end{aligned}$$

Dans la limite $x \gg a$ le premier terme est équivalent à :

$$\frac{1}{2a} \exp\left(-\Gamma_a \frac{x}{a}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} F\left(\frac{u}{a}\right) \exp\left(\Gamma_a \frac{u}{a}\right) du,$$

tandis qu'on peut montrer que le second est un o de $\exp(-\Gamma_a x/a)$, si bien qu'en conclusion $\langle v_s \rangle_t / V_a$ est donnée par (4.30) dans la limite $x \gg a$:

$$\begin{aligned} \frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} &= A_a(\omega) e^{-x/l_s(\omega)} \text{ pour } x \gg a, \\ \text{où } A_a(\omega) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(v) \exp(\Gamma_a v) dv. \end{aligned}$$

Regardons plus précisément le comportement de $A_a(\omega)$ en tant que fonction de ω . Dans la limite $\omega \ll \omega_a$ ($\Gamma_a \ll 1$), on montre que A_a tend vers une valeur constante :

$$A_a(\omega) \simeq \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(v) dv. \quad (\text{B.3})$$

Dans la limite opposée de la pulsation A_a est une fonction croissante de ω (la forme exacte n'a pas beaucoup d'importance). Le comportement de A_a est confirmé par les calculs numériques.

B3. Si l'on regarde à une distance x plus grande que l_s alors, la vitesse de glissement prend l'allure d'une distribution δ' et s'écrit :

$$\langle v_s^{(1)} \rangle_t = iC\delta', \quad (\text{B.4})$$

où C est une pure constante. Dans ce cas, $a\hat{F}(aq)\mathcal{V}_q$, qui est la transformée de Fourier de $iC\delta'$ s'écrit :

$$a\hat{F}(aq)\mathcal{V}_q = Cq \quad (\text{B.5})$$

On obtient alors pour v_x :

$$v_x = \frac{C\beta}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} q(1 - |q|z')e^{-|q|z'} \sin(qx). \quad (\text{B.6})$$

Un calcul direct de cette intégrale montre que, pour $x \gg z'$ et $z' \neq 0$:

$$v_x \propto \frac{z'}{x^3}. \quad (\text{B.7})$$

B4. En 3D, la vitesse de glissement s'écrit :

$$\langle \mathbf{v}_s(r) \rangle_t = V_a \Gamma_a \int_0^{+\infty} \tilde{F}(qa) \frac{q}{q^2 + (\Gamma_a/a)^2} J_1(qr) dq \mathbf{e}_r, \quad (\text{B.8})$$

$$\text{où } \Gamma_a = \frac{\omega \lambda_D a}{D(1 + \alpha_0)}.$$

Soit $G(r/a)/a^2$ la transformée de Hankel d'ordre (1) de $\tilde{F}(qa)$ (on suppose que cette fonction existe, ce qui n'est pas trop restrictif) :

$$G(r/a) = a^2 \int_0^{+\infty} q \tilde{F}(qa) J_1(qr) dq. \quad (\text{B.9})$$

On peut alors réécrire le rapport $\langle v_s \rangle_t / V_a$ de la manière suivante :

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} = \frac{\Gamma_a}{a^2} \int_0^{+\infty} \left[\int_0^{+\infty} v G(v/a) J_1(qv) dv \right] \frac{q}{q^2 + (\Gamma_a/a)^2} J_1(qr) dq \quad (\text{B.10})$$

En permutant les deux intégrales, on obtient :

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} = \frac{\Gamma_a}{a^2} \int_0^{+\infty} v G(v/a) \left[\int_0^{+\infty} \frac{q}{q^2 + (\Gamma_a/a)^2} J_1(qv) J_1(qr) dq \right] dv. \quad (\text{B.11})$$

L'intégrale située « à l'intérieur » s'intègre simplement (voir [6]), et l'on obtient :

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} = \frac{\Gamma_a}{a^2} \left\{ K_1(\Gamma_a r/a) \int_0^r v G(v/a) I_1(\Gamma_a v/a) dv + I_1(\Gamma_a r/a) \int_r^{+\infty} v G(v/a) K_1(\Gamma_a v/a) dv \right\} \quad (\text{B.12})$$

Dans la limite $r \gg a$, on peut montrer, sachant que $K_1(x) \sim e^{-x}/\sqrt{2\pi x}$ aux grands x (voir [2]), que l'expression précédente est équivalente à :

$$\frac{\langle v_s \rangle_t}{V_a} \sim \frac{\Gamma_a}{a^2} \frac{e^{-r/l_s(\omega)}}{\sqrt{2\pi r}} \int_0^{+\infty} v G(v/a) I_1(\Gamma_a v/a) dv \quad (\text{B.13})$$

Finalement, la vitesse de glissement 3D se comporte bien comme $e^{-r/l_s(\omega)}/\sqrt{r}$, pourvu que r soit grand devant a .

B5. Si l'on regarde à une distance x plus grande que l_s alors, la vitesse de glissement 3D prend l'allure d'une distribution δ et l'on peut par exemple écrire :

$$\langle v_s \rangle_t = C \delta(r - \epsilon) = C \epsilon \int_0^{+\infty} q J_1(\epsilon q) J_1(rq) dq \quad (\text{B.14})$$

De là, par un raisonnement analogue à B.3, on peut écrire la composante radiale de la vitesse comme suit :

$$v_r = C \epsilon \int_0^{+\infty} q J_1(\epsilon q) (1 - qz') e^{-qz'} J_1(rq) dq. \quad (\text{B.15})$$

L'expression précédente s'intègre (voir [6]) et l'on obtient :

$$v_r = C \sum_{s=0}^{+\infty} \frac{(-1)^s}{s!(1+s)!} \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^{2(s+1)} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d^{2(s+1)}}{dz'^{2(s+1)}} \left[\frac{z'}{(z'^2 + r^2)^{1/2}} \right] + \frac{z'}{r} \frac{d^{2s+3}}{dz'^{2s+3}} \left[\frac{z'}{(z'^2 + r^2)^{1/2}} \right] \right\} \quad (\text{B.16})$$

Finalement, on montre que l'expression précédente est équivalente au premier terme ($s = 0$), c'est à dire à $(C \epsilon^2/2)z'/r^4$ pour $r \gg z'$.

Annexe C

Etude succincte de l'interaction colloïde-surface par RICM (Reflection Interference Contrast Microscopy)

Cet annexe présente un intérêt essentiellement technique. Il s'agissait d'étudier l'interaction entre une particule colloïdale et une surface d'abord non conductrice, et de prolonger cette étude au cas des surfaces conductrices sous champ électrique oscillant (c'est à dire au cas expérimental d'origine). Les informations apportées par cette étude devait trancher quant à la pertinence du scénario de pompage « électro-mécanique » rectifié lié au mouvement vertical de la bille présenté dans la partie 4.2. La technique utilisée permet une étude assez fine des interactions colloïde-surface et constitue un apport technique intéressant à l'arsenal préexistant dédié à ce genre de mesures [13, 29, 34, 45, 47, 48, 58, 61]. D'autre part elle permet l'étude du comportement dynamique d'une particule colloïdale au voisinage d'une surface, étude qui présente un intérêt en soi.

Dans une première partie, nous décrivons le dispositif de RICM (Reflection Interference Contrast Microscopy), et le principe de la mesure. Dans la partie suivante, nous présentons l'étude de l'interaction d'une particule colloïdale avec une surface non conductrice (en l'occurrence du quartz) : cette partie permet essentiellement de valider la méthode de mesure.

C.1 Dispositif expérimental et principe de la mesure

Nous proposons une méthode de mesure de force combinant la RICM et l'utilisation d'un piège optique à deux faisceaux. Nous utilisons la pression de radiation (PR) de deux fais-

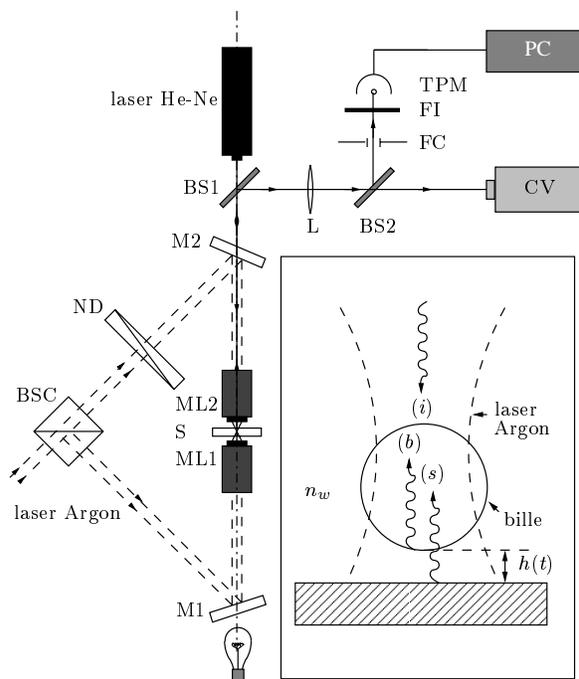


FIG. C.1 – Schéma du dispositif expérimental. Un agrandissement de la bille et des ondes (b) et (s) qui interfèrent est représenté en médaillon.

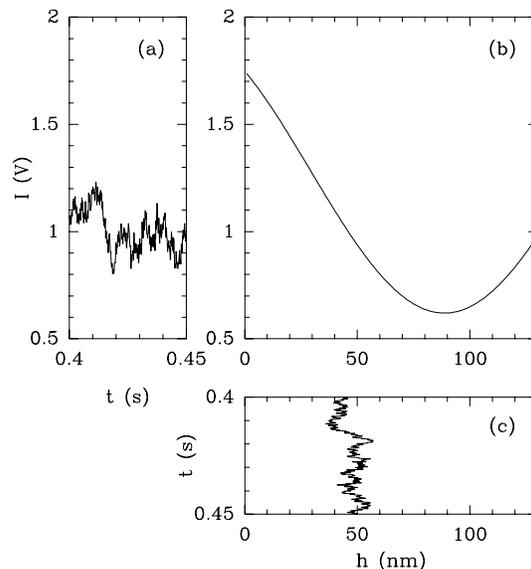


FIG. C.2 – Principe de la mesure d'altitude par RICM. à partir de la forme de l'interférogramme (b), une simple opération d'inversion du signal (a) suffit à reconstruire la trajectoire verticale de la particule.

ceaux laser Argon contra-propagatifs, ce qui nous permet de contrôler la position moyenne de la particule près de la surface, et ce quel que soit le sens de l'interaction particule-surface (repulsif ou attractif). Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure C.1. Les deux faisceaux contra-propagatifs issus du laser Argon sont focalisés dans une cellule de quartz contenant une suspension diluée de billes de latex carboxylées de $2.17\mu\text{m}$ de rayon (Polyscience), dans un électrolyte de soude de concentration $C_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Une particule unique est isolée dans la solution pour effectuer les expériences.

Le faisceau « down » exerce une force de pression de radiation dirigée vers le bas qui en quelques sortes rend la particule plus « lourde ». Ce faisceau est utilisé pour sonder le domaine où l'interaction surface-particule est répulsive, tandis que le faisceau « up » sera dédié au sondage des parties éventuellement attractives de cette interaction. Les faisceaux Argons sont modérément focalisés (la largeur de col des faisceaux est de $3.7 \mu\text{m}$) afin que l'excursion verticale de la bille soit toujours inférieure à la longueur focale des faisceaux

Argon. En effet, le col ω_0 des faisceaux varie comme $\sqrt{\lambda_v l_c}$, où λ_v est la longueur d'onde du faisceau Argon et l_c la longueur confocale de ce faisceau. Un faisceau modérément focalisé aura donc une longueur confocale plus grande qu'un faisceau très focalisé. Ainsi, pourvu que le rayon a de la bille soit inférieur à l_c , la force de pression de radiation exercée sur elle par le faisceau laser sera la même sur une altitude $h \sim l_c$. En résumé, on cherche, en augmentant la longueur confocale du faisceau, à assurer l'indépendance selon h de la force de pression de radiation, pour pouvoir, par la suite, traiter cette force comme un poids effectif. D'autre part, une focalisation modérée du faisceau permet de réduire les effets thermiques. Les puissances appliquées sur l'échantillon sont de l'ordre du milliwatt. Pour plus de détails sur les forces PR, on pourra se référer à [36]. On peut finalement dire que les fonctions de « maintien » de la bille sont assurées par les faisceaux Argons.

Quant au « sondage », il est assuré par un faisceau laser Helium-Neon (He-Ne), coaxial au faisceau laser Argon (*cf.* fig. C.1) et qui est la source du signal interférométrique RICM. Ce dernier est le résultat de l'interférence de l'onde réfléchie par la surface (s) et de l'onde réfléchie par l'interface bille-électrolyte inférieur (b). Il est alors récupéré par un photomultiplicateur (TPM) à travers un filtre confocal (FC) et un filtre interférentiel. Le rôle du filtre confocal est d'isoler l'ordre d'interférence du signal RICM situé sur l'axe. Ce signal $I(h)$ s'écrit, dans la mesure où l'on ne tient pas compte de l'efficacité de collection :

$$I(h) = I_0 + \frac{\Delta I}{2} \cos \left(\frac{4\pi n_e h}{\lambda_r} + \delta \right), \quad (\text{C.1})$$

où n_e est l'indice de réfraction de l'eau. I_0 , ΔI et δ sont des constantes. Ainsi, tant que l'altitude h de la bille reste dans un domaine monotone de la fonction sinusoïdale $I(h)$, on peut aisément remonter à l'évolution temporelle $h(t)$ par inversion (*cf.* fig. C.2).

Du point de vue expérimental, trouver l'origine en h revient à trouver la valeur de la phase δ . La valeur de δ est directement reliée au chemin optique suivi par les ondes à travers la bille et l'on montre que sa valeur dépend de manière critique de la taille a de cette dernière. En d'autres termes une faible variation de a change violemment la valeur de δ . Compte tenu du fait que la dispersion sur les tailles a des billes utilisées est aux alentours de 5%, on en déduit qu'une prédiction théorique de δ est illusoire et que nous devons par conséquent, recourir à une méthode de détermination expérimentale systématique.

Pour déterminer δ nous procédons de la manière suivante : la particule de latex est en premier lieu soulevée et placée à une distance de la surface de l'ordre de $50 \mu\text{m}$, grâce au faisceau laser Argon « up », puis ramenée vers la surface grâce au faisceau « down ». La particule est soumise à la force de pression de radiation du faisceau Argon, à la force de pression de radiation du faisceau rouge et à son propre poids (incluant la poussée d'Archimède). Cette sédimentation « pilotée » donne un signal RICM caractéristique, comme

le montre la figure C.3.a. Deux extrema consécutif sont séparés par $\lambda_r/4n_e = 119$ nm. La particule ralentit clairement à l'approche de la surface (c'est à dire de la partie gauche vers la partie droite de la figure). Ceci est du à l'expulsion du film liquide situé entre la bille et la surface : c'est un phénomène dit de lubrification. La partie gauche de la courbe rend compte d'une descente de la particule à vitesse constante où l'effet de la paroi ne se ressent pas encore, et dans laquelle la force de Stokes équilibre le poids effectif correspondant à la somme poids naturel + PR(He-Ne) + PR(Argon) : on voit d'ailleurs que les extrema sont équidistants. La partie située à l'extrême droite de la courbe rend compte des fluctuations Browniennes de la particule autour d'une position moyenne correspondant à l'équilibre entre la force d'interaction particule-surface et le poids effectif. De la série d'extrema de la figure C.3.a, on peut aisément tirer la trajectoire déterministe de la particule $h(t)$ puisque l'on connaît la distance réelle qui les sépare. Les points de la figure C.3.b correspondent tous (excepté celui situé à l'extrême droite) à des positions où les forces colloïdales n'interviennent pas encore puisqu' à une telle concentration, la longueur de Debye λ_D est de 30 nm environ. On se trouve donc dans un régime de lubrification pur. On peut ajuster de manière relativement précise une trajectoire théorique calculée à l'aide de la formule de Brenner, qui donne la force de frottement de Stokes rectifiée en fonction de l'altitude h de la bille et de sa vitesse \dot{h} : $f(h, \dot{h}) = 6\pi\eta a\zeta(h)\dot{h}$, où η est la viscosité de l'eau, a le rayon de la bille et $\zeta(h)$ le coefficient de frottement visqueux rectifié. L'extrapolation de la courbe théorique aux temps infinis donne la distance absolue entre le mur et le premier extremum et par conséquent la phase absolue. Sur la figure C.3.b, $\delta = 0.79$ rad. La position de contact ($h = 0$) qui en principe donnerait immédiatement δ n'est jamais atteinte puisque la force de pression de radiation compense partiellement la répulsion particule-surface. C'est la raison pour laquelle on doit avoir recours à la méthode précédemment décrite.

C.2 Mesure d'un profil de force répulsif bille-quartz

Il s'agit ici de mesurer le profil d'une interaction *a priori* répulsif particule-surface. Dans le cas présent, la particule est une particule de latex carboxylée de 4.34 μm de diamètre et la surface est en quartz. On peut considérer que la particule est soumise à un potentiel total $\phi_t(h)$ qui est la somme d'un potentiel d'interaction avec la surface $\phi_s(h)$ et du potentiel de poids effectif $\phi_p(h) = -m_e gh$. Ce potentiel correspond à la somme poids naturel + PR(He-Ne) + PR(Argon). Une simple estimation d'ordre de grandeur montre que le mouvement vertical de la bille à température ambiante n'est pas suffisant pour explorer plus que la partie harmonique du potentiel total $\phi_t(h)$, si bien que l'on peut écrire

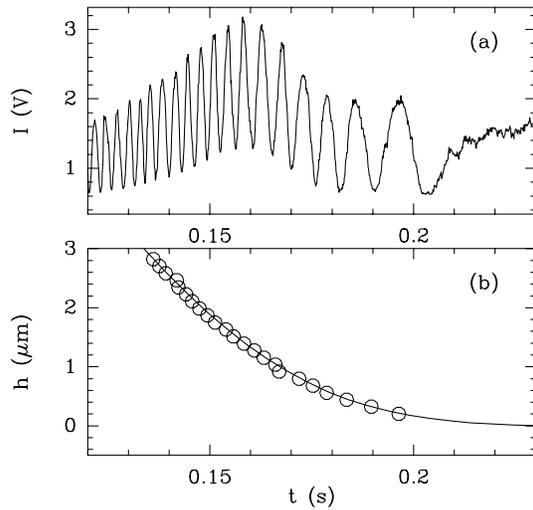


FIG. C.3 – Sédimentation « pilotée » par laser d'une particule de latex et mise en évidence du phénomène de lubrification. Signal RICM (a) et trajectoire de la particule (b). La force totale agissant sur la particule est de 4.46 pN.

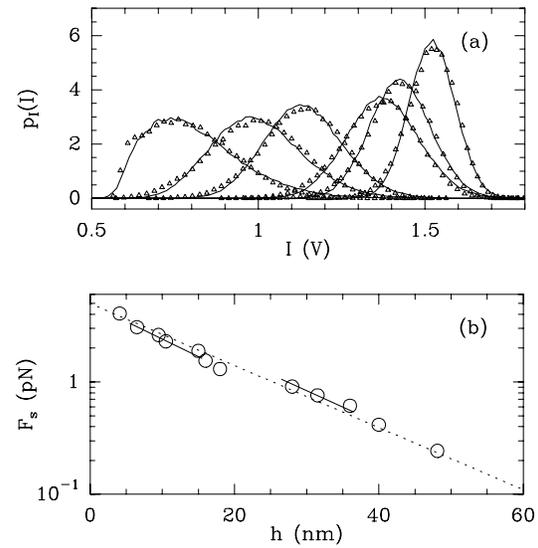


FIG. C.4 – (a) PDF des signaux expérimentaux de RICM (triangles). (b) profil de Force $F_s(h)$ de l'interaction entre une surface de quartz et une bille de latex de $4.3 \mu\text{m}$ dans un électrolyte de soude de concentration $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

la densité de probabilité de présence de la bille comme suit :

$$p(h) = \sqrt{\frac{\phi_s''(\bar{h})}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\phi_s''(\bar{h})(h - \bar{h})^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{C.2})$$

A cause du caractère Gaussien de $p(h)$, la position moyenne \bar{h} dans le temps correspond à l'équilibre des forces (somme des forces nulles). Elle est donnée par la relation $F_s(\bar{h}) = \phi_s'(\bar{h}) = m_e g$. C'est cette relation qui, moyennant une petite astuce, permet d'établir le profil de force. Pour établir ce profil, nous faisons simplement varier la masse effective en changeant la puissance du laser Argon de 3.55 à 34.20 mW en sortie. Cette méthode est résumée sur la figure C.4. Pour chaque puissance, nous enregistrons la fonction de densité de probabilité (PDF) du signal $p(I)$ du signal RICM $I(t)$. Finalement nous déterminons numériquement le couple (\bar{h}, ϕ_s'') , c'est à dire la courbe de Gauss qui, après composition avec l'interférogramme $I(h)$, s'ajuste proprement sur les PDF expérimentales (fig. C.4.a). On remarque d'ailleurs que l'histogramme situé à droite de la figure C.4.a est fortement distordu, ce qui n'est en aucun cas en contradiction avec l'hypothèse d'harmonicité sur le potentiel total. L'assymétrie en question est due au fait que les excursions de la particule

sont localisées près d'un extremum de l'interférogramme, où le signal est très non linéaire en h .

La procédure d'ajustement fournit les deux valeurs \bar{h} et la dérivée ϕ_s'' du profil de force à cette altitude. L'information obtenue est donc redondante. Les données concernant le profil de force sont rassemblées sur la figure C.4.b. Chaque point est relatif à un couple $(\bar{h}, F_s(h))$ et les barres sont deux exemples de pentes $\phi_s''(h)$. On trouve conformément à ce que prédit la théorie de Poisson-Boltzmann un profil exponentiel décroissant.

Cette technique de RICM et PR combinées s'ajoute à l'arsenal préexistant des techniques de mesures de forces colloïdales. La résolution en h est de 5 nm environ. La technique de piègeage optique limite la taille de la particule à un intervalle $[1 \mu\text{m}, 20\mu\text{m}]$, et les forces sondables à la dizaine de picoNewtons.

Bibliographie

- [1] *Handbook of chemistry and Physics (45th edition)*. Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1965.
- [2] M. ABRAMOVITZ et I.A. STEGUN. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publication Inc., New York, 1972.
- [3] A. AJDARI. « Pumping liquids using asymmetric electrode arrays ». *Phys. Rev. E*, 61 : R45–R48, 2000.
- [4] J.L. ANDERSON. « Colloid transport by interfacial forces ». *Ann. Rev. Fluid. Mech.*, 21 : 61–99, 1989.
- [5] M.I. ANGELOVA et B. POULIGNY. « Trapping and levitation of a dielectric sphere with off centred gaussian beams. I : experimental ». *Pure and Applied Optics A*, 2 : 261, 1993.
- [6] H. BATEMAN. *Table of Integral Transforms*. McGraw-Hill Book Copany Inc., 1954.
- [7] J.H. BEAUMONT et P.W.M. JACOBS. « Polarization in Potassium Chloride Crystals ». *J. Phys. Chem. Solids*, 28 : 657–667, 1967.
- [8] A. BONNEFONT, F. ARGOUL, et M.Z. BAZANT. « Analysis of diffuse-layer effects on time-dependent interfacial kinetics ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500 : 52–61, 2001.
- [9] H. BRENNER. « The slow motion of a sphere through a visous fluid towards a plane surface ». *Chem. Eng. Sci.*, 16 : 242–251, 1961.
- [10] M.A. BROWN, A.L. SMITH, et E.J. STAPLES. « A Method Using Total Interference Contrast Microscopy and Radiation Pressure To Study Weak Interaction Forces of Particles Near Surfaces ». *Langmuir*, 5 : 1319, 1989.
- [11] D.L. CHAPMAN. « A contribution to the theory of electrocapillarity ». *Phil. Mag.*, 25 : 475–481, 1913.
- [12] E. CHOW *et al.*. *Nature*, 407 : 983, 2000.

- [13] J.C. CROCKER, J.A. MATTEO, A.D. DINSMORE, et A.G. YODH. « Entropic Attraction and Repulsion in Binary Colloids Probed with a Line Optical Tweezer ». *Phys. Rev. Lett.*, 82(21) : 4352–4355, 1999.
- [14] P. DEBYE et E. HUCKEL. « Zur theorie der elektrolyte ». *Physikalische Zeitschrift*, 1923.
- [15] N.D. DENKOV, O.D. VELEV, P.A. KRALCHEVSKY, I.B. IVANOV, H. YOSHIMURA, et K. NAGAYAMA. « Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates ». *Langmuir*, 8 : 3183–3190, 1992.
- [16] A.S. DIMITROV et K. NAGAYAMA. « Continuous convective assembling of fine particles into two dimensional arrays on solid surfaces. ». *Langmuir*, 12 : 1303–1311, 1996.
- [17] C.D. DUSHKIN, H. YOSHIMURA, et K. NAGAYAMA. « Nucleation and growth of two-dimensional colloidal crystals ». *Chem. Phys. Lett.*, 204 : 455–460, 1993.
- [18] C. FAURE, N. DECOSTER, et F. ARGOUL. « AC field induced two-dimensional aggregation of multilamellar vesicles. ». *Eur. Phys. J. B*, 5 : 87–97, 1998.
- [19] S. FRADEN, A. HURD, et R.B. MEYER. « Electric-Field-Induced Association of Colloidal Particles ». *Phys. Rev. Lett.*, 63 : 2373–2376, 1989.
- [20] J. FRÉCHETTE et T.K. VANDERLICK. « Double Layer Forces over Large Potential Ranges as Measured in a Electrochemical Surface Forces Apparatus ». *Langmuir*, 17(24) : 7620–7627, 2001.
- [21] T. GONG et W.M. MARR. « Electrically Switchable Colloidal Ordering in Confined Geometries ». *Langmuir*, 17 : 2301–2304, 2001.
- [22] A. GONZALEZ, A. RAMOS, N.G. GREEN, A. CASTELLANOS, et H. MORGAN. « Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. II. A linear double layer analysis ». *Phys. Rev. E*, 61 : 4019–4028, 2000.
- [23] M. GOUY. « Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte ». *Journal de Physique (4^e série)*, 9 : 457–468, 1910.
- [24] N.G. GREEN, A. RAMOS, A. GONZALEZ, H. MORGAN, et A. CASTELLANOS. « Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. I. Experimental measurements ». *Phys. Rev. E*, 61 : 4011–4018, 2000.
- [25] J. HAPPEL et H. BRENNER. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1991, 1991.
- [26] R.J. HUNTER. *Foundation of colloid science*. Clarendon Press, Oxford, 1986. cf. références contenues dans cet ouvrage.

- [27] J.N. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, UK, 1991. 2nd edition.
- [28] J.D. JOANNOPOULOS, J.D. VILLENEUVE, et S. FAN. *Nature*, 386 : 143, 1997.
- [29] S. KAWATA et T. SUGIURA. « Movement of micrometer-sized particles in the evanescent field of a laser beam ». *Opt. Lett.*, 17 : 772, 1992.
- [30] A.A. KORNIŠEV et M.A. VRONTYNTSEV. « Conductivity and space charge phenomena in solid electrolyte with one mobile charge carrier species, a review with original material ». *Electrochimica Acta.*, 26 : 303–323, 1981.
- [31] P.A. KRALCHEVSKY et K. NAGAYAMA. « Capillary forces between colloidal particles ». *Langmuir*, 10 : 23–36, 1994.
- [32] P.A. KRALCHEVSKY et K. NAGAYAMA. « Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomenbranes ». *Adv. Colloid Interface Sci.*, 85 : 145, 2000.
- [33] P.A. KRALCHEVSKY, V.N. PAUNOV, I.B. IVANOV, et K. NAGAYAMA. « Capillary meniscus interaction between colloid particles attached to a liquid-fluid interface ». *J. Colloid Interface Sci.*, 151 : 79–94, 1992.
- [34] K. LAN, N. OSTROWSKY, et D. SORNETTE. « Brownian dynamics close to a wall studied by photon correlation spectroscopy from an evanescent wave ». *Phys. Rev. Lett.*, 57(17), 1986.
- [35] J. LYKLEMA. *Fundamentals of Interface and Colloid science*. Academic Press, London, 1995.
- [36] G. MARTINOT-LAGARDE. « Effets mécaniques de la lumière sur des sphères de polystyrène dans l'eau : mesure et applications physico-chimiques ». *Thèse de physique (Bordeaux I)*, 1995.
- [37] G. MARTINOT-LAGARDE, B. POULIGNY, M.I. ANGELOVA, G. GREHAN, et G. GOUESBET. « Trapping and levitation of a dielectric sphere with off-centred Gaussian beams. II. GLMT analysis ». *Pure and Applied Optics*, 4 : 571–585, 1995.
- [38] F. NADAL, A. DAZZI, F. ARGOUL, et B. POULIGNY. « Probing the confined dynamics of a spherical colloid close to a surface by combined optical trapping and reflection interference contrast microscopy ». *Applied Phys. Lett.*, 79 : 3887, 2001.
- [39] F. NADAL, C. YBERT, A. AJDARI, B. POULIGNY, et F. ARGOUL. « Electrically induced interactions between colloidal particles in the vicinity of a conducting plane ». *Physical Review E*, 65 : 061409, 2002.

- [40] R.W. O'BRIEN. « The solution of the electrokinetic equations for colloidal particles with thin double layers ». *J. Colloid Interface Sci.*, 92 : 204–220, 1983.
- [41] R.W. O'BRIEN et R.J. HUNTER. « The electrophoretic mobility of large colloidal particles ». *J. Canad. J. Chem.*, 59 : 1878–1887, 1981.
- [42] R.W. O'BRIEN et R.J. HUNTER. « The electrophoretic mobility of large colloidal particles ». *Can J. Chem.*, 59 : 1878–1887, 1983.
- [43] R.W. O'BRIEN et L.R. WHITE. « Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle ». *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 74 : 1607–1636, 1978.
- [44] G.Y. ONODA. « Direct observation of two-dimensional, dynamical clustering and ordering with colloids ». *Phys. Rev. Lett.*, 55 : 226–229, 1985.
- [45] Y. OSHIMA, H. SAKAGAMI, K. OKUMOTO, A. TOKOYODA, T. IGARASHI, K. SHINTAKY, S. TORIDE, K. KABUTO, et I. NISHIO. « Direct Measurement of infinitesimal depletion force in a colloidal polymer mixture by laser radiation pressure ». *Phys. Rev. Lett.*, 78 : 3963, 1997.
- [46] P. PIERANSKI. « Two-dimensional interfacial colloidal crystals ». *Phys. Rev. Lett.*, 45 : 569–572, 1980.
- [47] D.C. PRIEVE, S.G. BIKE, et N.A. FREJ. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 90 : 209, 1990.
- [48] J. RÄDLER et E. SACKMAN. « On the Measurement of Weak Frictionnal Forces by Reflection Contrast Microscopy ». *Langmuir*, 8 : 848, 1992.
- [49] A. RAMOS, H. MORGAN, N.G. GREEN, et A. CASTELLANOS. « ac electrokinetics : a review of forces in microelectrode structures ». *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 : 2338–2353, 1998.
- [50] J.M. RAMSEY et A. van den BERG, éditeurs. *Micro Total Analysis Systems 2001*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [51] P. RICHETTI, J. PROST, et P. BAROIS. « Two-dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres ». *J. Physique Lettres*, 45 : 1137–1143, 1984.
- [52] Y. SAAD et M.H. SCHULTZ. « GMRES : a generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems ». *J. Sci. Stat. Comput.*, 7(3) : 856, 1986.
- [53] M. Von SMOLUCHOWSKI. « Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider losungen. ». *Z. Physik. Chem.*, 92 : 129–168, 1917.
- [54] M. SMOLUCHOWSKY. *Handbuch der Electricität und des Magnetismus*, volume II. L. Graetz, 1921.

- [55] Y. SOLOMENTSEV, M. BOHMER, et J.L. ANDERSON. « Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition : a hydrodynamic model. ». *Langmuir*, 13 : 6058–6068, 1997.
- [56] Y. SOLOMENTSEV, S.A. GUELCHER, M. BEVAN, et J.L. ANDERSON. « Aggregation Dynamics for two Particles during Electrophoretic Deposition under Steady Fields ». *Langmuir*, 16 : 9208–9216, 2000.
- [57] H.A. STONE et S. KIM. « Microfluidics : basic issues, applications and challenges ». *AIChE Journal*, 47 : 1250–1254, 2001.
- [58] T. SUGIMOTO, T. TAKHASHI, H. ITOH, S. SATO, et A. MIRAMATSU. « Direct Measurement of Interparticular forces by the Optical Trapping Technique ». *Langmuir*, 13 : 5528, 1997.
- [59] M. TRAU, D.A. SAVILLE, et I.A. AKSAY. « Field-induced layering of colloidal crystals ». *Science*, 272 : 706–709, 1996.
- [60] M. TRAU, D.A. SAVILLE, et I.A. AKSAY. « Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces ». *Langmuir*, 13 : 6375–6381, 1997.
- [61] J. WALZ et D. PRIEVE. « Prediction and Measurement of the Optical trapping Forces on a Microscopic dielectric sphere ». *Langmuir*, 8 : 3073, 1992.
- [62] J.M. WEISSMANN, H.B. SUNKARA, A.S. TSE, et S.A. ASHER. *Science*, 274 : 959, 1996.
- [63] G. WHITESIDES et A.D. STROOCK. « Flexible methods for microfluidics ». *Physics Today*, 54 : 42–48, 2001.
- [64] E. YABLONOVITCH. *J. Opt. Soc. Am.*, 10 : 283, 1993.
- [65] S.R. YEH, M. SEUL, et B.I. SHRAIMAN. « Assembly of ordered colloidal aggregated by electric-field induced fluid flow ». *Nature*, 386 : 57–59, 1997.