



HAL
open science

Étude expérimentale du glissement liquide-solide sur surfaces lisses et texturées

Pierre Joseph

► **To cite this version:**

Pierre Joseph. Étude expérimentale du glissement liquide-solide sur surfaces lisses et texturées. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : 2005PA066214 . tel-00011075

HAL Id: tel-00011075

<https://pastel.hal.science/tel-00011075>

Submitted on 21 Nov 2005

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité

Physique des Liquides

présentée par Pierre JOSEPH

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Étude expérimentale du glissement sur surfaces lisses et texturées

Soutenue le 22 septembre 2005

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Lydéric BOCQUET	Rapporteur
Mme	Anne-Marie CAZABAT	Président
M.	David QUÉRÉ	Rapporteur
M.	Patrick TABELING	Directeur de thèse
Mme.	Olga VINOGRADOVA	Examineur

*Scivola, Scivola vai via
Non te ne andare
Scivola, Scivola vai via
Via da me*

Vinicio Capossela

Remerciements

Je remercie l'ensemble des membres du jury, Anne-Marie Cazabat pour avoir accepté de présider mon jury, David Quéré et Lydéric Bocquet pour avoir rapporté sur mon manuscrit, et dont les commentaires et interrogations ont beaucoup contribué à la fin de ma thèse, et Olga Vinogradova.

Je remercie sincèrement Patrick Tabeling, mon directeur de thèse, qui a encadré ce travail avec constance, et a su me communiquer une part de son esprit de synthèse, nécessaire à l'orientation des expériences, à une lecture plus efficace d'articles spécialisés, et à la présentation cohérente des résultats. Merci à Hervé Willaime pour son aide scientifique et technique.

Un grand merci à Armand Ajdari, théoricien, directeur de l'UMR, et pourtant toujours disponible pour discuter de l'interprétation des mesures ou d'un test expérimental de telle ou telle idée. Et merci à Denis et Vincent, formés à l'école AA...

Je remercie le double papa Edouard, membre fondateur du MMN, dont l'humour un rien flegmatique et le talent pour dépêtrer des situations technico-informatico-scientifiques sont inégalables (merci à Christille qui l'a bien aidé à devenir papa)...

Merci à Charles et Fridolin, en post-doc au début de ma thèse, qui m'ont montré quelques unes des facettes de ce métier complexe...

Merci à Arash le bel Iranien Suisse qui m'a donné une part de sa rigueur en micro-fabrication, et à Jean-Baptiste (JB) le bel Angevin Bordelais toujours prêt à discuter d'une transformée de Fourier ou un script matlab récalcitrants. Ils m'ont surtout permis de ne pas faire trop mauvaise figure au quiz, au pub de la rue du pot de fer. J'espère qu'il y aura d'autres collaborations-week-end à Bordeaux ou ailleurs dans le futur...

Que serait cette thèse sans mes collègues thésards ? Merci Guillaume (si la PIV avec piezo, petits canaux et petits traceurs fluo continue, c'est grâce à tes «bo-allez» résolu sur le balcon du labo), Jacques (et tes rapports et tests sans fins, une mine d'or pour les microfluidiciens anonymes, les shadoks te remercient), et Laure (la source d'énergie naturelle renouvelable inépuisable).

Le cru 2004 de post-docs du MMN a été particulièrement riche, merci à Valessa et son naturel, Julie et son rire communicatif, Jacques l'esthète (combien de problèmes scientifiques débattus sur le balcon), et Barbara...

Merci à l'ensemble des membres théoriciens du PCT, David, Jean-Baptiste, Lucas, Cyril... les diners de labo dans la salle de séminaire sont une tradition appréciable. Un grand merci à Gabriele, si efficace pour débloquer une commande ou corriger mes maladrotes administratives.

Les résultats de la dernière partie de cette thèse seraient sans aucun doute bien plus maigres sans le passage au laboratoire de Diane, que je remercie pour sa volonté, son efficacité et sa spontanéité. Elle a su me supporter en cet été un peu agité... et merci à Mathilde qui a accepté de nous laisser manipuler sur ses surfaces, fabriquées avec tant d'attention.

Merci aux membres des labos alentours, la bavarde Emanuela qui n'hésite pas à inonder un labo pour faire rire ses copains, Cécile si crédible déguisée en arbre, Hugues qui m'a en particulier permis de faire les images AFM de caractérisation des surfaces (merci à Christian Fretigny, qui m'a formé à l'AFM), Francesca la meilleure pour se faire voler un vélo ou nous présenter ses copains Francesco, Francesca et Francesco...

Merci à Rémi, champion de la brasse (à bas Reynolds s'il-vous-plaît), et des discussions politiques ou philosophiques (parfois de comptoir mais c'est bien aussi).

Merci à Jean-Christophe (JC), avec qui j'ai partagé stages CIES, cafés, clopes, sand-

wiches, bières et amitié. Merci pour ton soutien, ton humour, et les spins sur réseau Kagomé.

Je remercie mon équipage de fiers marins du COYCH de m'avoir aidé à occuper mes vacances, et d'avoir peuplé cet été de rédaction de belles victoires d'étapes souvent nocturnes...vous m'avez montré l'exemple en ne lâchant rien jusqu'à la fin, chapeau la colo...Bravo Fabien, Erwan, Pierre-Lau, Tug, Vince, Fanche, Pyl, Balof, Nicopo, et les autres!

J'aurai passé ces trois années à tes côtés, Anne-Catherine, merci à toi pour tous ces moments partagés.

Le laboratoire MMN est devenu comme une maison pour moi, merci à l'hospitalité de G305, JC, Laure, Guillaume, Francesca, Julie, Clémentine et Michael, Rémi, Jac et Vanessa ; ne vous en faites pas, Fanfan a pris le relais à Lyon...

Enfin, je remercie le glissement, si timide, un peu trop sensible peut-être ? Il a occupé pas mal de mon temps, et je l'en félicite. Longue vie au glissement !

Table des matières

Introduction	9
I Glissement liquide—Solide : effets intrinsèques	13
1 Introduction au phénomène de glissement : rôle et potentialités lors d’une réduction des échelles	17
1.1 Effets de surface et miniaturisation	17
1.1.1 Lois d’échelle	17
1.1.2 Écoulement de Poiseuille avec glissement partiel	18
1.2 Applications potentielles	21
1.2.1 Réduction de perte de charge	21
1.2.2 Dispersion hydrodynamique de Taylor-Aris	22
1.2.3 Mélange ou effet en volume	23
1.3 Cas des écoulement gazeux : effet de raréfaction	24
2 État de l’art : phénomènes en jeu et caractérisations expérimentales	25
2.1 Dépendance avec les paramètres physiques	25
2.1.1 Rôle du mouillage – force de l’interaction liquide-solide	26
2.1.2 Influence de la rugosité	27
2.1.3 Nanobulles et film lubrifiant	29
2.1.4 Linéarité de la condition limite hydrodynamique	31
2.1.5 Effets électriques	33
2.2 Aperçu des techniques expérimentales	34
2.2.1 Mesures de dissipation	34
2.2.1.1 Mesures de perte de charge	34
2.2.1.2 Machines de forces et AFM modifié	35
2.2.2 Mesures locales	37
2.2.2.1 Ondes évanescentes	37
2.2.2.2 Corrélations d’intensité	39
2.2.3 Autres mesures	40
3 Une méthode originale de mesure du glissement : vélocimétrie par particules résolue en z	43
3.1 Introduction	43
3.1.1 Principe de la mesure	43
3.1.2 Pourquoi confiner ?	43
3.2 Montage expérimental	44
3.2.1 Écoulement	44
3.2.2 Environnements optique et mécanique	46
3.2.3 Enregistrement des données	47

3.2.4	Bilan expérimental : déroulement d'une expérience	48
3.3	L'imagerie de vitesse par corrélations d'intensité ou PIV	49
3.3.1	La méthode	49
3.3.1.1	Principe	49
3.3.1.2	Corrélations d'images et mesure de déplacement	50
3.3.1.3	Champ de vitesse	51
3.3.1.4	Quelques développements	51
3.3.2	Problèmes spécifiques à la Micro-PIV	53
3.3.2.1	Illumination en volume	53
3.3.2.2	Les traceurs	54
3.3.3	Procédure et algorithme retenus	54
3.4	Distribution d'intensité selon l'axe optique et résolution axiale	56
3.4.1	Distribution d'intensité près du plan de focalisation	57
3.4.2	Profondeur de champ et tranche de mesure	58
3.4.3	Mesure de la position du mur	60
3.4.3.1	Pic d'intensité	61
3.4.3.2	Traceurs adsorbés et pollution de la surface	64
3.5	Incertitude sur la mesure	64
3.5.1	Effet de la profondeur de champ finie	65
3.5.2	Mouvement brownien	69
3.5.3	Incertitude sur un ajustement linéaire	72
3.5.4	Bilan	73
3.6	Des traceurs passifs ? effets électriques et hydrodynamiques	73
3.6.1	Hydrodynamique près des murs	74
3.6.2	Déplétion électrostatique, couche de Debye–Huckel	75
3.6.3	Électrophorèse dans le potentiel d'écoulement	78
4	Résultats sur surfaces lisses hydrophiles et hydrophobes	81
4.1	Caractérisation des substrats	81
4.2	Substrats lisses hydrophiles	82
4.2.1	Les surfaces	83
4.2.2	Profils de vitesse	83
4.2.3	Longueur de glissement	86
4.3	Substrats lisses hydrophobes	87
4.3.1	Préparation des surfaces	87
4.3.2	Longueurs de glissement sur substrats hydrophobes	91
4.3.2.1	Greffage hétérogène	91
4.3.2.2	Surfaces homogènes	91
4.3.2.3	Effet de gaz dissout	93
4.3.2.4	Mesures sur le PDMS	95
4.4	Conclusion : fragilité d'un glissement géant sur substrat lisse.	95
II	Glissement sur surfaces texturées : intérêt et premiers résultats	97
5	Surfaces rugueuses (super-)hydrophobes : mouillage et glissement effectif	101
5.1	Introduction : la super-hydrophobie	101
5.1.1	Deux états de mouillage	102
5.1.2	Critère de transition entre ces deux états	102
5.2	Hydrodynamique avec conditions aux limites modulées : glissement effectif	103

5.2.1	Problématique	103
5.2.2	Structure de l'écoulement et glissement effectif	104
5.2.2.1	Structure tridimensionnelle : champ de vitesse	104
5.2.2.2	Glissement effectif	106
5.2.2.3	Résultats expérimentaux	108
5.2.3	Approche expérimentale retenue	109
5.2.3.1	Systèmes étudiés	109
5.2.3.2	Adaptation de la technique de PIV	110
6	Premiers résultats sur surfaces microtexturées en PDMS : structure de l'écoulement	111
6.1	Lignes transverses à l'écoulement	111
6.1.1	Géométrie des surfaces	111
6.1.2	Remplissage des canaux et pression d'imprégnation	112
6.1.3	Structure de l'écoulement, glissement modulé	115
6.1.3.1	Déflexion de l'interface	115
6.1.3.2	Profils de vitesse	117
6.2	Lignes parallèles à l'écoulement	121
6.2.1	Morphologie, remplissage des canaux et imprégnation	121
6.2.2	Structure de l'écoulement, glissement modulé	122
6.3	Conclusion de ces observations	124
7	Premiers résultats sur surfaces super-hydrophobes en silicium fluoré : glissement effectif	125
7.1	Caractéristiques des surfaces ; contrôle de l'écoulement	125
7.1.1	Propriétés des surfaces	125
7.1.2	Environnement microfluidique sur ces substrats	126
7.2	Mesure de profils de vitesse	127
7.2.1	Résultats	127
7.2.2	Glissement effectif : discussion	131
	Conclusions des mesures sur surfaces texturées	133
	Conclusion générale	134
	Annexes	137
A	Microfabrication des canaux	137
B	Mesure de potentiels Zeta par électroosmose / électrophorèse	141
C	Application à une étude rhéologique : profil de vitesse d'un fluide non Newtonien	145
D	Lois de glissement pour l'Helium et l'Azote	149
	Bibliographie	159

Introduction

L'écoulement d'un fluide est décrit par l'hydrodynamique, qui le représente comme un milieu continu. Pour connaître complètement le champ de vitesse, notion clef de cette discipline, il faut ajouter à l'équation en volume une condition limite qui traduit son comportement sur une paroi solide. Si la condition de non glissement généralement adoptée, qui suppose la vitesse relative liquide—solide nulle, est très robuste, elle n'en demeure pas moins un postulat de l'hydrodynamique. La question de son origine et de sa validité a été posée dès la naissance de ce domaine, par ses fondateurs, et Navier [107] puis Maxwell [96] ont proposé de la remplacer par la condition aux limites plus générale suivante :

$$\mathbf{v}_t = b \frac{\partial \mathbf{v}_t}{\partial z}, \quad (1)$$

où la grandeur introduite, b , est la longueur de glissement, et \mathbf{v}_t la composante de la vitesse parallèle au solide. Cette équation intervient naturellement dans le cas d'un écoulement gazeux comme une conséquence de la raréfaction, et b est alors fixée par le libre parcours moyen λ du gaz et l'efficacité du transfert de quantité de mouvement de la paroi aux molécules de gaz incidentes.

Plus généralement, elle traduit l'égalité entre la contrainte par transport diffusif de la quantité de mouvement au sein du fluide de viscosité η , $\eta \frac{\partial \mathbf{v}_t}{\partial z}$, exercée sur la paroi, et la friction que le solide communique au fluide via un coefficient de frottement α , $\alpha \mathbf{v}_t$. D'un point de vue pratique, on peut voir la condition 1 comme une position effective de l'interface, repoussé pour les propriétés hydrodynamiques en volume à une distance b dans le solide, selon le schéma de la figure 1. b est ainsi souvent dénommée longueur d'extrapolation (notons que l'extrapolation est linéaire), et cette dernière interprétation géométrique permet souvent de comprendre ou de prévoir ses conséquences sur un écoulement.

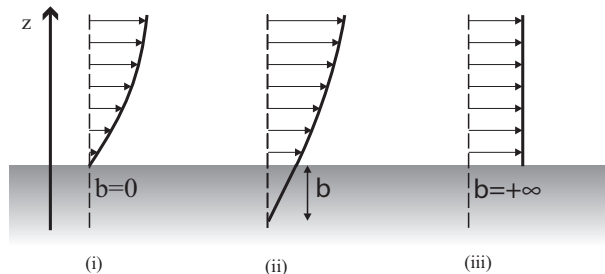


FIG. 1: Différentes conditions aux limites : glissement nul (i), partiel (ii) caractérisé par la longueur de glissement b , et total (iii) qui correspond à une condition de cisaillement nul.

Sur la figure 1, la condition (i) correspond au non-glissement, (ii) est caractérisée par une longueur de glissement fini – on parle dans ce cas de glissement partiel, et (iii) est un glissement infini qui traduit un cisaillement nul à la paroi, condition assez bien

vérifiée pour une interface liquide—gaz, la contrainte exercée par le gaz sur le liquide étant très faible.

Plus d'un siècle d'accord entre les expériences et les théories incluant une condition de non-glissement ont renforcé la croyance en son universalité. Cependant ces dernières années, l'émergence de systèmes miniaturisés dont les propriétés sont fortement liées aux interfaces, le développement de techniques expérimentales – machine de force et microscope à force atomique ou ondes évanescentes en optique – permettant de sonder les échelles nanométriques, et l'apparition des simulations capables d'accéder aux propriétés de fluides modèles par de véritables expériences numériques ont conduit à de nombreux travaux sur la nature du frottement liquide—solide. Il est au centre d'une intense activité de recherche, et si chaque étude nous renseigne sur le comportement d'un système donné, on constate l'absence d'une réelle cohérence entre les mesures, simulations ou modèles. L'ordre de grandeur d'un éventuel glissement et sa variation avec les paramètres du système ne sont pas à ce jour complètement résolus ou compris.

Hors l'intérêt fondamental du problème, un glissement substantiel, c'est-à-dire dont les effets en volume ne sont pas complètement négligeables, offrirait si on parvient à le maîtriser – voire l'amplifier – un paramètre de contrôle appréciable pour les outils d'analyse chimique ou biologique miniaturisés qui connaissent aujourd'hui un essor considérable. Il ressort néanmoins des résultats que la longueur de glissement reste submicrométrique dans une très grande majorité de cas ; et l'ensemble des travaux s'accorde à souligner l'importance de la rugosité du solide et de la force de l'interaction liquide—solide comme deux des paramètres principaux du système.

Or, les propriétés de mouillage sur des surfaces à la fois rugueuses et hydrophobes (super-hydrophobes) sont très riches. Deux configurations sont possibles selon que le liquide explore ou non les creux de la rugosité ; et l'état adopté par le liquide, l'angle de contact (et son hystérésis entre avancée et reculée) dépendent de la géométrie, de la force de l'hydrophobie et de la pression. En parallèle à la problématique purement hydrodynamique du glissement abordée ici, la fabrication de substrats super-hydrophobes, leur caractérisation et la compréhension des mécanismes à la source de leurs propriétés de mouillage implique de nombreuses équipes de recherche [78, 93, 97]. De plus, une des interprétations proposées pour expliquer les longueurs de glissement «géantes», c'est-à-dire très grande devant la taille des molécules, observées sur certains systèmes est l'éventuelle nucléation de structures gazeuses nanométriques sur une surface hydrophobe. Bien que l'existence de telles nanobulles ne soit pas totalement tranchée, il demeure l'idée d'une lubrification par une interface mixte pour amplifier le phénomène de glissement.

Des travaux expérimentaux, numériques et théoriques très récents ont naturellement cherché à caractériser le glissement effectif d'un système où l'on force la présence d'interfaces composites liquide—gaz et liquide—solide [40, 112, 123], et c'est également la démarche adoptée dans la deuxième partie de cette thèse. Nous présentons donc en deux temps les deux types de systèmes caractérisés :

- la mesure de glissement liquide—solide intrinsèque (avec une incursion vers le système gaz—solide) de l'eau sur substrats lisses à l'échelle nanométrique. Après un résumé de l'état de l'art sur ce type de parois, la mesure de profil de vitesse développée pendant ce travail est présentée, suivie des résultats obtenus.
- Le recours à des surfaces hydrophobes texturées pour exploiter une condition limite mixte, traduite par un glissement effectif. Un rapide tour d'horizon des connaissances sur l'hydrodynamique de tels systèmes précède la présentation et l'interprétation de nos mesures de profils de vitesse sur les deux substrats micro-texturés étudiés.

Première partie

Glissement liquide—Solide : effets
intrinsèques

L'objet de cette première partie est de présenter une caractérisation de la condition limite, pour des systèmes liquide simple—solide «purs», sans échelle de rugosité mésoscopique. Les mesures, même si elles ont lieu à des tailles micrométriques, traduisent le glissement effectif, c'est-à-dire la façon dont la valeur du glissement intrinsèque et la structure de l'écoulement induisent une condition limite macroscopique. On cherche ici à isoler et minimiser les sources de perturbation à la mise en évidence du phénomène ; notre volonté est de travailler avec un système le plus proche possible du cas idéal d'un couple liquide—solide.

Après une description de la conséquence d'un glissement sur un écoulement à une échelle comparable à b , qui amène à ses applications potentielles, une introduction au glissement gaz—solide est proposée, aparté dont la physique est un peu différente mais qui utilise des notions et des outils communs avec notre étude d'un couple liquide—solide.

On dresse un état des lieux sur la compréhension actuelle du phénomène, selon l'importance et l'influence des paramètres du liquide et du solide en contact, avec les grandes lignes des méthodes numériques et théoriques y conduisant ; puis un aperçu des techniques expérimentales à l'origine de beaucoup des résultats précédents est proposé.

La méthode de mesure de profils de vitesse par PIV – acronyme de Particle Image Velocimetry, vélocimétrie par images de particules, qui constitue l'outil utilisé sous une forme originale au cours de cette thèse, est ensuite présentée. On détaille le protocole expérimental et la méthode de mesure – le principe de la PIV, son implémentation à nos systèmes ; et les effets susceptibles de la perturber sont quantifiés.

On présente alors les résultats obtenus sur surfaces hydrophiles et hydrophobes : les caractéristiques de ces surfaces, la méthodologie adoptée pour déduire une valeur de b à partir de chaque expérience, et le bilan pour différents systèmes.

Chapitre 1

Introduction au phénomène de glissement : rôle et potentialités lors d'une réduction des échelles

1.1 Effets de surface et miniaturisation

1.1.1 Lois d'échelle

Un des points clefs de la microfluidique est l'importance accrue du rôle des surfaces par rapport à une situation non miniaturisée. En effet, pour un écoulement confiné dans un système de taille caractéristique L , le rapport surface/volume varie comme $1/L^1$. La physique prenant place à l'interface liquide—solide (ou gaz—solide) est donc amplifiée d'un facteur égal au confinement. Les phénomènes d'adsorption, de mouillage ou d'électrocinétique, qui suivent tous une loi d'échelle en $1/L$, deviennent déterminants en microfluidique [147].

Cette propriété est par exemple utilisée dans des systèmes de concentration par évaporation via une membrane perméable au solvant : sa finesse permet un transport efficace, et la miniaturisation du canal rend sa surface dominante pour la solution à concentrer [85]. Elle peut également être à double tranchant pour la sensibilité de Laboratoires sur Puces à vocation d'analyse de protéines. En effet, la séparation des macromolécules peut par exemple se faire par différence d'affinité avec un réseau de plots fonctionnalisés [104, 105]², mécanisme interfacial pour lequel la réduction des échelles est favorable. Cependant, l'adsorption des protéines et la pollution du système par des impuretés présentes à sa surface ou relarguées par le matériau doivent être minimisées.

On conçoit que le glissement hydrodynamique, phénomène interfacial par essence, puisse jouer un rôle important lors du passage à des échelles micrométriques. Pour quantifier son impact et ses applications potentielles, on résout les équations – qui se réduisent à une forme très simple – de l'hydrodynamique avec les conditions aux limites de glissement partiel de l'équation 1 pour la géométrie bidimensionnelle simple d'écoulement entre deux murs plans parallèles.

¹Pour un canal cylindrique de rayon R , $S/V = 2/R$ par exemple.

²La séparation de macromolécules biologiques est un pan entier de la microfluidique, on pourra consulter les proceedings de la conférence μ -TAS (Micro Total Analysis Systems) par exemple.

1.1.2 Écoulement de Poiseuille avec glissement partiel

On considère dans la suite de cette partie une vitesse orientée selon l'axe x . Les conventions pour les axes sont représentées sur la figure 1.1.

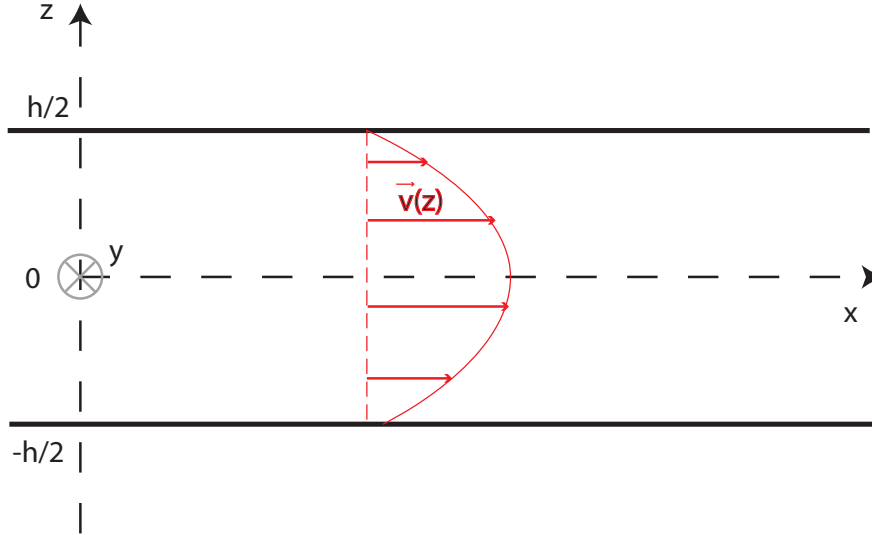


FIG. 1.1: Conventions pour les axes dans le cas d'un écoulement dans un canal rectangulaire.

Le canal est limité par deux parois planes, situées en $z = \pm h/2$. On résout les équations de l'hydrodynamique pour l'écoulement induit par un gradient de pression (une force volumique constante appliquée sur les particules fluides). Les trois conditions de glissement suivantes sont successivement considérées sur ces interfaces :

1. non glissement sur les deux murs,
2. deux parois glissantes (caractérisée par la même longueur de glissement b),
3. glissement sur la seule paroi inférieure.

Dans les trois cas, l'écoulement est indépendant de x , du fait de la grande longueur du système face à ses autres dimensions, et de y , car la largeur w des canaux est grande devant leur épaisseur ; et l'on se place à une distance suffisante des bords latéraux, supérieure à leur profondeur (on se ramène ainsi à un problème bidimensionnel)³. Le champ de vitesse s'écrit donc $\mathbf{v} = v(z)\mathbf{e}_x$.

Pour un fluide newtonien⁴, l'écoulement est régi par l'équation de Navier-Stokes et la conservation de la masse :

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla P + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (1.1)$$

$$\text{et } \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (1.2)$$

auxquelles il faut ajouter les conditions aux limites en $z = \pm h/2$. Pour un canal d'épaisseur $h \approx 10 \mu\text{m}$ et une vitesse typique de $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, si le fluide est de l'eau de viscosité

³La solution exacte du champ de vitesse dans un canal de section rectangulaire sans glissement est par exemple donnée dans [147], l'écart à une parabole est inférieur au pourcent pour un rapport d'aspect $w/h \geq 10$.

⁴Une expérience préliminaire de rhéologie, dont l'étude approfondie fait l'objet de la thèse de Guillaume Degré au MMN, est présentée dans l'annexe C

$\eta = 10^{-3}$ Pa.s, le nombre de Reynolds,

$$Re = \frac{\rho h v}{\eta}, \quad (1.3)$$

est de l'ordre de 10^{-2} . Ainsi, le cadre est celui de la microhydrodynamique, et l'équation de Navier-Stokes se réduit à celle, linéaire, de Stokes. On néglige ici de possibles autres sources de force volumique : la gravité peut être à l'origine du gradient de pression mais elle joue un rôle infime dans un microcanal, et on ne considère pas ici d'écoulement électrocinétique.

Pour un écoulement stationnaire, comme de plus la compressibilité de l'eau est négligeable, le système d'équations se réduit à :

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla P \quad \text{et} \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.4)$$

\mathbf{v} ne dépendant que de z par invariance du système, le gradient de pression est constant le long du canal. Il est noté $-G$ par la suite :

$$G = \frac{P_e - P_s}{L} = -\frac{\partial P}{\partial x}, \quad \text{et} \quad (1.5)$$

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -G, \quad (1.6)$$

où P_e et P_s sont, respectivement, les pressions d'entrée et de sortie.

Le débit volumique est aussi une grandeur importante de l'écoulement – il traduit l'efficacité du transport de liquide. Il est défini selon :

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} v(z) w dz. \quad (1.7)$$

1^{er} cas : conditions de non-glissement

Après deux intégrations, l'équation 1.6 assortie d'une vitesse nulle en $z = \pm h/2$ amène à :

$$v_{ng}(z) = \frac{G}{2\eta} \left[\left(\frac{h}{2} \right)^2 - z^2 \right], \quad (1.8)$$

$$Q_{ng} = \frac{G w h^3}{12\eta}. \quad (1.9)$$

Le profil de vitesse est donc une parabole dans la direction la plus fine des canaux, c'est l'écoulement de Poiseuille. La courbure de vitesse est constante, et déterminée par le gradient de pression, moteur de l'écoulement et à l'origine de la diffusion de la quantité de mouvement selon l'axe z . On peut donner l'expression de quelques grandeurs caractéristiques : la vitesse maximale au centre du canal v_0 , le taux de cisaillement au mur $\dot{\gamma}_w$ et la contrainte visqueuse associée $\sigma_w = \eta \dot{\gamma}_w$:

$$v_0 = \frac{G h^2}{8\eta}, \quad \dot{\gamma}_w = \frac{G h}{2\eta} = 4 \frac{v_0}{h}, \quad \text{et} \quad \sigma_w = \frac{G h}{2}. \quad (1.10)$$

2^{ième} cas : longueur de glissement b identique sur les deux parois

Avec les conditions aux limites de glissement partiel⁵ en $z = \pm h/2$:

$$\eta \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} = -G, \quad \text{et} \quad v'(z = \pm h/2) = \mp b \frac{\partial v'}{\partial z}. \quad (1.11)$$

$$\implies v'(z) = b \frac{Gh}{2\eta} + \frac{G}{2\eta} \left[\left(\frac{h}{2} \right)^2 - z^2 \right]. \quad (1.12)$$

La vitesse du liquide est augmentée en volume d'une valeur constante égale à la vitesse de glissement sur les parois, qui vaut :

$$v_g = v'(z = \pm h/2) = b \dot{\gamma}_w = b \frac{Gh}{2\eta}. \quad (1.13)$$

Elle est reliée à la vitesse maximale $v'_0 = \frac{h\dot{\gamma}_w}{4} (1 + 4b/h)$, au centre du canal, selon :

$$v_g/v'_0 = 4 \frac{b}{h} \left(1 + 4 \frac{b}{h} \right)^{-1} \approx 4 \frac{b}{h}, \quad (1.14)$$

au premier ordre en b/h . Ainsi, pour une vitesse au centre donnée, la vitesse de glissement est proportionnelle au confinement. On peut calculer le taux de cisaillement et la contrainte à la paroi associées :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\partial v'}{\partial z} = \frac{Gh}{2\eta} \quad \text{et} \quad \sigma_w = \eta \dot{\gamma}_w = \frac{Gh}{2}. \quad (1.15)$$

Pour un gradient de pression donné, le cisaillement du fluide et la contrainte qu'il exerce sur la paroi sont identiques à celles du cas non-glissant, puisque le glissement provoque une simple translation du profil.

On déduit de ce profil de vitesse le débit volumique :

$$Q' = \frac{Gwh^3}{12\eta} + b \frac{Gh^2w}{2\eta} = Q_{ng} \left(1 + 6 \frac{b}{h} \right). \quad (1.16)$$

Le débit est donc multiplié par un facteur $1 + 6 \frac{b}{h}$, qui augmente avec le confinement par rapport au cas non glissant, comme le résume la figure 1.3.

3^{ième} cas : une paroi glissante

On obtient de la même façon l'écoulement dans le cas où la longueur de glissement sur le mur supérieur est nulle :

$$v''(z = -h/2) = \frac{\partial v''}{\partial z} \quad \text{et} \quad v''(z = h/2) = 0. \quad (1.17)$$

$$\implies v''(z) = v_{ng}(z) + b \frac{Gh}{4\eta} \frac{1}{1 + b/h} \left(1 - \frac{2z}{h} \right) \quad (1.18)$$

$$Q'' = Q_{ng} \left(1 + 3 \frac{b}{h} \frac{1}{1 + b/h} \right). \quad (1.19)$$

À l'ordre 1 en b/h , la vitesse de glissement et le débit s'expriment :

$$v_g'' = b \frac{Gh}{2\eta} = 4v_0 \frac{b}{h}, \quad (1.20)$$

$$\text{et} \quad Q'' = Q_{ng} \left(1 + 3 \frac{b}{h} \right). \quad (1.21)$$

⁵Il n'est pas nécessaire ici de supposer une condition limite linéaire.

La vitesse de glissement est sensiblement la même que pour deux surfaces glissantes, et l'augmentation de débit est réduite de moitié. Si les résultats diffèrent d'un facteur numérique, les conclusions sont similaires. En particulier pour les mesures de vitesse réalisées, où l'on s'intéresse particulièrement au glissement sur le mur inférieur $z = -h/2$, la nature de la condition aux limites sur la paroi supérieure ne joue aucun rôle.

La figure 1.2 montre l'allure des champs de vitesse obtenus pour les trois cas précédents, pour trois valeurs du rapport de la longueur de glissement au confinement : $b/h = 1/10, 1/6$ et $1/2$.

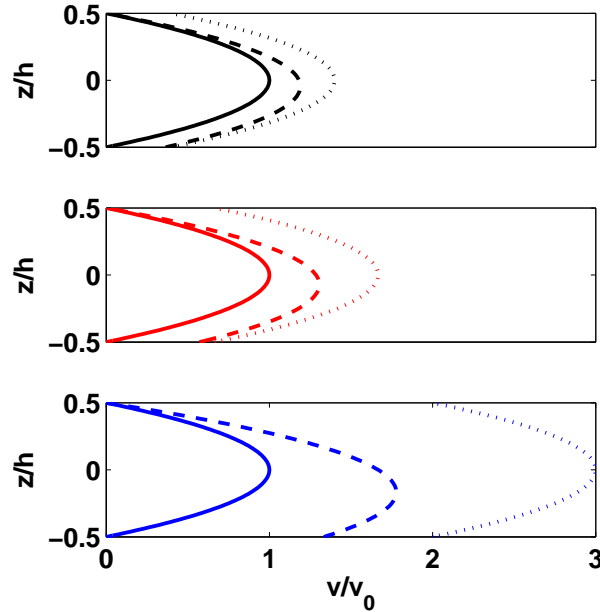


FIG. 1.2: Allure des profils de vitesse avec et sans glissement sur les deux parois d'un canal, pour un glissement $b = h/10$ (en haut), $h/6$ (au milieu), et $h/2$ (en bas). En trait plein, condition de non glissement sur les deux faces, en tirets glissement sur le mur inférieur seul, en pointillés glissement identique sur les deux parois.

Comme on pouvait s'y attendre, l'effet du glissement est donc d'autant plus sensible que b augmente pour devenir comparable à la hauteur du canal.

Ce calcul d'hydrodynamique simple a permis de décrire la structure d'un écoulement de Poiseuille avec ou sans glissement. On peut en déduire – hors l'intérêt fondamental du problème pour notre compréhension des mécanismes interfaciaux – comment le phénomène, s'il est maîtrisé et éventuellement amplifié, pourrait être appliqué.

1.2 Applications potentielles

1.2.1 Réduction de perte de charge

Les résultats obtenus au paragraphe précédent montrent que le phénomène de glissement, s'il devient comparable à une dimension caractéristique du système, pourrait être utilisé pour diminuer la pression à imposer pour obtenir un débit donné. Ce principe, s'il n'est pas pour l'instant utilisé comme atout, mais plutôt comme méthode de caractérisation du glissement, pourrait s'avérer utile par exemple pour diminuer la puissance de systèmes de refroidissement de microprocesseurs miniaturisés à l'extrême. Pour des écoulements à des échelles plus humaines, la dissipation au sein de la couche limite – dont l'épaisseur peut être très petite – serait également réduite.

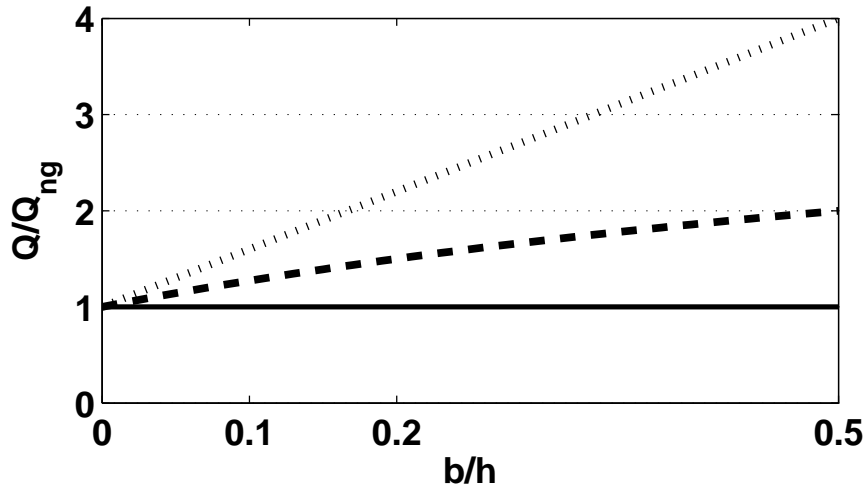


FIG. 1.3: Augmentation du débit par rapport au cas non-glissant en fonction du rapport de la longueur de glissement à l'épaisseur du canal : rapport Q''/Q_{ng} pour une paroi glissante (tirets) et Q'/Q_{ng} (pointillés) pour deux parois glissantes identiques.

Pour une longueur de glissement égale à la moitié de l'épaisseur, pour deux parois glissantes la vitesse à la paroi vaut deux fois la vitesse maximale avec un glissement nul, et le débit est multiplié par quatre.

1.2.2 Dispersion hydrodynamique de Taylor-Aris

Un des effets les plus nets du glissement, en éliminant la nullité de la vitesse près d'une paroi, est de diminuer les différences de vitesse rencontrées par une particule (qu'elle soit une molécule de solvant ou de soluté, une goutte d'émulsion ou bien un colloïde) au centre et au bord du canal lors de l'advection par un écoulement de Poiseuille. Or, cette inhomogénéité de vitesse a pour conséquence directe le phénomène de dispersion hydrodynamique, analysé indépendamment par Taylor et Aris dans les années 1950 [8, 149]. Son origine physique est la diffusion de l'espèce selon la perpendiculaire aux lignes de courant, elle explore donc toute la gamme de vitesse de l'écoulement, ce mécanisme induit l'élargissement d'une tache de concentration. Pour un composé de coefficient de diffusion D , aux temps t_l longs devant le temps de diffusion de l'espèce considérée dans la dimension transverse à l'écoulement ($t_l \gg h^2/D$), l'élargissement par dispersion hydrodynamique d'une tache de l'espèce considérée est donné par la loi suivante⁶ :

$$\sigma_l^2(t) = 2D(1 + P_e^2)t, \quad (1.22)$$

où $P_e = \frac{Vh}{D}$ est le nombre de Peclet associé aux traceurs, V étant la vitesse moyenne de l'écoulement.

On peut traduire de façon semi-quantitative l'effet d'une longueur de glissement sur la relation 1.22 en suivant une démarche (présentée par exemple dans la récente revue de Squires et Quake [139]) qui décompose le mécanisme de dispersion hydrodynamique dans un canal bidimensionnel d'épaisseur h selon les processus se déroulant à différentes échelles de temps :

- (i) à un temps t inférieur devant le temps de diffusion selon l'épaisseur, $\tau_D \sim h^2/D$, une tache est étirée sans diffuser, sur une largeur $u_0 t$, où u_0 est la vitesse maximale

⁶La plus petite dimension du canal n'est pas ici nécessairement la taille pertinente, voir [3] pour une discussion physique de cet effet

de l'écoulement.

- (ii) pour un temps de l'ordre de τ_D , la tache a diffusé sur l'épaisseur, pour atteindre une largeur $W_D = u_0\tau_D$
- (iii) Chaque fine tranche de la tache ainsi formée subit le même mécanisme ((i) puis (ii)), que l'on schématise comme une marche aléatoire de pas de temps τ_D , qui après N pas tend vers une gaussienne de largeur $N^{1/2}W_D$.

Ainsi, après un temps $t \gg \tau_D$, la largeur de la tache de l'espèce est donnée par :

$$W(t) \sim U_0\tau_D\sqrt{t/\tau_D} = u_0\frac{h}{D^{1/2}}t^{1/2} \quad (1.23)$$

Ce qui donne un coefficient de diffusion effectif $D_e = u_0^2h^2/D$. Dans le cas d'un glissement (pris égal à b sur les deux parois pour simplifier), on peut distinguer deux cas :

- (a) Si l'on travaille au même gradient de pression, la vitesse du fluide est simplement augmentée de $4u_0b/h$, l'étirement hydrodynamique est le même. Le temps de diffusion selon l'épaisseur, et le pas de temps de l'étape (iii) restent également τ_D , et le coefficient de diffusion effectif est le même. Cependant on cherche souvent à minimiser l'étalement d'une tache sur une distance donnée, plutôt que sur un temps (c'est le cas pour les systèmes d'analyse miniaturisés où l'on veut transporter une espèce d'un sous-module d'analyse à un autre). Alors le nombre de pas de (iii) est réduit puisque le plug arrive plus tôt en fin de canal. Les vitesses moyennes qui transportent l'espèce avec et sans glissement sont reliées par la même relation que les débits volumiques (équation 1.16). Finalement, dans ces conditions la largeur d'une tache ayant parcouru un canal de longueur L en présence de glissement, est donnée par :

$$W_g \approx W_{ng} \left(1 + 6\frac{b}{h}\right)^{-1/2}, \quad (1.24)$$

où $W_{ng} = (D_eL/v_{m,ng})^{1/2}$ est la largeur de la tache pour un glissement nul. Pour $b = h/10$, on obtient une réduction de largeur relative de l'ordre de 20 % ($W_g/W_{ng} \approx 0.8$).

- (b) Si on travaille à vitesse moyenne du fluide fixée (c'est le cas par exemple si la fréquence d'analyse d'un échantillon est fixée par d'autres contraintes), elle sera induite par un gradient de pression plus faible selon $G_g = G_{ng}/(1 + 6b/h)$, l'étape (i) n'étire la tache que de $u_{0,g} - u_g = G_g h^2/8\eta$, contre $G_{ng}h^2/8\eta$ sans glissement. Les étapes (ii) et (iii) sont similaires dans ce cas, on obtient une réduction de la largeur à la fin du canal au même instant :

$$W_g = W_{ng} \left(1 + 6\frac{b}{h}\right)^{-1}. \quad (1.25)$$

La réduction de dispersion est ainsi estimée à 35 % pour $b = h/10$.

Remarquons toutefois que si l'on cherche à amplifier le glissement, le mécanisme mis en jeu risque de modifier la structure du champ de vitesse en le rendant plus complexe, et d'ainsi augmenter les sources de mélange.

1.2.3 Mélange ou effet en volume

Surface décorée L'écoulement en volume n'est *a priori* affecté par le glissement que d'un facteur de l'ordre de h/b (où h est la plus petite dimension du système). Une

paroi glissante translate cependant la distribution de vitesse, cette propriété peut être une source de recirculation en volume, par exemple en décorant une surface en zones glissantes et non-glissantes alternées, présentées de biais à l'écoulement⁷. Ce phénomène permettrait de mesurer le glissement de façon différentielle, ou pourrait être utilisé comme mélangeur⁸.

Autres... Enfin, notons que la condition limite hydrodynamique peut jouer un rôle important dans deux domaines qui mettent en oeuvre des phénomènes interfaciaux, et des grandeurs à l'échelle submicrométrique :

- (i) les milieux poreux, pour lesquels les interstices sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, et dont le niveau de division rend le rapport surface/volume extrêmement élevé.
- (ii) les phénomènes électrocinétiques, qui mettent en jeu l'hydrodynamique couplée à une distribution de charge dont l'échelle spatiale de variation est la longueur de Debye, de valeur typique dans l'eau dix nanomètres [73].

1.3 Cas des écoulement gazeux : effet de raréfaction

Pour un gaz, la condition aux limites 1, page 11, est une conséquence naturelle de la raréfaction, quantifiée par le nombre de Knudsen Kn , rapport de la taille caractéristique du système au libre parcours moyen λ : $Kn = h/\lambda$.

La longueur de glissement s'écrit alors explicitement selon :

$$b = \frac{2 - \sigma}{\sigma} \lambda, \quad (1.26)$$

où σ est le coefficient d'accommodation. Il est défini comme la fraction de molécules de gaz subissant une réflexion diffuse sur le solide, le reste se réfléchit de façon spéculaire.

Selon un développement au premier ordre en Kn de l'équation de Boltzmann⁹ on peut décrire l'écoulement d'un gaz en régime faiblement raréfié¹⁰ par l'équation de Navier-Stokes, couplée à la condition de glissement partiel 1 : c'est le régime dit de glissement.

Des expériences de perte de charge¹¹ dans des canaux de $1.14 \pm 0.02 \mu\text{m}$ ont permis d'explorer expérimentalement le régime de glissement. La mesure de l'épaisseur, critique pour ce genre d'expériences, a été réalisée par microscopie interférentielle¹². σ est déterminé pour l'Helium et l'Azote sur du verre, la valeur trouvée est de l'ordre de 90%. Le nombre de Knudsen est compris entre 0 et 1, on constate comme attendu un écart au modèle à l'ordre un. La façon de prendre en compte les corrections n'est pas évidente, l'hypothèse de milieu continu est mise en défaut. Les résultats expérimentaux obtenus ici peuvent permettre de tester les différentes descriptions théoriques d'une raréfaction plus importante.

L'article [95] correspondant à ce travail est présenté dans l'annexe D.

⁷Sur une idée originale d'Armand Ajdari, qui a conçu avec A. Strooke un mélangeur basé sur un écoulement électroosmotique sur surface modulée en charge surfacique [144], puis Edouard Brunet a travaillé sur le sujet de l'électrocinétique sur surfaces décorées pendant une partie de sa thèse au MMN.

⁸Aux bas nombres de Reynolds propres à la microfluidique, la rencontre des espèces, générée par la seule diffusion, est souvent une limite aux performances des Lab-on-a-Chip, et il existe de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sur ce sujet [49, 144].

⁹Un argument simple de cinétique des gaz donne le même résultat.

¹⁰Pour $Kn \leq 0.3$ environ, c'est une approximation au premier ordre en Kn

¹¹Ces expériences ont principalement été réalisées par Jean Maurer.

¹²Laboratoire d'Optique Physique, ESPCI, avec Romain Lecaque et Laurent Vabre

Chapitre 2

État de l’art : phénomènes en jeu et caractérisations expérimentales

La possibilité d’un glissement à l’interface liquide—solide a été suggérée dès les premiers temps de la mécanique des fluides, et ce sont les échelles mises en jeu – submicrométriques – qui ont rendu son investigation expérimentale tardive. Le développement d’outils numériques et expérimentaux aptes à sonder ces tailles – et le manque d’une théorie pour justifier ou infirmer un postulat fort de l’hydrodynamique – ont provoqué un renouveau de l’étude du glissement, et de nombreuses caractérisations. Les éléments principaux de la compréhension du système physique sont résumés, suivi d’une présentation des techniques expérimentales utilisées pour déduire une valeur de b .

Un bilan analogue à celui présenté ici est disponible dans les revues de Vinogradova [158] ou Lauga *et al.* [81], qui contiennent en particulier une introduction historique ; et un résumé est proposé par Tabeling [148]. Les thèses de Pit, Cottin-Bizonne ou Schmatko [38, 120, 133] donnent également de nombreux détails, en particulier sur le principe des techniques utilisées et l’interprétation souvent délicate des résultats.

2.1 Dépendance avec les paramètres physiques

La classification suivante tente de séparer les variables à même d’influencer le glissement. Notons que cette démarche reste limitée dans la mesure où les paramètres contrôlant la valeur de b semblent ne pas être indépendant, comme le montrent par exemple les rôles conjugués de l’hydrophobie et du mouillage, abordés dans la deuxième partie.

La condition limite peut *a priori* dépendre des paramètres suivants :

- La force de l’interaction liquide—solide, *via* le mouillage.
- La rugosité du solide.
- La nature de l’interface (principalement fixée par les deux points précédents) : structure du liquide, l’éventuelle déplétion du liquide au voisinage de la paroi, ou encore la formation de nanobulles.
- Les conditions opératoires : importance du forçage (taux de cisaillement), pression de travail, gaz dissout
- Les propriétés électriques du liquide (moment dipolaire, salinité)

Remarque – La validité d’une description en terme de milieu continu utilisant les lois de l’hydrodynamique est confirmée d’une part par les simulations de dynamique moléculaire, dont les résultats coïncident avec les prédictions de la mécanique des fluides dès lors que la taille du système excède une dizaine de taille moléculaire,

d'autre part par l'accord de nombreuses expériences en machine de force avec ces mêmes prédictions, pour une distance entre les parois supérieure à quelques nanomètres. L'enjeu est ici la condition limite hydrodynamique, non le comportement moléculaire de fluides confinés.

2.1.1 Rôle du mouillage – force de l'interaction liquide-solide

Tout d'abord, un paramètre dont l'influence sur le glissement est reconnue de façon quasi-établie est la force de l'interaction liquide-solide, que l'on peut caractériser par l'angle de contact θ . Ainsi, une surface solvophobe interagit faiblement avec le liquide et favorise un glissement important.

Les simulations de dynamique moléculaire, qui utilisent des interactions modèles de Lennard-Jones, permettent ainsi de faire varier l'angle de contact via les termes d'interaction croisée liquide-solide C_{LS} . Si pour deux atomes i et j on écrit le potentiel

$$V_{ij} = \epsilon \left[(\sigma/r_{ij})^{12} - C_{ij}(\sigma/r_{ij})^6 \right], \quad (2.1)$$

où σ est la taille des molécules, θ est donné de façon approchée par

$$\cos \theta = -1 + 2 \frac{\rho_S C_{LS}}{\rho_L C_{LL}}. \quad (2.2)$$

Où l'on a noté ρ_L et ρ_s les densités respectives du liquide et du solide.

Les résultats de Barrat et Bocquet [11, 12], ou Koplík [76] amènent à un glissement nul dans le cas mouillant (la condition de non glissement est même repoussée à une couche moléculaire au sein du liquide), et augmentant avec l'angle de contact jusqu'à 40σ pour une solvophobie très marquée ($\theta = 140^\circ$). Si le sens de variation de b , qui augmente avec une diminution de l'interaction, encourage à utiliser des surfaces non-mouillantes, l'ordre de grandeur du glissement résultant est toujours nanométrique¹.

Deux approches théoriques permettent de quantifier l'impact du mouillage sur le glissement intrinsèque :

- Dans les années 1950, Tolstoï relie [151]² l'énergie de surface et la mobilité moléculaire. Une molécule du liquide doit libérer de la place pour «s'écouler», l'énergie que cette opération nécessite dépend de la tension de surface du liquide γ . Au voisinage d'un solide, c'est la tension interfaciale liquide—solide qui intervient, et donc indirectement θ . Il obtient un glissement nul dans le cas mouillant, variant comme

$$b \sim \exp \left(\frac{\alpha \sigma^2 \gamma (1 - \cos \theta)}{kT} \right) - 1, \quad (2.3)$$

où α est une constante sans dimension. b peut ainsi être bien supérieure à la taille moléculaire σ .

- Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation [11, 18, 19], Barrat et Bocquet relie le glissement à l'angle de contact via le coefficient C_{LS} : $b \propto 1/C_{LS}^2$. En utilisant l'équation 2.2 :

$$b \sim \frac{1}{(1 + \cos \theta)^2}, \quad (2.4)$$

¹Les résultats de Barrat et Bocquet montrent également l'importance de la pression, dont l'augmentation réduit considérablement le glissement en ne permettant pas le développement d'une couche déplétée [11].

²Article en Russe, dont les arguments sont repris par Blake [17] et résumés dans la revue de Lauga [81].

qui augmente avec l'angle de contact et diverge lorsque θ tend vers π . On peut donc atteindre par cette approche également un glissement grand devant σ , seule taille initialement présente dans le modèle.

Ces modèles, et les simulations de dynamique moléculaire de Cieplak et collaborateurs [37] montrent le rôle de la structure de la première couche de fluide sur l'importance du glissement. La récente analyse de Lichter *et al.* [86], par une approche stochastique complétée par des simulations de dynamique moléculaire, précise ce point en attribuant le glissement à une propagation de défauts localisés pour des faibles cisaillements, et à une translation globale de larges domaines pour un forçage plus important.

Les expériences sont globalement en accord avec ces prédictions, de nombreuses observations donnant un glissement nul pour un mouillage total (en machine de force [13, 41, 42, 57, 177, 178], perte de charge [34, 36], AFM modifié [160] ou velocimétrie [152]). Une longueur b de quelques dizaines de nanomètres, compatible avec les analyses théoriques et les résultats des simulations de dynamique moléculaire est obtenue par différents groupes en situation non-mouillante [13, 31, 33, 34, 36, 41].

Certains résultats donnent cependant dans le cas non-mouillant une longueur bien supérieure, de l'ordre du micron [152, 162, 177, 178]; et pour un mouillage total, les équipes de Liliane Léger [84, 120, 121, 133, 134] et Bonaccorso [21, 22] obtiennent une longueur de glissement dans la gamme de la centaine de nanomètres.

Remarque – Les expériences de Schmatko [133, 134] montrent, pour un mouillage et une rugosité similaires, une dépendance de l'amplitude du glissement avec la forme des molécules, des molécules de squalane branchées glissant moins que leur analogue linéaire, l'hexadécane. Ces observations, résumées sur la figure 2.1, confirment l'importance de la structuration des premières couches de liquides au voisinage du mur.

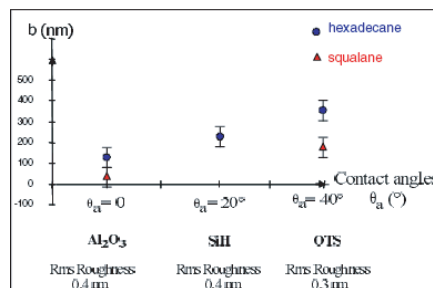


FIG. 2.1: Influence de la forme des molécules sur le glissement, mesuré par recouvrement de fluorescence après photoblanchiment (d'après [134]). Une molécule linéaire (l'hexadécane) en forme de «cigare» qui favorise un alignement présente une longueur b supérieure à celle d'une molécule branchée (le squalane), pour des conditions de mouillage et de rugosité similaires.

2.1.2 Influence de la rugosité

L'autre paramètre qui apparaît immédiatement dans le couple liquide—solide est la rugosité de ce dernier. Intuitivement, l'écoulement induit par une surface modulée se traduit par une dissipation, qui diminue fortement le glissement macroscopique même pour une condition locale de glissement parfait. Le calcul hydrodynamique de Richardson [128], sur une surface glissante avec une rugosité périodique d'amplitude petite devant la taille caractéristique de l'écoulement redonne une condition globale de non-glissement. Jansons [69] reprend un calcul similaire pour une petite fraction c

d'hétérogénéités non-glissantes de taille a disposées aléatoirement sur une paroi parfaitement glissante, la longueur de glissement effective qu'il obtient vaut $b \sim a/c$, qui redonne un glissement quasi-nul, de l'ordre de la taille des défauts dès que c n'est pas trop petit devant 1.

Ponomarev et Meyerovitch obtiennent une condition effective de «frottement» plutôt que de glissement pour une surface non-glissante de rugosité aléatoire. La position à laquelle doit être écrite la condition de non-glissement est repoussée dans le liquide, et doit être couplée à une couche de viscosité supérieure à celle de la solution [122]. Ils arrivent ainsi à la conclusion que la détermination de mesures de glissement sur surfaces rugueuses sous-estime la valeur de la longueur de glissement microscopique.

L'étude par dynamique moléculaire de Galea et Attard [56] montre une influence non-monotone de la longueur de glissement avec la rugosité (qui reste moléculaire, elle est fixée par la taille des molécules solides à compacité constante). Des surfaces dont la taille caractéristique des rugosités est comparable à celle des atomes de liquide sont les seules à redonner un non-glissement. Ils estiment que ce résultat pourrait expliquer les glissements non-nuls obtenus sur surface mouillante par Bonaccorso [22], notons cependant que le glissement donné par leurs simulations reste égal à quelques tailles moléculaires, de plus d'un ordre de grandeur inférieur aux valeurs expérimentales. La structuration du fluide obtenue diminue systématiquement avec la rugosité, et n'est donc pour leurs simulations pas directement corrélée au glissement (qui varie de façon non-monotone).

D'un point de vue expérimental, Zhu et Granick [178] obtiennent un glissement dominé par l'hydrophobie du couple en présence pour une faible rugosité, qui devient quasi-nul et est imposé par les corrugations dès que celles-ci atteignent quelques nanomètres. En particulier, le taux de cisaillement critique au delà duquel ils observent un glissement semble diverger pour une rugosité de l'ordre de 6 nm, comme indiqué par la figure 2.2.

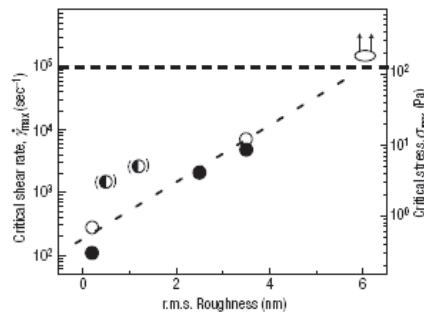


FIG. 2.2: Dépendance avec la rugosité du taux de cisaillement critique pour obtenir un glissement, obtenu par Zhu et Granick en machine de force (d'après [60]).

Les résultats de Pit [121], puis Schmatko [133] par recouvrement de fluorescence semblent confirmer qu'une rugosité même nanométrique peut diminuer très fortement le glissement : ils obtiennent une valeur de b inférieure à 50 nm pour une couche incomplète (donc rugueuse) de silane fluoré pourtant très hydrophobe, contre une valeur de b de 450 nm pour une monocouche lisse d'un silane d'hydrophobie comparable.

Einzel et Panzer ajoute à la condition habituelle de glissement partiel (l'équation 1) l'effet du rayon de courbure R du solide [54]. Écrire la relation {vitesse de glissement / contrainte au mur} en prenant en compte la géométrie courbée les amènent au glissement effectif $b_{ef} = (1/b_0 - 1/R)^{-1}$. Ils en déduisent un glissement macroscopique, la rugosité étant prise en compte comme une modulation locale de courbure (b_{ef} est modulée). Ici

encore la rugosité atténuée donc le phénomène.

En situation non-mouillante, si les mécanismes précédents restent valables, le rôle d'une rugosité est moins évidente, en particulier si on considère l'apparition possible d'une interface composite. On peut séparer selon cette dernière hypothèse – de façon un peu artificielle – les mécanismes en deux effets selon l'échelle des corrugations :

- De façon analogue aux surfaces super-hydrophobes [78,126], présentant un angle de contact apparent très élevé et une physique du mouillage complexe, des aspérités mésoscopiques peuvent piéger des structures gazeuses; on obtient une transition de dé mouillage fonction de la géométrie, l'hydrophobie, et la pression [40]. Dans le cas dé mouillé où le liquide n'explore que les pics de la surface l'écoulement se déroule sur une surface lisse avec une condition limite hétérogène [14, 39, 64, 83, 118]. Ce comportement sera discuté dans la deuxième partie, en comparaison avec des mesures de profils de vitesse sur surfaces volontairement texturées.
- À une échelle plus moléculaire, l'éventuelle présence de structures gazeuses submicrométriques à l'interface eau—surface hydrophobe ajoute à la fois une condition locale de fort glissement pouvant jouer un rôle lubrifiant et une rugosité, source de dissipation.

Ce dernier point est discuté dans le paragraphe suivant.

2.1.3 Nanobulles et film lubrifiant

En parallèle aux efforts visant à la caractérisation du glissement hydrodynamique, la question *a priori* tout aussi simple de la nature de l'interface eau—surface hydrophobe a récemment provoqué de nombreux travaux³.

L'existence ou non de structures microscopiques gazeuses (nanobulles), ou au moins d'une forte réduction de la densité de l'eau près d'une paroi hydrophobe est une question encore ouverte. Or une telle couche serait le moteur d'une lubrification permettant d'expliquer d'une part les forts glissements observés (dans le cas hydrophobe), d'autre part les disparités des différents résultats expérimentaux si les nanobulles sont dépendantes du détail des propriétés de la paroi hydrophobe.

De telles nanobulles ont été observées (en l'absence d'écoulement) par AFM, par Ishida [68] et Tyrrell [155,156]. La figure 2.3 montre la topologie des objets, des «bulles»

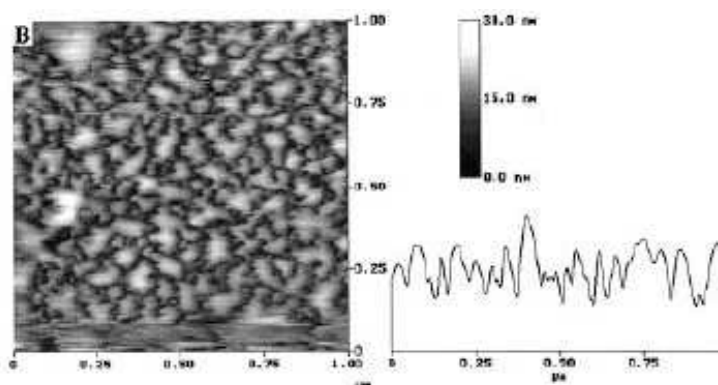


FIG. 2.3: Image AFM d'une surface hydrophobe immergée. d'après [155]

aplaties d'une dizaine de nanomètres de hauteur pour un diamètre de l'ordre de 100 nm,

³La discussion peut être transposée à tout couple liquide—solide solvophobe.

et un taux de couverture de la surface très important. La géométrie aplatie atténue un peu l'instabilité de telles structures en augmentant le rayon de courbure ; mais un rayon de 50 nm correspond tout de même à une surpression de Laplace $2\gamma/R$ de l'ordre de 10 bars, la dissolution des bulles devrait être très rapide ⁴.

Certaines équipes qui ont étudié ce phénomène ont conclu à la présence de nanobulles ou d'une couche de moindre densité de l'eau sur un solide hydrophobe, mesurées par d'autres méthodes (réflectivité des neutrons ou des rayons X, cavitation optique) [20, 26, 70, 135, 142, 159]. D'autres infirment l'existence de structures submicrométriques, comme les expériences en ellipsométrie de Mao *et al.* [92], ou proposent d'interpréter les données AFM par la présence d'un polymère contaminant les surfaces, dont l'adsorption sur une paroi hydrophobe est favorable [55].

Remarque – On peut noter l'existence d'un débat parallèle sur l'origine de l'interaction hydrophobe : sa longue portée et son amplitude étant inexplicable par une théorie de type DLVO. Une interprétation proposée est un pontage capillaire de nanobulles (en particulier la dépendance de la force attractive mesurée avec la quantité de gaz dissout ou de tensioactif, mesurée par Lin et Meyer [87, 103]). Attard propose une analyse thermodynamique de ce phénomène [9, 10] et suppose que les nanobulles préexistent, bien que leur stabilité reste difficilement explicable. Par une approche de champ moyen, Andrienko et collaborateurs démontrent la possibilité d'un pontage, les nanobulles ne se formant selon leur modèle qu'à l'approche de deux surfaces hydrophobes [7].

Le rôle de ce film sur le glissement hydrodynamique peut être vu, selon une image un peu naïve, comme celui d'une couche lubrifiante. Ce type de comportement était déjà invoqué en 1987 par Derjaguin et Churaev [47] ou plus récemment par Lum *et al.* [88] ; Vinogradova propose un modèle à deux couches [158], explicité sur la figure 2.4 (repris par Granick en 2003 [60]). Si le film contre le solide a une épaisseur δ et une viscosité η_f contre η_s pour le solvant, on obtient immédiatement :

$$b = \delta \left(\frac{\eta_s}{\eta_f} - 1 \right) \quad (2.5)$$

b peut être très grand devant l'épaisseur du film si le rapport des viscosités est impor-

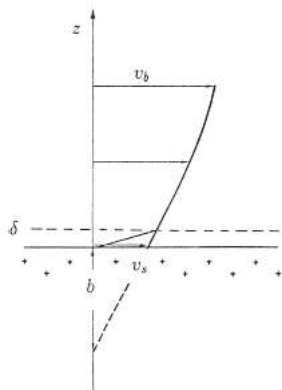


FIG. 2.4: Couche lubrifiante correspondant aux nanobulles sur une paroi hydrophobe (d'après [158]).

tant.

⁴Pour une discussion sur la stabilité des nanobulles, on pourra consulter [10], où Attard défend de façon détaillée leur existence.

Andrienko *et al.* montrent qu'une transition de prémouillage peut amener au-delà d'une température critique à l'existence d'un film lubrifiant près d'un mur, dépendant des propriétés de mouillage [6].

De Gennes [45] suppose l'existence d'un film de gaz à l'interface liquide—solide, d'épaisseur h petite⁵ devant le libre parcours moyen λ , le film se trouve dans un régime moléculaire libre (de Knudsen). Le transfert de quantité de mouvement (contrainte tangentielle) du gaz au solide vaut $\rho v_s v_z$. ρ est la densité du gaz, v_s la vitesse de glissement, et v_z la vitesse des molécules de distribution gaussienne et de valeur moyenne $v_{th}/(2\pi)^{1/2}$, où $v_{th} = (kT/m)^{1/2}$ est la vitesse d'agitation thermique (m est la masse moléculaire). Il donne accès au coefficient de frottement α (défini selon $\sigma = \alpha v_s$), lui-même lié au glissement par $\sigma = \eta \frac{\partial v}{\partial z}$. On obtient ainsi si h est petite devant λ :

$$b \approx \frac{\eta}{\rho v_{th}/(2\pi)^{1/2}}. \quad (2.6)$$

L'ordre de grandeur typique est de quelques microns, et est indépendant de l'épaisseur h du film.

En mesurant la sédimentation de billes dans l'eau, Boehnke *et al.* observent un glissement de l'ordre du micron, qui disparaît si l'expérience est réalisée à pression réduite, ce qui pourrait traduire la nécessité de gaz dissout à l'existence de nanobulles [20].

Lauga et Brenner invoquent la dissolution et compression dynamiques des nanobulles pour expliquer les résultats obtenus en machine de force par Zhu et Granick [177], qui obtiennent à la fois un fort glissement et une dépendance avec le taux de cisaillement [80].

Notons enfin une approche mésoscopique par une discrétisation minimale de l'équation de Boltzmann (discrétisée à la fois dans l'espace physique et pour la quantité de mouvement, méthode dite de «Lattice-Boltzmann» ou LB). Succi a ainsi montré l'influence de la nature de la réflectivité du mur solide (transfert de quantité de mouvement diffus ou spéculaire) sur le glissement donné par ce type de modèle [145]. En introduisant des interactions liquide—solide et liquide—liquide non-idéales, Benzi et collaborateurs [15] montrent (résultats non encore publiés) la possibilité d'une transition de phase du liquide près du mur, signe d'un film lubrifiant. Ils obtiennent ainsi le profil de vitesse présenté sur la figure 2.5(a), dont l'ajustement parabolique loin des parois amène à un fort glissement apparent. Zhang et collaborateurs arrivent selon une démarche du même type à un glissement fonction d'un paramètre d'interaction liquide—solide, le cas non-mouillant amène à un glissement substantiel (figure 2.5(b)).

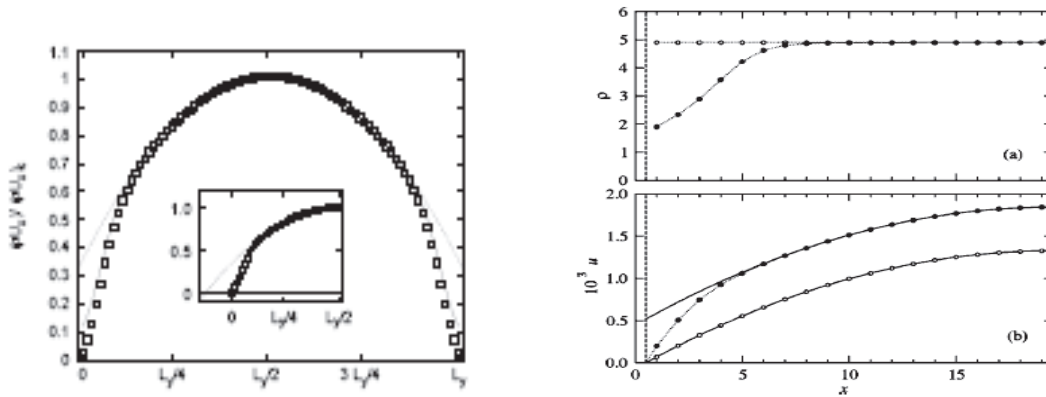
2.1.4 Linéarité de la condition limite hydrodynamique

Une éventuelle dépendance de b avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (ou la contrainte) est une autre question importante de la nature de la condition 1 ; on parle de condition limite linéaire si b est bien définie et indépendante de $\dot{\gamma}$. Sur ce point encore, les expériences et simulations montrent des différences marquées.

La plupart des simulations de dynamique moléculaire amènent à une condition linéaire [11, 12, 37], jusqu'à des cisaillements importants⁶. Thompson et Troian [150] obtiennent une divergence de b pour un taux de cisaillement critique (lorsque la contrainte

⁵ h peut être estimée par les fluctuations thermiques, $h \sim \sqrt{kT/\gamma} \approx 0.3$ nm compatible avec la déplétion obtenue par Barrat et Bocquet. Cette valeur est cependant très petite devant les tailles observées par AFM, on retrouve la question de la stabilité des nanobulles, l'hypothèse d'une sursaturation en gaz semble la plus plausible.

⁶Les échelles de temps et d'espace atteintes par les expériences numériques sont déterminées par les caractéristiques moléculaires, et limitées par la puissance de calcul des ordinateurs. Cependant, même en ne sondant que quelques nanomètres et nanosecondes, la convergence vers les solutions d'une description en terme de milieu continu, quand celle-ci est possible, est très bonne. La complémentarité



(a) Profil de vitesse obtenu par Benzi *et al.* selon une approche «Boltzmann sur réseau» (LB pour lattice-Boltzmann) mésoscopique à deux phases (d'après [15], preprint).

(b) **a)** Densité au voisinage du solide et **b)** profil, obtenus par Zhang *et al.* selon une approche de LB avec un fluide modèle de Van Der Waals, le paramètre d'interaction du modèle correspond à un mouillage nul (d'après [175]).

FIG. 2.5: Profils de vitesse obtenu par la méthode de Boltzmann sur réseau (LB). L'existence d'un film lubrifiant se manifeste par le cisaillement important près des murs, qui amène à un glissement apparent.

arrive aux échelles moléculaires de forces), $\dot{\gamma}_c \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ est cependant de plusieurs ordres de grandeur supérieur à ceux accessibles expérimentalement (inférieurs à 10^6 s^{-1}).

Les expériences de drainage de Craig et Neto [43, 108], par AFM, ou de Zhu [177] en machine de force montrent une non-linéarité de la condition limite, le glissement augmente avec le forçage. Zhu et Granick obtiennent même un taux de cisaillement

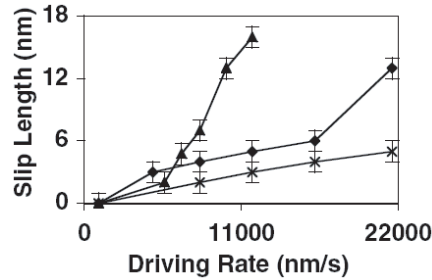


FIG. 2.6: Longueur de glissement en fonction de la vitesse d'approche d'une sphère et d'un plan (le cisaillement moyen est proportionnel à l'abscisse), obtenu par Craig *et al.*, lors d'expériences de drainage par AFM (d'après [43]). Les liquides sont des solutions de sucre de différentes viscosités.

critique en dessous duquel b est nulle, ce taux étant fonction de la rugosité (voir la figure 2.2 dans la discussion sur la rugosité). Spikes et Granick développent cet argument pour déduire par un modèle empirique une équation qui s'accorde bien avec ces résultats [138]. Néanmoins Bonaccorso [22], Cottin-Bizonne [41] ou Schmatko [134] arrivent à une longueur de glissement bien définie pour un couple liquide—solide donné, indépendante de l'importance du forçage. Notons que le modèle de Vinogradova [157, 160] utilisé pour déduire b des mesures de drainage suppose une condition limite linéaire. Comme le cisaillement n'est pas homogène dans ces expériences, la déduction d'une loi

des différentes approches est indéniable, les simulations permettent de prédire des comportements là où l'hydrodynamique macroscopique nécessite un postulat.

$b = f(\dot{\gamma})$ n'est pas totalement justifiée, l'interprétation en terme de non-linéarité est cependant valide⁷. Le modèle de Lauga *et al.* [80] évoqué plus haut fait appel au comportement dynamique de nanobulles pour justifier les observations de non-linéarité. Les valeurs déduites ne sont dans ce cas pas intrinsèques, elles correspondent au caractère dynamique de la méthode de mesure (SFA).

Le mécanisme moléculaire de glissement proposé par Lichter *et al* [86] (introduit dans le paragraphe sur l'influence du mouillage) donne un glissement qui passe d'une valeur donnée à faible cisaillement à une autre valeur supérieure pour un forçage important, le mécanisme à l'origine du glissement évoluant d'une propagation de défauts à une translation globale du liquide.

Cheickh et Koper observent par des mesures de débit à travers un réseau de nanopores une transition de «stick-slip» [30] pour une solution de tensioactifs (du SDS) à une concentration supérieure à la CMC⁸. Ils obtiennent au-delà d'un cisaillement critique, qui augmente linéairement avec la concentration en SDS, une longueur de glissement constante d'une vingtaine de nanomètres. Leur interprétation est la rupture de l'interdigitation de la bicouche de molécules amphiphiles adsorbées à la surface des pores.

2.1.5 Effets électriques

Un paramètre plus récemment introduit dans l'analyse et la recherche des paramètres jouant sur l'importance du glissement est le couplage électrohydrodynamique. Dans l'eau par exemple, la longueur de Debye λ_D est l'échelle qui régit les interactions et phénomènes électriques, sa valeur typique est le nanomètre pour une solution de force ionique élevée, jusqu'au micron pour de l'eau ultra pure. Comme b est dans une gamme comparable – quelques dizaines de nanomètres, et que les *surfaces* sont le moteur de l'électroosmose⁹, l'électrohydrodynamique est profondément affectée par le glissement.

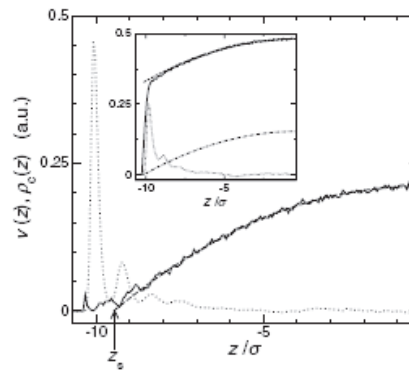


FIG. 2.7: Glissement et densité d'ion au voisinage d'une surface (d'après [72]). La courbe principale correspond à une surface hydrophile, le profil parabolique donne un glissement nul, et la densité de charge (courbe pointillée) montre la présence d'une couche adsorbée (de Stern) qui ne contribue pas au transport électrique. L'insert correspond au cas d'une surface non-mouillante, on constate un glissement important (11 tailles moléculaires) et la densité de charge montre l'absence d'une couche adsorbée.

Les simulations de Joly *et al.* [73] démontrent en effet que le glissement permet une amplification des phénomènes électrocinétiques : une paroi non-mouillante amène à la

⁷Cottin-Bizonne explique en détail ces subtilités dans sa thèse [38].

⁸La CMC est la Concentration Micellaire Critique à partir de laquelle des structures auto-assemblées, les micelles, se forment pour des composés amphiphiles en solution.

⁹Une brève introduction à l'électrocinétique est présentée au chapitre 3.6 et dans l'annexe B.

fois à la suppression de la couche de Stern (couche de contre-ions adsorbés sur une paroi chargée) et à un glissement important (voir l'insert de la figure 2.7); ces deux mécanismes contribuent à un transport électrique plus efficace.

Yang et Kwok ont analysé les influences respectives de b et λ_D en considérant un écoulement électrocinétique avec condition de glissement [173], un glissement important compense par exemple l'effet électrovisqueux d'un écoulement contrôlé en pression.

Par ailleurs, Cho *et al* ont mesuré par drainage en AFM une valeur de b [33] corrélée avec le moment dipolaire p des molécules du fluide, plutôt qu'avec l'hydrophobie. Ils observent une diminution de b avec l'augmentation de p (présentée sur la figure 2.8), tendance interprétée par l'augmentation de l'énergie nécessaire à séparer le réseau de dipôles en interaction près de la surface.

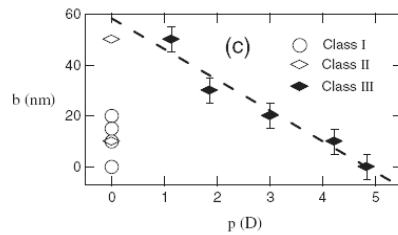


FIG. 2.8: Influence du moment dipolaire sur le glissement déduit d'expériences de drainage en AFM, par Cho et collaborateurs (d'après [33]).

Remarque – Des effets électriques en solution sont également responsables d'un glissement *apparent* (ce n'est pas le fluide lui-même qui glisse, mais les marqueurs de l'écoulement) : l'électrophorèse de traceurs chargés dans le potentiel d'écoulement est discuté par Lauga [79], voir le chapitre 3.6 de cette thèse; Lumma et collaborateurs [89] interprètent les forts glissements de leurs expériences, qui diminuent avec la salinité de la solution, comme un effet de déplétion des marqueurs de l'écoulement.

2.2 Aperçu des techniques expérimentales

On donne ici le principe des différentes méthodes expérimentales de caractérisation du glissement développées jusqu'à présent. La première série «indirecte» repose sur une réduction de la dissipation visqueuse; la deuxième «directe» cherche à déterminer la vitesse du fluide (ou une quantité proportionnelle à celle-ci) au voisinage de la paroi.

2.2.1 Mesures de dissipation

2.2.1.1 Mesures de perte de charge

La réduction de perte de charge pour un débit donné par rapport au cas non glissant, qui est l'un des effets les plus directs du glissement, est à l'origine de nombreuses expériences visant à le caractériser [30, 31, 34, 36, 112, 162]. Rappelons (équation 1.16) que le débit est augmenté d'un facteur $1 + 6b/h$ pour une chute de pression donnée, dans le cas d'un écoulement confiné entre deux parois séparées de la distance h .

La mise en oeuvre et l'interprétation de telles expériences, dont le principe est pourtant très simple, se révèlent délicates au vu des éléments suivants, difficilement contour-nables dans de telles mesures :

- L'angle de contact liquide/solide et la rugosité nanométrique du substrat ne peuvent pas être mesurées in-situ. Des surfaces planes de même nature sont la

plupart du temps utilisées comme témoin, puisque le traitement de surface est fait au sein même des capillaires ou microcanaux.

- La mesure de faibles débits est délicate. L'équipe de Breuer a mis en place une détection optique de l'interface liquide dans une chambre de taille intermédiaire entre le microcanal et la seringue d'approvisionnement, qui leur ont permis d'atteindre une très bonne résolution [34] sur la détermination de b , inférieure à la dizaine de nanomètres.
- La mesure de la taille du système entre les parois où a lieu l'éventuel glissement est une difficulté de ces expériences, et ce point est extrêmement critique puisque le débit et la pression sont reliés par une loi en h^4 dans un capillaire cylindrique de diamètre h , et en h^3 dans un canal de section rectangulaire et de largeur grande devant son épaisseur h . Ainsi une incertitude de δh sur la mesure de l'épaisseur induit un écart type de l'ordre de $3\delta h$ sur la mesure du glissement.

Au laboratoire, ce type d'expérience a été réalisé, principalement par Jean Maurer pour des écoulements de gaz (de l'Azote et de l'Helium), à des nombres de Knudsen ($Kn = \lambda/h$ est le rapport de la taille du système au libre parcours moyen au sein du gaz, il caractérise la raréfaction) allant de zéro à l'unité. Le débit est mesuré par la vitesse d'avancée d'un ménisque dans un capillaire, et l'épaisseur des canaux a été mesurée par une méthode non destructive de résolution nanométrique, la microscopie interférentielle¹⁰. Ces mesures, qui ont permis une détermination du glissement de gaz, sont exposées dans l'article [95] présenté dans l'annexe D.

La voie «débit vs. pression» a tout d'abord été essayée au début de cette thèse pour le glissement liquide-solide. Le manque d'accès aux caractéristiques physico-chimiques des surfaces et la difficulté de mesure de très faibles débits – la viscosité d'un liquide est de l'ordre de 500 fois celle d'un gaz, d'où un débit réduit d'un même facteur pour une différence de pression similaire – nous ont entraînés vers les mesures de profils de vitesse près d'une surface que l'on peut traiter et caractériser avant fermeture du canal.

2.2.1.2 Machines de forces et AFM modifié

De nombreuses équipes ont adopté, pour déterminer le glissement, une méthode de mesure de la force hydrodynamique exercée par un fluide confiné entre deux parois courbées que l'on déplace (une sphère et un plan, ou deux cylindres croisés en général), en fonction de la distance entre les parois. Les deux classes d'instruments de ce type sont :

- l'AFM modifié (colloidal probe) : un colloïde est fixé à l'extrémité d'une pointe d'AFM [21, 22, 33, 43, 65, 67, 99, 108, 146, 160].
- la machine à force de surface (Surface Force Apparatus ou SFA), qui permet une mesure dynamique en superposant des oscillations de faible amplitude à un rapprochement quasistatique des surfaces [13, 41, 42, 57, 60, 177, 178].

Les SFA qui ont été développés diffèrent principalement par les méthodes de mesure de force et de déplacement, le schéma de principe de la machine développée dans l'équipe d'Elisabeth Charlaix est présenté sur la figure 2.9. La force répulsive F entre une sphère de rayon R et un plan situé à la distance h s'écrit [157] avec une longueur de glissement b sur le plan et nulle sur la sphère :

$$F = f^* \frac{6\pi\eta R^2 V}{h}, \quad \text{avec} \quad f^* = \frac{1}{4} \left[1 + 6 \frac{h}{4b} \left(\left(1 + \frac{h}{4b} \right) \ln \left(1 + \frac{4b}{h} \right) - 1 \right) \right], \quad (2.7)$$

¹⁰Merci à Laurent Vabre et Romain Lecaque, du Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI.

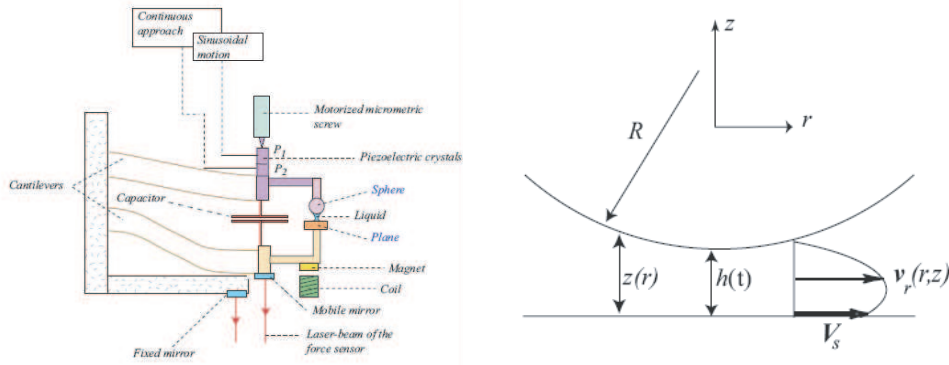


FIG. 2.9: Principe des mesures réalisées en Machine à force de Surface (ou SFA pour Surface Force Apparatus) en mode dynamique, configuration de la machine utilisée par Cottin-Bizonne *et al.* [13, 41, 42]. Une sphère et un plan entre lesquels un liquide est placé sont approchés de façon quasi-statique en superposant une oscillation de faible amplitude. Des mesures indépendantes de la distance entre les surfaces (capteur capacitif) et de la force induite par l'écoulement (amplitude et déphasage avec l'excitation, capteur optique par un interféromètre de Nomarski) permettent de remonter selon le calcul hydrodynamique de Vinogradova [157] à la longueur de glissement (d'après [42]).

pour un liquide de viscosité η et une vitesse d'approche $V = dh/dt$. Le facteur f^* , inférieur à 1, traduit la diminution de la force liée à une moindre dissipation visqueuse entre les surfaces. Pour une excitation dynamique, on peut transposer l'équation 2.7 selon une analyse harmonique. La partie imaginaire de la fonction transfert est alors le coefficient d'amortissement dynamique, dont l'inverse est pour une séparation h grande devant la longueur de glissement b une fonction linéaire de la distance de séparation, et s'annule à une distance b au sein du solide (figure 2.10). On retrouve la signification de b comme longueur d'extrapolation.

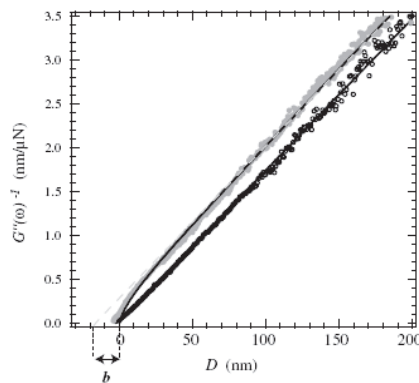


FIG. 2.10: Inverse du coefficient d'amortissement dynamique, en fonction de la distance de séparation, obtenu en SFA par Cottin-Bizonne et collaborateurs (d'après [41]).

Ces expériences de drainage à des échelles submicrométriques permettent d'accéder à la «nanorhéologie» d'un fluide avec une résolution spatiale souvent inférieure au nanomètre. La taille de la zone sondée ($\sim (hR)^{1/2}$) est cependant fréquemment de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, une surface parfaitement homogène est difficile à obtenir et à contrôler, de plus l'analyse en terme de glissement est délicate.

Si la résolution des mesures dissipatives peut être très bonne (celle des machines à force de surface en mode dynamique est bien inférieure à l'Angström), le caractère indirect et non local de mesures de perte de charge, et la difficulté de l'analyse des résultats des SFA et AFM modifié sont leur inconvénient principal. Et même après interprétation fine des mesures, la connaissance de la position du solide est souvent le facteur limitant. La mesure du diamètre d'un microcapillaire est difficile, comme l'est la détermination de la position du zéro en nanorhéologie par le contact solide ou par une méthode interférométrique indépendante. Au vu des disparités de résultats pour les précédentes approches, des mesures plus locales sont de toutes façons un complément utile à notre connaissance de la condition aux limites.

2.2.2 Mesures locales

En parallèle aux précédentes déterminations plutôt précises et indirectes du glissement se sont développées d'autres expériences, dont l'ingrédient commun est l'optique. On conçoit alors que les mesures associées soient plus visuelles, sinon réellement plus directes – la diffusion, les phénomènes électrocinétiques ou encore l'hydrodynamique peuvent rendre leur interprétation délicate ou en limiter la résolution. Pour descendre à des échelles comparables à la grandeur à mesurer, liée à la longueur de glissement, les différentes méthodes optiques et locales utilisent soit des ondes évanescentes – c'est le cas de la mesure originale par recouvrement de fluorescence réalisée au Collège de France dans l'équipe de Liliane Léger, soit la résolution, bien qu'*a priori* limitée par la diffraction, d'un microscope optique – profils de vitesse obtenus par PIV de Trettheway et Meinhart.

2.2.2.1 Ondes évanescentes

Plusieurs approches expérimentales de mesure de b utilisent une réflexion totale, qui introduit dans le système une longueur d'excitation dans la même gamme que la longueur de glissement. Explicitement, une onde évanescente de longueur d'onde λ_0 pénètre dans le milieu sur lequel elle se réfléchit à l'angle θ avec une intensité :

$$I(z) = I_0 \exp^{-z/z_p}, \quad (2.8)$$

$$\text{avec } z_p = \frac{\lambda_0}{4\pi n_2} \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (2.9)$$

n_1 et n_2 sont les indices optiques des deux milieux ; et z_p est la longueur de pénétration, elle peut valoir une centaine de nanomètres. L'hydrodynamique d'une zone de taille comparable à z_p au voisinage de l'interface peut ainsi être sélectivement sondée.

Velocimétrie Laser en Champ Proche Le dispositif expérimental développé par Pit [120, 121, 133, 134], dont le principe est schématisé sur la figure 2.11, repose sur le recouvrement de fluorescence après photoblanchiment au voisinage d'une paroi en présence d'un écoulement, en configuration de réflexion totale. Trois mécanismes sont en jeu : le cisaillement hydrodynamique, le glissement, et la diffusion. Cette dernière, couplée à l'utilisation de marqueurs moléculaires dont le coefficient de diffusion est important, amène à une taille sondée de 1 μm environ, pour une résolution sur b de 50 nm. Les mesures montrent en particulier un glissement de l'ordre de 150 nm pour de l'hexadécane sur une surface de saphir lisse, le mouillage étant total. Grâce à un contrôle fin des modifications de surface, Pit *et al.* puis Schmatko *et al.* ont pu montrer une réduction de b avec la rugosité du substrat, et une influence de la forme des molécules.

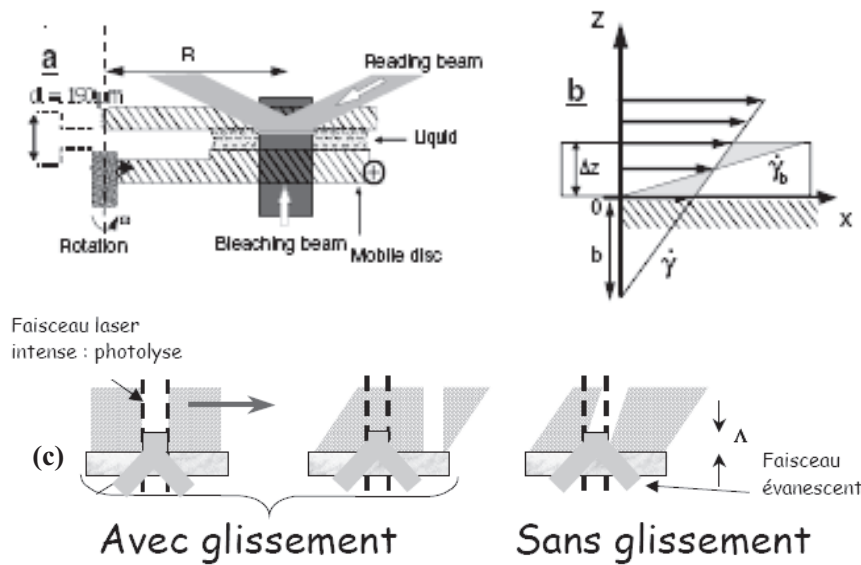


FIG. 2.11: Principe des mesures réalisées par Vélocimétrie Laser en Champ Proche (VLCP) par Schmatko *et al.* En présence d'un cisaillement simple, le recouvrement de fluorescence après photoblanchiment est mesuré au voisinage d'une paroi de saphir, dans une zone définie par une onde évanescente. En présence de glissement, la remontée de fluorescence est plus rapide, comme indiqué par la figure (c). L'analyse quantitative se fait en terme de cisaillement équivalent (figure (b)), la résolution sur le glissement est de ± 50 nm, principalement limitée par la diffusion des sondes fluorescentes moléculaires (d'après [133] et [134]).

Vélocimétrie à particules en ondes évanescentes Jin et collaborateurs utilisent une technique de mesure de vitesses par suivi de particules (PTV pour Particle Tracking Velocimetry) de pair avec une excitation en onde évanescente (selon une méthode développée par Zettner *et al.* [174]). Ils obtiennent l'historique des vitesses de traceurs colloïdaux de 200 nm de diamètre dans les premiers 100 nm près du mur. Le lien entre la vitesse moyenne des marqueurs et le cisaillement, présenté sur la figure 2.12, leur permet de conclure à un glissement inférieur à la dizaine de nanomètres pour de l'eau et du verre hydrophile ou rendu hydrophobe par silanisation à l'OctadecylTrichloroSilane (OTS) [71].

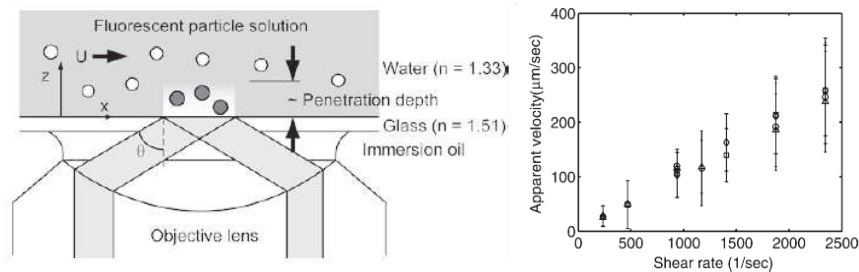


FIG. 2.12: Principe de la mesure de vitesse au voisinage d'un mur par PIV en onde évanescente, la solution est éclairée sur une épaisseur $\delta \approx 100$ nm (à gauche). La figure de droite montre la vitesse moyenne v obtenue (pour des surfaces hydrophiles et hydrophobes, et des traceurs de 200 et 300 nm de diamètre) en fonction du taux de cisaillement imposé. En présence de glissement, v vaut $v = \dot{\gamma}(b + \delta)$. La pente des différentes droites vaut approximativement $100 \text{ nm} \approx \delta$, le glissement déduit est inférieur à 10 nm (d'après [71]).

2.2.2.2 Corrélations d'intensité

Velocimétrie par image de particules (PIV) Cette technique, devenue un outil très utilisé de la mécanique des fluides, a été récemment adaptée aux microsystèmes [48, 102, 132, 166]. Elle repose sur l'ensemencement d'une solution par des marqueurs lumineux (en général fluorescents), la corrélation de l'intensité de deux images successives permet de remonter au champ de vitesse. Les détails de son principe et ses caractéristiques sont discutés au chapitre 3, puisque la méthode de mesure que nous avons réalisé repose sur une variante de la μ -PIV. La limitation principale d'une telle approche à la détermination du glissement est la résolution, qui reste limitée par l'optique, et est donc *a priori* comparable à la longueur d'onde de la lumière utilisée, de l'ordre de 500 nm. Le recours à des traceurs colloïdaux pour déduire le champ de vitesse implique que la mesure n'est pas complètement directe ; on peut cependant analyser les différents effets en jeu, qui sont sous certaines conditions négligeables. Les sources d'erreur systématique de ce type de mesures sont discutées au paragraphe 3.6.

Tretheway et Meinhart ont mesuré par PIV une longueur de glissement très importante, de $1 \mu\text{m} \pm 450 \text{ nm}$ pour de l'eau sur une paroi de verre hydrophobe (silanisé à l'OTS). Les profils de vitesse correspondant sont présentés sur la figure 2.13. La résolution est limitée par la détermination de la position de la paroi, à 450 nm près.

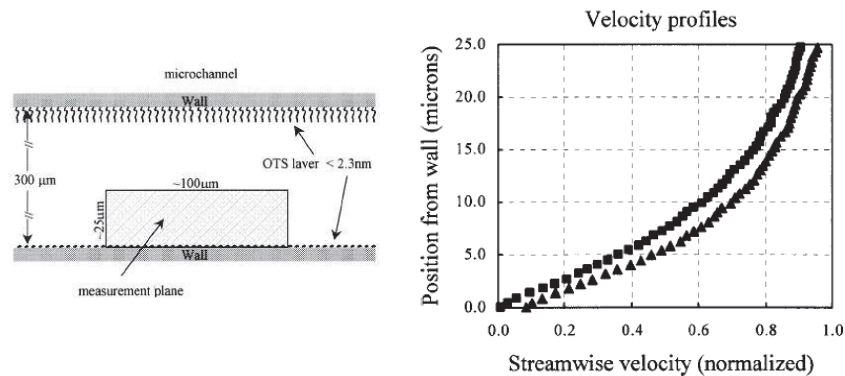


FIG. 2.13: Profils de vitesse mesurés par Tretheway et Meinhart, par PIV. Ils observent un glissement de $1 \mu\text{m} \pm 450 \text{ nm}$ sur une paroi lisse hydrophobe, du verre silanisé à l'OTS (d'après [152]).

Double focus cross correlation Lumma *et al.* ont mis en place une mesure de corrélation de l'intensité entre deux volumes confocaux alignés avec l'écoulement, pour des marqueurs fluorescents de quelques dizaines de nanomètres [89]. Ils obtiennent un glissement de quelques centaines de nanomètres, qui varie avec la salinité de la solution ; ces valeurs importantes sont interprétées comme un effet apparent, d'origine électrique.

Spectroscopie par Corrélations de Fluorescence (FCS) La diffusion d'un colloïde équilibre l'énergie liée à l'agitation thermique à la dissipation visqueuse que les mouvements induisent, on obtient la formule de Stokes-Einstein pour le coefficient de diffusion d'une sphère de rayon R placée dans un fluide de viscosité η , $D = kT/6\pi\eta R$. En milieu confiné, l'écoulement est modifié par la présence des parois, le coefficient effectif est inférieur à D et n'est pas le même dans le plan des murs et dans la direction perpendiculaire. L'existence d'un glissement sur les parois limite la dissipation entre la bille et le mur, et augmente la valeur des coefficients transverse et parallèle [5, 82].

Joly et collaborateurs exploitent cette idée pour mesurer b . Ils confinent des traceurs fluorescents entre une lentille et un mur plan hydrophile ou hydrophobe, la lentille permet également de mesurer la distance entre les parois par les interférences créées [72]. Le coefficient de diffusion en présence de murs est mesuré par une technique de spectroscopie par corrélations de fluorescence en configuration confocale, schématisée sur la figure 2.14, méthode utilisée en microrhéologie pour caractériser le comportement en volume de fluides complexes [106]. Son principe est la détermination du temps de résidence des colloïdes ($\sim w^2/D$ dans le volume confocal d'extension latérale w) par la mesure de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité (courbe de droite de la figure 2.14).

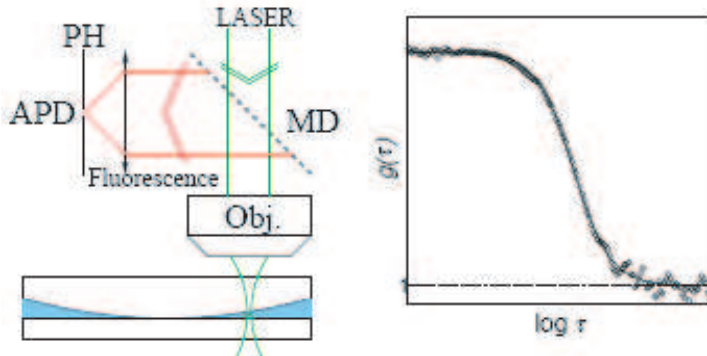


FIG. 2.14: Détermination du glissement par son influence sur la diffusion confinée, réalisée par Joly *et al.* L'auto-corrélation d'intensité d'un volume confocal (figure de droite) est mesurée par FCS (Fluorescence Correlation Spectroscopy), le temps de résidence de marqueurs fluorescents est lié à la condition limite. (d'après [72]).

Ils obtiennent un glissement de l'ordre de 20 nm pour une paroi lisse hydrophobe, et nul pour une paroi hydrophile ou une paroi rugueuse hydrophobe, résultats en bon accord avec les influences prédites du mouillage et de la rugosité sur la condition limite. Un des intérêts de leur méthode est l'absence de forçage, d'éventuelles nanobulles sont dans leur état natif. Notons la proposition analogue de Squires et Lauga, qui suggèrent en particulier de mesurer les diffusivités couplées, et d'utiliser une cellule expérimentale aux conditions (de mouillage et de rugosité) modulées pour permettre une mesure différentielle [82].

2.2.3 Autres mesures

Mesures électrocinétiques Comme l'indiquent les simulations de Joly *et al.*, glissement et électrocinétique sont inter-dépendants. Churaev et collaborateurs [35] ont réalisé une mesure de potentiel zeta (ζ) de capillaires silanisés de façon hétérogène, immergés dans de l'eau contenant une faible quantité de sel, par le potentiel d'écoulement généré lors d'un écoulement à pression imposée. L'advection par le gradient de pression des charges présentes dans la double couche électrique provoque, si les extrémités du capillaire ne sont pas connectées électriquement, une différence de potentiel, c'est le potentiel d'écoulement. En présence de glissement il est augmenté selon :

$$\frac{\Delta V(b)}{\Delta V(b=0)} = 1 + \frac{b}{\lambda_D}, \quad (2.10)$$

où λ_D est la longueur de Debye. Or, ΔV est proportionnel au potentiel ζ , une variation peut s'interpréter comme une modification de charge de surface (qui fixe ζ) ou de b . Ils constatent une diminution de ζ au cours du temps, attribuée à la formation de

(nano)bulles qui cachent une partie de la surface au fluide. D'autre part, le passage d'une solution contenant un tensioactif non-ionique, qui rend la surface hydrophile, diminue le potentiel ζ mesuré. Ils attribuent ces comportements à la modification du glissement, estimé à 5–8 nm dans le cas hydrophobe.

L'effet électrovisqueux (la résistance hydrodynamique supplémentaire induite par le potentiel d'écoulement) peut perturber l'interprétation de mesures de perte de charge. Westin *et al.* obtiennent pour l'écoulement de solutions ioniques d'eau à travers des microcanaux de 1 micron d'épaisseur une chute de pression supérieure de 15% à celle attendue pour un non-glissement, qui varie avec le temps [171]. Ils proposent d'attribuer ces observations à un effet électrovisqueux, encore qu'ils ne constatent pas d'évolution marquée avec la salinité de la solution.

Autres Pour terminer ce tour d'horizon des méthodes de caractérisation de la condition limite, signalons les mesures d'autres effets indirects : le décalage de la fréquence de résonance de quartz immergé dans l'eau, attribuée à de possibles hétérogénéités de glissement [50], ou la modification de la relaxation de spin pour de l'eau introduite dans un milieu poreux [94], mesurée par RMN, dont le mécanisme dépend de la condition interfaciale.

Après la description des différentes approches expérimentales, le chapitre suivant expose le principe de la mesure réalisée pendant cette thèse.

Chapitre 3

Une méthode originale de mesure du glissement : vélocimétrie par particules résolue en z

L'apport de cette thèse à la mesure du glissement hydrodynamique repose en grande partie sur la méthode de mesure de profil de vitesse à l'échelle du micron que nous avons mise en place. On détaille ici le principe, les détails techniques et le déroulement d'une mesure. On discute ensuite la technique d'imagerie de vitesse par particules (ou PIV pour Particle Image Velocimetry), dont il existe de multiples variantes et niveaux de sophistication, et la procédure retenue pour les mesures. La résolution des expériences visant à caractériser le glissement étant une des limitations à notre connaissance du phénomène, l'incertitude de la mesure est détaillée. Enfin, l'analyse du rôle des colloïdes utilisés comme traceurs, dont la vitesse n'est pas rigoureusement celle du solvant à cause d'effets hydrodynamiques et électrocinétiques, permet de quantifier la validité de leur caractère d'indicateur de l'écoulement.

3.1 Introduction

3.1.1 Principe de la mesure

La mesure de longueur de glissement que nous proposons repose sur les idées suivantes, résumées sur la figure 3.1 :

- Contrôle d'un écoulement dans un canal d'épaisseur micrométrique dont l'une des faces peut être modifiée avant fermeture.
- Sélection d'une tranche de ce canal grâce à un objectif à forte ouverture numérique et contrôle de l'altitude par un piezo-électrique monté sur l'objectif.
- Mesure de vitesse pour chaque couche par Particle Image Velocimetry en microscopie de fluorescence.
- Moyennage du champ de vitesse pour un écoulement stationnaire.
- Détermination de la position du mur solide par l'intensité de particules adsorbées.

La longueur de glissement est alors déduite de la différence entre l'extrapolation du profil de vitesse à zéro et la position du mur.

3.1.2 Pourquoi confiner ?

La résolution des équations de Navier-Stokes avec glissement dans notre géométrie a été présentée au chapitre 1. L'intérêt du confinement selon l'axe z , outre le bon contrôle

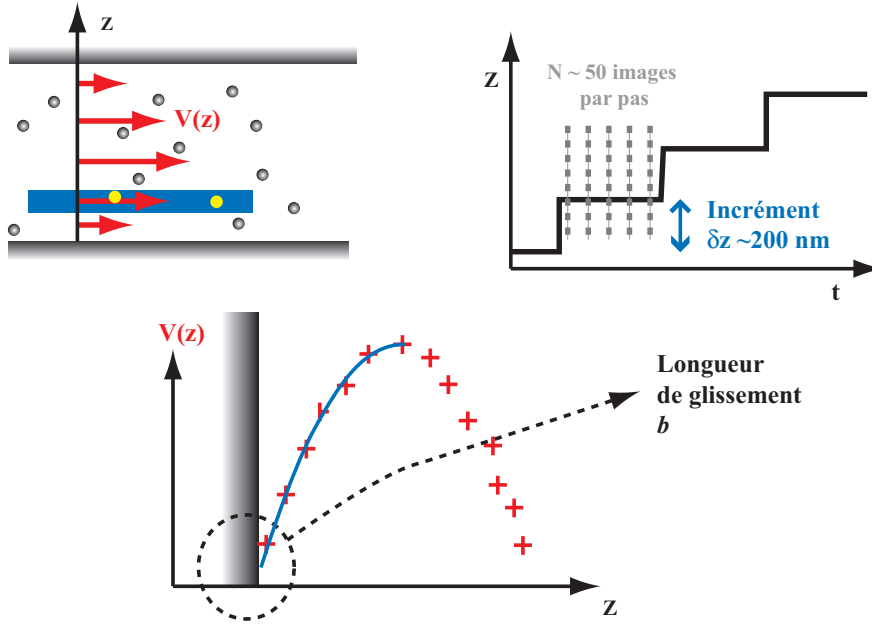


FIG. 3.1: Schéma de principe de la mesure de longueur de glissement à partir d'un profil de vitesse.

qu'il procure, est double :

- Il permet d'obtenir des taux de cisaillement relativement élevés (de l'ordre de 10^3s^{-1} , qui pourrait être augmenté d'un facteur 100 par l'utilisation d'une caméra rapide suffisamment sensible) tout en conservant la laminarité. Or, le cisaillement à la paroi est l'un des paramètres pouvant affecter le glissement.
- La vitesse de glissement v_g est liée à la vitesse maximale de l'écoulement v_0 selon la relation $v_g = 4v_0b/h$. L'importance de l'effet sur une mesure locale de vitesse proche de la paroi est donc d'autant plus grand que l'épaisseur h est petite.

D'un point de vue plus pratique, on a accès au profil de vitesse sur toute l'épaisseur, on vérifie ainsi la stationnarité.

3.2 Montage expérimental

Ici sont détaillées les caractéristiques principales du montage, représenté sur le schéma de la figure 3.2, et les ordres de grandeurs et détails techniques de ses trois ingrédients principaux – écoulement, optique, enregistrement des données.

3.2.1 Écoulement

La description de la partie microfluidique de l'expérience – qui fait appel à la micro-fabrication et au contrôle des écoulements, techniques annexes à la mesure elle-même – est détaillée dans l'appendice A, en voici tout de même les éléments essentiels.

Le canal de section rectangulaire, d'épaisseur h de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, de largeur $w = 200 \mu\text{m}$ et de longueur L de l'ordre du centimètre est fermé sur trois de ses côtés par du Polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, le polymère devenu un des ingrédients de base de la microfluidique [52, 75]. La quatrième paroi est une lamelle de microscope d'épaisseur suffisamment faible pour qu'un objectif à immersion à huile de fort grossissement puisse être focalisé dans le canal. Les notations sont rappelées sur la figure 3.3, l'axe z est vertical et l'écoulement s'effectue selon les x croissants. Comme explicité

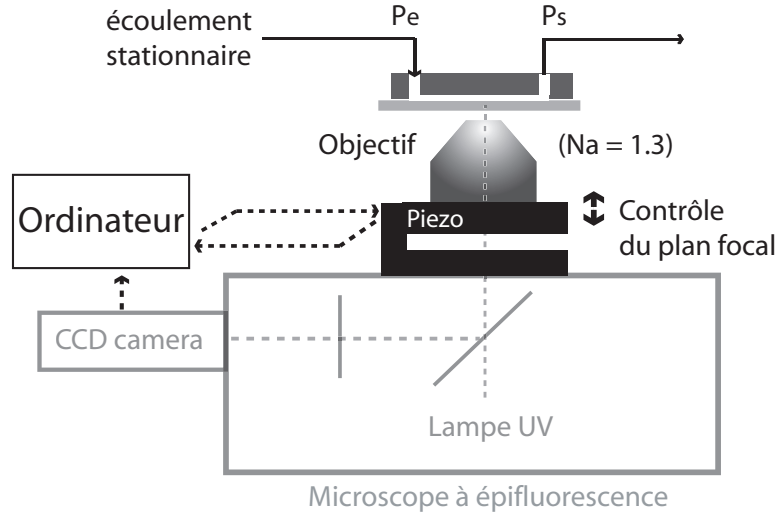
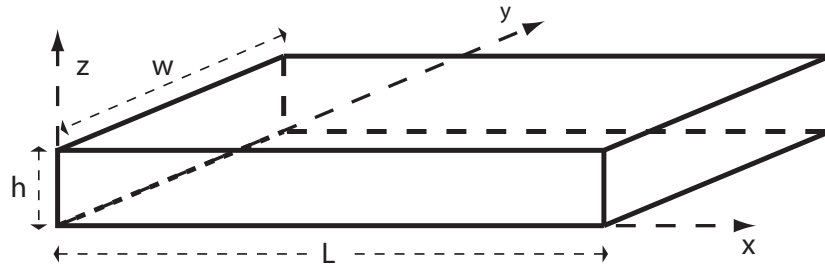


FIG. 3.2: Schéma général de l'expérience

au paragraphe 1, le fort rapport d'aspect largeur/hauteur permet, pour une altitude z fixée, d'avoir un écoulement uniforme dans le plan $x - y$, sauf dans les zones proches des parois latérales – à une distance inférieure à h – qui ne sont pas explorées pour les mesures.

FIG. 3.3: Géométrie des canaux et notations. L'écoulement est imposé selon l'axe des x croissants

Le contrôle de l'écoulement est assuré soit en imposant le débit à l'aide d'un pousse-seringue commercial (KD Scientific MD100), soit en fixant la chute de pression entre l'entrée et la sortie. Dans le deuxième cas, le contrôle est fait soit par gravité en plaçant les réservoirs d'entrée et de sortie à des hauteurs différentes ou bien au moyen de régulateurs de pression, dont l'utilisation est décrite dans l'annexe A.

Les vitesses accessibles par la mesure sont de l'ordre du millimètre par seconde, ce qui pour une longueur de canal centimétrique et une largeur de $200 \mu\text{m}$ fixe l'ordre de grandeur du débit volumique à $Q \leq 0.1 \mu\text{L}.\text{mn}^{-1}$. Si le fluide de travail est de l'eau, de viscosité $\eta \approx 10^{-3} \text{ Pa.s}$, la chute de pression correspondante est inférieure à 5 mBar. Le cisaillement au mur est alors de l'ordre de $\dot{\gamma} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$.

Le liquide est de l'eau désioniséeensemencée par une suspension diluée de colloïdes¹ fluorescents en polystyrène de 100 ou 200 nm de diamètre². Ces traceurs sont chargés en fluorescéine, dont les pics d'absorption et d'émission en fluorescence se situent res-

¹Molecular probes, Yellow-Green Fluospheres, polydispersité de $\pm 6 \text{ nm}$ selon les spécifications

²Des mesures ont également été réalisées dans un mélange glycérol/eau à 95 %, et pour une solution semi-diluée de PolyOxyEthylène (voir l'annexe C).

pectivement autour de 488 et 515 nm. Leur stabilisation est assurée par des charges de surfaces négatives, des groupements sulfate pour les marqueurs de 200 nm, et acide carboxylique pour ceux de 100 nm.

La concentration des marqueurs est généralement choisie de façon à avoir en moyenne deux traceurs dans le volume de mesure, qui a une valeur typique de $0.5 \times 10 \times 20 \mu\text{m}^3$, soit $V_{mes} \approx 100 \mu\text{m}^3$. Ainsi, pour des traceurs de diamètre $d = 0.2 \mu\text{m}$, la fraction volumique de la suspension colloïdale vaut :

$$\phi_v = 2 \cdot \frac{\frac{4\pi}{3}(d/4)^3}{V_{mes}} \approx 4 \cdot 10^{-5}. \quad (3.1)$$

La solution mère, initialement à 2% de fraction volumique en colloïdes³ est donc diluée au 500^{ième} dans de l'eau pure. Les solutions sont systématiquement passées 15 min dans un bain à ultrasons avant utilisation pour séparer les agrégats floculés.

3.2.2 Environnements optique et mécanique

Le canal est inséré sur un support en dural, lui-même solidaire de la platine $x-y$ d'un microscope optique inversé⁴. L'horizontalité selon x peut-être sur certaines versions du support être ajustée au moyen d'une vis micrométrique, bien que ce ne soit pas critique pour la résolution. En effet, si avant ajustement le support est fixé à 0.5 mm près à ses extrémités distantes de 20 cm, soit une pente de 0.2° par rapport à l'axe optique, la différence d'origine entre les extrémités d'une image de $20 \mu\text{m}$ est seulement de 50 nm. On s'assure de l'horizontalité en contrôlant la focalisation sur la paroi d'intérêt, qui ne doit pas dépendre de l'abscisse. On parvient ainsi à un dénivelé de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ par centimètre, soit une pente inférieure à $5'$ d'arc, qui induit un défaut d'horizontalité sur les images de 20 nanomètres environ.

Un objectif à immersion à huile de fort grossissement (100X) est utilisé pour les mesures de glissement. Le microscope est couplé à une caméra CCD (Coupled Charge Device) au moyen d'une lentille de tube de grossissement, au choix 0.5x, 0.63x ou 1x. Le microscope est lui-même muni d'une lentille amovible permettant un grossissement intermédiaire de 1 ou 1.5. La taille des images est modulable selon les valeurs indiquées par la table 3.1 ; le rapport typique de la taille du système à la taille de l'image est ainsi de 80 nm pour 1 pixel. Une image de 256×128 pixels mesure donc $13.3 \times 6.7 \mu\text{m}^2$.

L. tube	L. inter.	Pixels/ μm	nm/ Pixel	Champ pour 256 Pixels (μm)
1	1.5	18.8	52	13.3
1	1	12.5	80	20.4
0.5	1.5	9.4	105	26.9
0.5	1	6.2	160	40.9

TAB. 3.1: Taille des images et champ accessible pour différentes configurations.

Profondeur d'observation

Hors les qualités optiques de l'objectif⁵ c'est principalement sa forte ouverture numérique N_a – définie comme $N_a = n \sin \theta$ où θ est l'angle maximum par rapport à

³Elle contient en plus $2 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Sodium Azide ($\text{Na}^+, \text{N}_3^-$) qui joue le rôle de conservateur

⁴DMIRM, LEICA

⁵C'est un PL APO Fluotar – nomenclature des constructeurs, corrigé pour l'aplanétisme et l'achromatisme, et adapté à l'excitation en fluorescence car quasi transparent aux UV

l'axe optique sous lequel la lumière est collectée et n l'indice optique du milieu – qui le rend adapté à nos mesures. Elle est en effet associée à une faible profondeur de champ P_c , la focalisation se fait sur une coupe très mince de l'échantillon⁶. D'un point de vue expérimental, la chute rapide de l'intensité d'un traceur lorsque l'on défocalise nous permet après seuillage de ne plus «voir» qu'une tranche très fine, à la manière d'un confocal. Ainsi l'épaisseur de la zone qui contribue aux corrélations est liée à $P_c = n\lambda/(N_a)^2 \approx 500$ nm, où $\lambda = 515$ nm est la longueur d'onde de l'émission de fluorescence et $n = 1.515$ est l'indice optique de l'huile à immersion – le milieu situé entre l'objectif et l'échantillon.

Altitude de focalisation

Une cale piezo-électrique dont la course maximum est de 100 μm et le défaut à l'alignement inférieur à 30 μrad est utilisée pour balayer l'altitude de focalisation. Elle est contrôlée par une source de tension (1 Volt par micron environ), une boucle de rétro-contrôle assurant son asservissement. Le contrôleur est lui-même géré par le port série de l'ordinateur au moyen d'un module Labview. Le piezo change la focalisation au cours d'une expérience selon un escalier, par paliers de 2 secondes, le pas est de l'ordre de 100 nanomètres. La course est légèrement supérieure à l'épaisseur du canal, 15 microns typiquement. La précision de l'asservissement en position est de 10 nanomètres, et ne limite pas la résolution finale de nos mesures.

Lorsque le piezo se déplace d'une certaine différence d'altitude Δz_p , le plan de focalisation dans la solution se déplace de Δz_f proportionnelle à Δz_p selon la loi :

$$\Delta z_f = \frac{n_s}{n_h} \Delta z_p, \quad (3.2)$$

où n_s et n_h sont, respectivement, les indices du milieu (en général de l'eau) et de l'huile dans lequel l'objectif est immergé. Ainsi pour $\Delta z = 1$ μm , le plan de focalisation change de $\Delta z_f = 1.33/1.515 = 0.878$ μm . L'origine de cette relation est la présence d'un dioptre plan dans le trajet optique. Il provient du défaut d'adaptation d'indice optique entre la solution et le milieu d'immersion de l'objectif, de l'huile dont l'indice est adapté à la lamelle de microscope, soit $n_h = n_v = 1.515$. L'équation 3.2 n'est exacte que dans le cadre de l'approximation paraxiale dont on sort ici du fait de la grande ouverture de l'objectif. Comme il ne s'agit que d'un coefficient correctif dans les mesures, qui de plus est proche de 1, la solution approchée précédente est suffisante.

Remarque – La non-adaptation optique est l'une des source d'élargissement de la profondeur de focalisation lorsque l'on image à travers une épaisseur d'eau importante, et pourrait être éliminée en utilisant un objectif à immersion à eau d'ouverture numérique comparable. Le paragraphe 3.5 montre l'influence de ce paramètre sur les mesures. De tels objectifs ($N_a = 1.2$) peuvent en outre être corrigés selon l'épaisseur de la lamelle de verre à travers laquelle on focalise.

3.2.3 Enregistrement des données

L'acquisition se fait par une camera video standard (25 images par seconde), non refroidie et non amplifiée, mais dont la sensibilité et le rapport signal sur bruit sont acceptables pour nos mesures, au moins pour des traceurs de 200 ou 100 nm de diamètre. Le temps d'exposition peut être choisi suffisamment petit (0,5 ou 1 ms) pour que les particules se déplacent peu pendant ce temps, et apparaissent comme ponctuelles sur la camera.

⁶La distribution d'intensité le long de l'axe optique est exposée en détail au paragraphe 3.4.

Deux images consécutives sont nécessaires pour les mesures de vitesses par Particle Image Velocimetry. L'intervalle de temps δt entre les deux détermine la gamme de vitesse accessible, selon : $v_M = X/\delta t$, où X est la taille de l'image, puisque les traceurs doivent être présents sur les deux images. La camera est entrelacée, c'est-à-dire que les lignes paires de pixels sont exposées 1/50^{ème} de seconde après les lignes impaires. Pour obtenir deux images, on sépare donc chacune en lignes impaires et paires. Ce mode permet une plus grande stabilité de δt , qui est fixé par la caméra et non par la carte d'acquisition d'images ou le logiciel, et on gagne un facteur 2 par rapport à la vitesse accessible en utilisant la fréquence video standard de 25 images par seconde.

L'acquisition des images et le début du déplacement du piezo sont déclenchés de façon synchrone pour que les sauts de focalisation correspondent à l'instant entre deux images. Chaque expérience génère un film sauvé sous forme de pile d'images, non compressées pour conserver toute l'information. Le nombre d'images est limité par la taille de ces films, qui pour que l'acquisition suive doit être inférieur à la mémoire vive de l'ordinateur (768 Mo).

3.2.4 Bilan expérimental : déroulement d'une expérience

Un objectif à faible grossissement (5x) dont le champ à l'oculaire est de l'ordre du millimètre est d'abord utilisé en lumière blanche et en réflexion, qui donnent un bon contraste entre les parties vides et les parties remplies d'eau. Ceci permet lors du remplissage de contrôler l'étanchéité du système, et d'éliminer d'éventuels piègeages de bulles sur les défauts du système, qui sont une source d'instationnarité. Une fois le canal et le tuyau aval pleins, l'extrémité du tube de sortie est soit plongé dans un becher rempli d'eau au même niveau que le microcanal, soit connecté à un tube relié à une seringue d'altitude réglable ou à un deuxième réservoir lui-même régulé en pression ; selon que l'on travaille à une pression proche de la pression atmosphérique ou avec une surpression globale.

On passe alors en épifluorescence en changeant le jeu de filtres entre la source de lumière et la caméra – on pivote le cube optique du microscope – et en basculant l'éclairage sur la lampe UV ; et l'objectif 100x monté sur le piezo est mis en place. Le choix du débit ou de la pression de travail est alors affiné pour que la vitesse à l'altitude centrale soit dans la gamme mesurable par Particle Image Velocimetry, et pour fixer le cisaillement au mur. Après mesure de l'épaisseur du canal en focalisant successivement sur les parois hautes et basses on focalise à quelques microns sous la surface inférieure, et les paramètres du balayage en z sont choisis pour arriver en fin d'expérience à la paroi supérieure. L'acquisition d'images (plutôt de paires de demi-images séparées de un cinquantième de seconde du fait de l'entrelacement vidéo) est lancée de façon synchronisée avec le déplacement du piezo-électrique par paliers de 100 nanomètres pour 2 secondes typiquement. Ainsi, pour un microcanal de 10 μm , et une fréquence d'acquisition de vingt images par seconde, la durée d'une expérience est de l'ordre de 200 secondes, et pour des images de 256×256 pixels, et 8 bits de profondeur, on obtient un film de 500 Mo sous la forme d'une pile de 4000 images.

Après une série d'expérience, chaque profil de vitesse est calculé par Particle Image Velocimetry, méthode basée sur la recherche du déplacement générant le maximum de corrélation d'intensité entre deux images successives. Son principe, ses variantes avec leurs caractéristiques principales sont exposées dans le paragraphe suivant, ainsi que le schéma de l'algorithme retenu pour nos mesures.

3.3 L'imagerie de vitesse par corrélations d'intensité ou PIV

Les techniques d'analyse d'images se sont développées avec l'apparition des calculs numériques, depuis les années 1980. La méthode de mesure exposée ici est une variation d'une technique encore en pleine effervescence dans la communauté hydrodynamique, même si les derniers développements concernent principalement la diminution du temps de calcul et l'amélioration des algorithmes. Notre approche a été de construire les mesures directement à partir des images en développant nous-même un programme simple. Ainsi les résultats obtenus sont sans ambiguïté, alors qu'utiliser un logiciel performant, mais dont on ignore le détail du fonctionnement⁷ nous a semblé délicat pour une analyse fine de la résolution axiale.

On expose d'abord le principe de la reconstruction de vitesses par corrélations d'intensité et le fondement théorique nécessaire pour connaître ses atouts et ses limites – en particulier l'utilisation de la transformée de Fourier rapide. On décrit ensuite la façon d'obtenir un champ de vitesse, quelques développements algorithmiques et raffinements, et la procédure que nous avons retenue.

3.3.1 La méthode

3.3.1.1 Principe

L'idée originelle de la Particle Image Velocimetry est d'ensemencer le milieu par des particules lumineuses (excitées par fluorescence en général) et de mesurer leurs vitesses en enregistrant deux images successives où les mêmes traceurs se trouvent. Pour la PIV, le déplacement (norme et direction, ou deux composantes δx et δy) dans le plan des images est déterminé en corrélant les intensités des deux images. Une corrélation d'images traduit la ressemblance des motifs dont elles sont constituées, les variables de la matrice obtenue correspondant à la quantité dont on a déplacé une des images. Le pic de corrélation se trouve donc au point où les intensités se superposent. On a ainsi accès au déplacement du motif lumineux des particules, comme indiqué par le schéma de principe de la figure 3.4

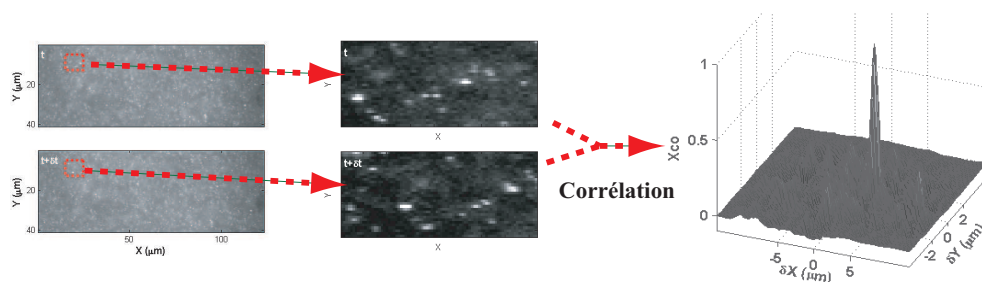


FIG. 3.4: Principe de la technique de Velocimétrie par Image de Particule (PIV). Après préparation éventuelle des images (correction de l'illumination, seuillage), le déplacement du motif d'intensité généré par des traceurs est déterminé par la position du maximum de corrélation entre les deux images.

⁷Plusieurs logiciels commerciaux existent, dont les subtilités de reconstruction du champ de vitesse diffèrent

3.3.1.2 Corrélations d'images et mesure de déplacement

Base mathématique On considère deux images numériques g_1 et g_2 codées en niveau de gris, de taille $M \times N$, correspondant à l'intensité recueillie par la camera à des instants t_1 et t_2 séparés de δt . Pour extraire l'information sur la vitesse, on détermine le déplacement spatial du motif d'intensité des particules. On maximise pour cela la corrélation entre les deux images, définie selon :

$$\Phi_{g_1, g_2}(x, y) = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} g_1(m, n) g_2(m+x, n+y), \quad (3.3)$$

pour $x = 0, \pm 1, \dots, \pm(M-1)$ et $y = 0, \pm 1, \dots, \pm(N-1)$. Ceci est équivalent à minimiser le carré des écarts d'intensité entre les deux images lorsque l'une est translatée, démarche adoptée par exemple dans la reconnaissance d'objets. En pratique, il est préférable de «zero-padder» les deux images à une taille $M + N - 1$ pour éviter le repliement (la formule 3.3 suppose implicitement que g_2 est périodisée). De plus, pour éviter un pic de corrélation pour un déplacement nul, on enlève la valeur moyenne de l'intensité des deux images avant de calculer leur corrélation. On normalise le résultat par l'écart-type de g_1 et g_2 , pour s'affranchir des variations d'intensité.

$$C_{g_1, g_2}(x, y) = \frac{1}{\sigma_{g_1} \sigma_{g_2}} \sum_{\{m, n\}=0}^{M+N-2} [g_{1,z}(m, n) - \bar{g}_1] [g_{2,z}(m+x, n+y) - \bar{g}_2] \quad (3.4)$$

Calcul par transformée de Fourier rapide L'opération mathématique de corrélation est similaire à une convolution, où l'une des images est retournée dans l'espace – ce qui correspond à un déphasage dans l'espace de Fourier. On conçoit alors qu'il existe l'analogie des relations liant transformée de Fourier et convolution. Or, l'algorithme de transformée de Fourier rapide (habituellement nommé FFT pour Fast Fourier Transform) est un outil puissant du calcul numérique. Il permet, pour des images dont les tailles selon x et y sont des puissances de 2, de faire passer le nombre d'opérations de N_p^4 à $N_p^2 \log N_p$, où N_p est le nombre de pixels.

En notant \mathcal{F} la transformée de Fourier discrète et \mathcal{F}^{-1} son inverse, on obtient pour le calcul des corrélations :

$$\Phi_{g_1^p, g_2^p}^p(x, y) = \mathcal{F}^{-1} [\mathcal{F}[g_1^p] \mathcal{F}^*[g_2^p]](x, y) \quad (3.5)$$

où $*$ désigne le complexe conjugué. La notation p fait référence à la périodisation des images, inhérente à l'utilisation de la transformée de Fourier discrète. La conséquence première de cette périodisation est le repliement, les vitesses supérieures à la moitié de la taille des images génèrent des erreurs dans la procédure. Cependant, si on a «zero-paddé» les sous-images, cet effet n'affecte pas les mesures car il correspond alors à des déplacements supérieurs à la taille de l'image, de toutes façons inaccessibles par recherche du maximum de corrélations. Ainsi pour des images initiales de $M \times N$ pixels, $\Phi^p(x, y)$ et $\Phi(x, y)$ sont identiques pour $[x; y] \in [-M+1, M-1; -N+1, N-1]$ et on peut utiliser le calcul des corrélations par transformée de Fourier rapide. Le gain en temps de calcul est considérable, même si la taille effective des sous-images est doublée pour éviter le repliement.

Le déplacement moyen est déterminé au pixel près par la position $x_0; y_0$ du maximum de $C_{g_1, g_2}(x, y)$. Un ajustement de la position du pic de corrélation sur la zone de C_{g_1, g_2} autour de $\{x_0; y_0\}$ – en général deux minimisations par des gaussiennes unidimensionnelles dans les directions x et y sur les deux triplets de pixels (x_0-1, x_0, x_0+1)

et $(y_0 - 1, y_0, y_0 + 1)$ – permet alors d'obtenir une résolution d'une petite fraction de pixels.⁸

3.3.1.3 Champ de vitesse

On peut généraliser le principe précédent à une subdivision de l'image, pour accéder au champ de vitesse. On extrait deux sous-images g_1 et g_2 de dimensions $M \times N$ et de centre $(x_m; y_m)$ de la paire d'images initiale. La vitesse moyenne de la zone ainsi sélectionnée est alors déterminée par corrélations. On procède de même pour un ensemble de $(x_m; y_m)$ situés aux noeuds d'un maillage de l'image, les sous-images centrées sur chacun des noeuds pouvant éventuellement se recouvrir. Les principales caractéristiques de cette procédure sont les suivants :

- La gamme de vitesses ainsi accessible est limitée à la taille de chaque boîte divisée par l'intervalle de temps δt séparant les deux prises de vue.
- L'ensemencement en traceurs doit être suffisant pour que chaque sous-image contienne quelques particules.
- La résolution sur le champ de vitesse est de l'ordre de la distance inter-noeuds (le pas du maillage de l'image).
- Les gradients de vitesse doivent être petits sur chaque sous-image pour que la mesure ne soit pas biaisée. Dans le cas inverse, le déplacement mesuré est inférieur au déplacement moyen. Si l'analyse rigoureuse de cet effet est subtile⁹, l'erreur systématique peut être vue comme la conséquence du fait suivant : si un traceur se trouve dans la sous-image $(x_{m0}; y_{m0})$ à l'instant t_1 , la probabilité qu'il y soit encore après un temps δt est proportionnelle à $P(\delta) \propto 1 - \delta/M$, où δ est le déplacement de la particule en pixels pendant δt et M le nombre de pixels de l'image. Si l'inhomogénéité de vitesse correspond à des déplacements uniformément répartis entre $\delta_m - \Delta/2$ et $\delta_m + \Delta/2$, dont l'origine est ici le cisaillement selon l'axe optique, la valeur moyenne de la mesure de déplacement vaut :

$$\langle \delta_{mes} \rangle = \int_{\delta_m - \Delta/2}^{\delta_m + \Delta/2} \delta \cdot P(\delta) d\delta = \delta_m - \frac{M}{12} \frac{(\Delta/M)^2}{(1 - \delta_m/M)}. \quad (3.6)$$

Le dernier terme de l'équation 3.6 est le biais de la mesure. Pour les valeurs typiques suivantes, en pixels : $M = 128$, $\delta = 64$ et $\Delta = 8$, l'erreur est inférieure au dixième de pixel, soit un biais inférieur à 0.1 %.

3.3.1.4 Quelques développements

Pour améliorer la résolution spatiale et la gamme de vitesses accessibles par la Particle Image Velocimetry, de nombreuses implémentations qui diffèrent soit par le principe, soit uniquement par l'algorithmique, ont été développés. On pourra consulter par exemple les revues [1, 2, 98, 164], ou le chapitre d'introduction à la μ -PIV dans l'ouvrage de Nguyen et Wereley [109]. Les derniers développements algorithmiques et l'analyse de leurs performances sont disponibles dans [140] ou [141], issu d'une conférence qui vise à comparer de façon quantitative les différentes méthodes de mesure de champ de vitesse basées sur des corrélations d'intensité.

⁸Une discussion détaillée du rôle du déplacement moyen, de la taille des particules et de celle de l'image sur la précision de l'ajustement, la plupart du temps inférieur au dixième de pixel est disponible dans l'article de Wereley [169].

⁹On peut se référer par exemple à l'article [168] dont le formalisme permet une interprétation plus fine.

Une amélioration apportée à la méthode précédente est de s'affranchir des vecteurs vitesses erronés, qui proviennent de pics de corrélations entre deux particules différentes. La démarche adoptée est généralement d'utiliser les vitesses mesurées dans les sous-images voisines pour remplacer les vecteurs qui sont trop différents de l'écoulement moyen [167]¹⁰. Si on obtient ainsi un champ de vitesse beaucoup plus lisse, qui peut être un outil d'analyse performant lorsque l'on s'intéresse à l'allure de l'écoulement, nous ne l'avons pas retenu pour nos mesures, puisqu'une partie des vitesses résultantes provient uniquement des mesures voisines.

Une autre variante consiste à utiliser la méthode précédente comme première étape, puis à translater pour chaque noeud la deuxième sous-image à corrélérer d'un vecteur égal au déplacement obtenu. Ainsi on suit le motif d'intensité des particules qui se trouvait autour du noeud à l'instant initial. De plus, le biais précédent est éliminé, le défaut de cette technique est que la taille de la sous-image utilisée pour définir la vitesse en $(x_m; y_m)$ est augmentée, et que le maillage n'est plus uniforme. Ce genre de procédure est souvent couplé à un resserrement du maillage de l'image. Pour des écoulements instationnaires, une astuce développée par Wereley et Meinhart [165] permet d'obtenir une résolution temporelle du second ordre en δt , tout en conservant une grille uniforme. L'idée est de translater la première sous-image de $-\delta/2$, la moitié du déplacement local, et la deuxième de $+\delta/2$. Après division par δt , on obtient la vitesse au noeud initial, à l'instant $\delta t/2$.

Pour terminer ce rapide tour d'horizon, loin d'être exhaustif, on peut citer le recours à une moyenne d'ensemble sur les corrélations dans le cas d'un écoulement stationnaire [164]. La résolution et la fiabilité des mesures peuvent être grandement améliorées. Si on ajoute les corrélations obtenues pour N_0 paires de sous-images situées au même noeud de l'image, à des instants différents, le rapport signal sur bruit augmente comme $\sqrt{N_0}$. On élimine ainsi une grande partie des vecteur erronés, et le pic de corrélation est mieux défini comme cela apparaît sur l'exemple de la figure 3.5, d'où une meilleure précision sur l'ajustement sub-pixel. On peut de plus utiliser un ensemencement moins important pour une finesse de grille donnée. Le cas extrême de ce genre d'approche est la démarche proposée par Westerweel [170] de corrélations pixel par pixel, moyennées sur un très grand nombre d'images.

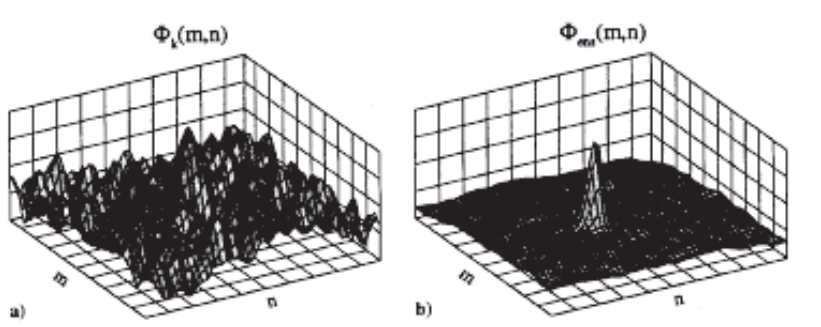


FIG. 3.5: Amélioration du rapport signal sur bruit sur les mesures de vitesse par PIV dans le cas d'un écoulement stationnaire. La recherche du déplacement est réalisée sur la somme des corrélations de plusieurs paires de sous-images (d'après [164]).

Enfin, on peut noter le développement d'autres techniques de mesures d'écoulement utilisant la présence de traceurs, qui ne reposent pas nécessairement sur des corrélations

¹⁰Cette démarche ne concerne éventuellement que les mesures de champs de vitesse qui seront présentés dans la partie II, puisqu'on ne retient pour les mesures sur substrats homogènes qu'un seul déplacement par paire d'images.

d'intensité :

- le suivi de particules (ou PTV pour Particle Tracking Velocimetry), dont la précision est souvent meilleure mais qui nécessite une densité inférieure de marqueurs, permet de suivre des déplacements individuels, et est donc adaptée par exemple à l'étude locale du mouvement brownien dans des milieux biologiques.
- La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS), évoquée dans le chapitre 2 pour l'étude du glissement [72], est très utilisée pour d'autres problématiques, par exemple en microrhéologie où elle permet d'extraire les temps caractéristiques de la dynamique locale d'une solution non-newtonienne [91, 136]. Elle est également utilisée en vélocimétrie [59].
- Des mesures de vitesses tri-dimensionnelles – la PIV est une mesure de la projection du déplacement dans le plan d'observation, même si la perte de corrélation peut se traduire en terme de défocalisation – ont été rendues possibles par l'utilisation de deux cameras observant le système sous des angles différents, ou par le recours à l'holographie [141, 172].
- La sélection d'une tranche de mesure, dans l'esprit de la technique présentée ici, peut être réalisée par microscopie confocale, avec un balayage rapide du point dont on recueille la lumière [114].
- Une technique originale de spectroscopie de fluorescence entre deux points focaux distincts permet également de remonter au temps de vol des traceurs, donc à la vitesse moyenne entre les deux spots [89].

Après cette introduction au principe et à quelques variantes de la technique de mesure de vitesse par Particle Image Velocimetry, voyons quelles sont les conséquences de son adaptation aux systèmes miniaturisés.

3.3.2 Problèmes spécifiques à la Micro-PIV

Les aspects qui sont discutés ici concernent les très nombreux systèmes qui visent à mesurer des écoulements dont les tailles sont submillimétriques [48, 100–102, 132, 166]. On retrouve les caractéristiques habituelles d'une situation à échelle micrométrique : l'importance des surfaces, la difficulté pratique de l'accès par des appareils de laboratoire, les limitations de l'optique liées à la diffraction et aux aberrations géométriques.

3.3.2.1 Illumination en volume

Pour des écoulements macroscopiques, la source de lumière utilisée pour observer les traceurs se présente généralement sous la forme d'une nappe laser, générée à l'aide de lentilles cylindriques. Ainsi on sélectionne un plan de l'échantillon indépendamment du système optique qui recueille les images. La miniaturisation rend cette opération délicate, d'abord parce que la finesse d'une nappe laser peut difficilement être réduite à une taille petite devant celle du système, micrométrique, et parce que l'accès au système est réduit du fait de sa petitesse. Les connections – entrées et sorties de fluide, et la structure même des microcanaux rendent de plus une source d'éclairement placée perpendiculairement à l'observation irréalisable.

L'alternative généralement suivie est le recours à une illumination de tout l'échantillon, le plus souvent en microscopie par épifluorescence : l'excitation de la fluorescence et l'enregistrement du signal émis par les billes se fait par le même chemin, via un objectif de microscope et un cube séparateur semi-réfléchissant dichroïque. L'altitude de la mesure est alors déterminé par la focalisation de l'objectif, à la fois pour l'excitation qui est plus intense dans le plan focal, et l'intensité recueillie par la caméra qui provient principalement de ce même plan.

Même si la contribution des particules aux corrélations d'intensité est d'autant plus infime qu'elles se trouvent éloignées du plan focal, elles induisent à cause de l'éclairement de tout l'échantillon un bruit de fond d'autant plus important que le milieu est épais et que la solution est concentrée. Si l'intensité du fond devient comparable à l'intensité de chaque bille, même parfaitement focalisée, la mesure est impossible. Olsen et Adrian [110] ont introduit pour la Micro-PIV la notion de longueur de corrélation, qui traduit l'épaisseur de la tranche qui contribue de façon significative aux vitesses mesurées par PIV (Meinhart *et al.* [100] ont fait une analyse similaire quoique moins formelle). Ils déduisent de leur calcul un élément pratique important : l'épaisseur du canal et la concentration maximale en traceurs pour lesquels le signal focalisé ne ressort plus du bruit de fond.

Cependant, nos mesures sont effectuées avec une suspension très diluée – car la résolution dans le plan de l'image n'est pas critique et l'on souhaite de l'eau la plus pure possible – et l'épaisseur des canaux reste inférieure à la centaine de microns, même pour les mesures qui seront présentées dans la partie II. Le bruit de fond est dans notre cas toujours bien inférieur à l'intensité d'une particule focalisée.

De plus, une fois le critère précédent vérifié – c'est-à-dire que l'intensité des particules focalisées est bien au dessus du fond lumineux, le seuillage que l'on applique aux images nous permet de sélectionner une tranche dont l'épaisseur ne dépend plus de ce bruit.

3.3.2.2 Les traceurs

La mesure d'écoulements au sein de systèmes de taille micrométrique implique bien sûr l'utilisation de traceurs dont la taille est très réduite, petite devant la plus petite dimension des canaux. On peut utiliser des marqueurs moléculaires d'une dizaine de nanomètres, jusqu'à des colloïdes de quelques microns. Le choix est fait en fonction de l'intensité requise, de la résolution et de l'intervalle de temps accessible par la caméra. Le mouvement brownien devient alors une source d'incertitude non négligeable. Son rôle est quantifié dans le chapitre suivant. L'adsorption des traceurs sur les parois doit également être minimisée, sinon leur présence ajoute à l'intensité un bruit de fond qui peut rendre les mesures très difficiles¹¹.

3.3.3 Procédure et algorithme retenus

Les éléments précédents nous ont amené à la procédure suivante d'analyse¹². Le champ de vitesse est uniforme dans le plan de mesure, puisque l'image est prise dans un plan parallèle aux surfaces inférieures et supérieures, qui sont homogènes¹³. On peut alors travailler avec un ensemencement en traceurs très réduit, ce qui minimise la perturbation du système à étudier, un écoulement d'eau pure sur une surface lisse hydrophile ou hydrophobe. On évite ainsi de polluer la surface ou de modifier les caractéristiques de la solution.

La procédure suivie pour une paire d'images comporte trois étapes principales : préparation des images, calcul des corrélations, mesure du déplacement.

Préparation des images

L'image initiale, codée sur 8 bits est entrelacée. Elle est séparée en deux sous-images séparées d'un intervalle de temps $\delta t = 1/50$ s. On les seuille à une valeur S fixée pour

¹¹C'est encore une fois la conséquence du rôle accru des interfaces en situation miniaturisée.

¹²Les calculs sont effectués par le logiciel Matlab.

¹³On présente l'adaptation au cas non-homogène pour les mesures sur surfaces texturées au chapitre 5

chaque expérience :

$$I_{1,2}^s = \max\{I_{1,2} - S; 0\}; \quad (3.7)$$

S est choisi à une valeur typique de $\frac{2}{3}I_0$, où I_0 est l'intensité de traceurs focalisés. Le bruit de fond (contributions de particules défocalisées, fluorescence naturelle du PDMS, et bruit thermique et électronique de la caméra) est ainsi majoritairement éliminé.

Pour s'affranchir de la contribution de motifs brillants fixes sur l'image sans lien avec l'écoulement (en particulier les particules adsorbées) et corriger la non-uniformité de l'éclairage, on peut retrancher l'intensité moyenne de plusieurs images. Cependant cette méthode n'est pas très robuste aux fluctuations d'intensité (liées par exemple à la source d'illumination et à la caméra). Nous avons adopté la méthode récemment proposée par Honkanen [66]. On construit à partir des deux images – seuillées ou non – une image de différence $I_d = I_2^s - I_1^s$. Ainsi les pixels de I_d correspondant à un motif fixes ont une valeur quasi nulle, les particules focalisées de l'image n°2 donnent une contribution positive et celles de l'image n°1 sont en négatif. On reconstruit alors la nouvelle image n°2 «sans fond» en y plaçant les pixels de I_d qui ont une valeur positive, et les pixels de valeur négative de I_d sont placés après un changement de signe dans l'image n°1.

$$I_d = I_2^s - I_1^s, \quad (3.8)$$

$$I_2^{sf} = \max\{I_d; 0\}, \quad (3.9)$$

$$I_1^{sf} = \max\{-I_d; 0\}. \quad (3.10)$$

Un deuxième seuillage, dont la valeur correspond cette fois à un écart à la valeur moyenne de l'image seuillée est alors réalisé sur ces images corrigées. On enlève enfin la valeur moyenne juste avant le calcul de corrélations pour éviter un pic correspondant à un déplacement nul, que l'on peut voir dans l'espace de Fourier comme la présence d'une fréquence spatiale nulle sur chacune des images.

Calcul des corrélations

Cette étape, qui est la plus coûteuse en temps de calcul, est réalisée en utilisant un algorithme de transformée de Fourier rapide déjà implémenté dans matlab. On calcule la transformée de Fourier inverse du produit des transformées de Fourier des images modifiées, d'abord amenées à un nombre de pixels égal à la puissance de 2 supérieure à la somme de leurs tailles, pour profiter de l'efficacité de l'algorithme de FFT tout en évitant le repliement discuté précédemment.

Mesure du déplacement

Puisque l'allure du champ de vitesse – un écoulement de Poiseuille à bas nombre de Reynolds – est connu, un «filtre de vitesse» est appliqué à la matrice de corrélation¹⁴. La recherche du pic de la matrice de corrélation n'est réalisée que sur les pixels correspondant à un déplacement dans le sens de l'écoulement, avec une tolérance dans la direction perpendiculaire au déplacement supérieure aux fluctuations browniennes des particules, au défaut d'alignement du canal à la caméra, et aux variations de vitesse dans la tranche de mesure. L'intérêt principal de cette démarche est d'éliminer une partie des vitesses aberrantes, correspondant aux corrélations de deux particules différentes.

¹⁴On se trouve pour le critère de robustesse de la mesure dans une situation bien plus simple que celle, pour laquelle la PIV a été initialement développée, où la méthode est utilisée pour caractériser des écoulements turbulents dont la structure est complexe et présente des fluctuations spatio-temporelles d'amplitude et de direction.

La détermination précise du déplacement pour cette paire d'image est alors obtenue par une minimisation sur une petite région de la matrice de corrélation autour de son maximum. Ceci permet d'atteindre une résolution bien inférieure au pixel. La démarche généralement retenue, qui permet de ne rajouter qu'un temps de calcul minime, est de déterminer $\{x_0; y_0\}$ à l'aide de deux ajustements par des gaussiennes unidimensionnelles selon les axes x et y respectivement, en ne sélectionnant que le pixel de corrélation maximum et ses deux plus proches voisins. Dans ce cas, en effet, l'ajustement sur trois points peut se faire sans calcul supplémentaire en prenant comme valeur sub-pixel le barycentre des logarithmes de l'intensité des trois points retenus. Cependant, l'efficacité du programme n'étant pas l'objectif premier ici, une minimisation par une gaussienne à deux dimensions est réalisée sur une matrice 3×3 autour du pic. Pour chaque paire d'images, on obtient la valeur du déplacement $\{x_0; y_0\}$, ainsi que l'amplitude et les variances selon les deux axes de la corrélation. L'ajustement du pic de corrélation par une gaussienne est justifié par le fait que si les particules apparaissent comme des gaussiennes sur l'image¹⁵, alors la corrélation est elle-même une gaussienne. La largeur selon x et y de la matrice de corrélations est proportionnelle à la taille des particules corrélées. Dans notre cas, un marqueur focalisé s'étend sur deux à trois pixels, le pic de Φ a donc une taille – l'écart-type de la gaussienne – similaire.

Remarque – La statistique est utilisée dans notre expérience pour diminuer la barre d'erreur. L'opération de moyennage est réalisé sur les déplacements obtenus plutôt que directement sur les corrélations, selon la méthode introduite plus haut [165]. Ceci est lié au fait que le mouvement brownien induit un bruit sur chaque mesure supérieur à la taille des particules, donc à la largeur des gaussiennes sur les matrices de corrélation. Même en ajoutant les $\{\Phi_{g_1, g_2}\}_k$ pour différentes réalisations k , les pics de corrélation de chaque mesure ne se recouvrent pas ou peu, et le gain en fiabilité et en précision est plus faible qu'en moyennant les mesures individuelles.

Notre mesure est très fortement conditionnée par les caractéristiques du volume de mesure. Pour comprendre l'origine de son extension et ses propriétés optiques, on rappelle rapidement la distribution d'intensité d'un montage de microscopie optique, et ses effets sur la résolution axiale : la finesse de la tranche de mesure, et la détermination de la position du mur solide.

3.4 Distribution d'intensité selon l'axe optique et résolution axiale

La microscopie optique est un outil dont la physique est très riche, qui fait appel à la diffraction, à l'optique géométrique – l'analyse rigoureuse des aberrations est difficile, et à l'optique de Fourier. De nombreuses techniques mélangeant ces aspects ont vu le jour, majoritairement au XX^{ième} siècle, comme la microscopie confocale ou à deux photons, la microscopie en contraste de phase, la microscopie interférentielle, et bien d'autres. On se contente ici de rappeler certains éléments primordiaux pour nos mesures¹⁶ : la façon dont un traceur est vu à travers le système optique permet de déduire les caractéristiques des images obtenues et les conséquences sur la mesure du glissement.

¹⁵Cette approximation est raisonnable pour la distribution d'intensité de notre système optique dans le plan focal, comme cela est discuté au paragraphe 3.4

¹⁶L'origine de la relation profondeur de champ – ouverture numérique est assez intuitive, mais est rarement reproduite, d'où le choix fait ici de rappeler les éléments principaux y amenant.

3.4.1 Distribution d'intensité près du plan de focalisation

Pour caractériser l'optique de notre système, l'image tridimensionnelle d'une source ponctuelle à travers le microscope est la grandeur la plus complète et la plus pertinente. C'est la PSF pour *Point Spread Function*, par exemple utilisée pour déconvoluer les images et obtenir une «super-résolution» ainsi quasi-affranchie de la diffraction. Elle est généralement mesurée plutôt que calculée, car sa détermination complète en tenant compte des différentes aberrations géométriques – aplanétisme et sphériques principalement – est délicate. Dans le cadre de nos mesures, l'élément essentiel est l'intensité recueillie par la camera en fonction de la position des traceurs, considérés dans une première approximation comme quasi-ponctuels. La forme de la solution $I(z, r)$ où z est la distance au plan focal, et r la distance à l'axe optique peut être pressentie en partant d'un problème classique de diffraction, résolu par Lommel, puis Struve et Debye¹⁷ : la distribution d'intensité au voisinage du plan de focalisation. Le résultat complet, qui fait appel aux fonctions de Lommel – des séries de fonctions de Bessel, est assez complexe. Les lignes d'égalité d'intensité (ou isophotes) sont représentées sur la figure 3.6.

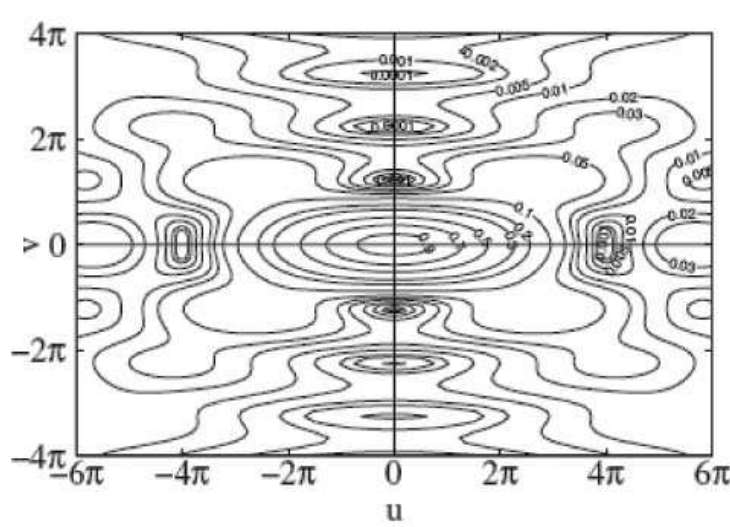


FIG. 3.6: Lignes de niveau de la distribution d'intensité au voisinage du plan focal pour la diffraction d'une onde sphérique issue d'un diaphragme circulaire (d'après [23]). L'abscisse représente l'axe optique, l'ordonnée correspond à la distance à cet axe (le sens des variables adimensionnées u et v est explicité dans le texte).

Dans le cadre de nos mesures, le cas particulier de la distribution d'intensité dans le plan focal et sur l'axe optique sont suffisantes. On introduit pour cela les variables réduites adimensionnées u et v , qui représentent respectivement la défocalisation (la variation d'intensité sur l'axe optique) et la distance à l'axe optique (x et y dans le plan d'observation) :

$$u = 2\pi \frac{z}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right)^2 \quad \text{et} \quad v = 2\pi \frac{r}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right). \quad (3.11)$$

Les notations sont explicitées sur la figure 3.7.

En particulier, comme $N_a = n \sin(\theta) = na/f$ et $\lambda = \lambda_0/n$, u et v sont liées aux caractéristiques de l'objectif de microscope utilisé selon les relations :

$$u = 2\pi \frac{z}{n\lambda_0} N_a^2, \quad \text{et} \quad v = 2\pi \frac{r}{\lambda_0} N_a. \quad (3.12)$$

¹⁷La démonstration et la solution complète de ce problème d'optique ondulatoire sont exposées par Born et Wolf dans leur ouvrage de référence [23].

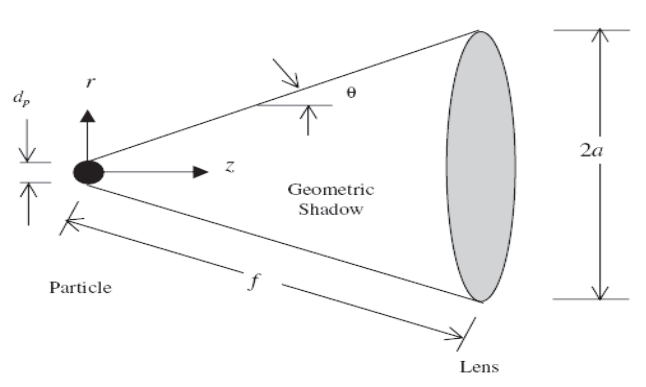


FIG. 3.7: Notations utilisées pour le calcul de l'intensité au voisinage du plan focal pour la diffraction d'une onde sphérique à travers une ouverture circulaire (d'après [100]).

La distribution d'intensité dans le plan focal (en $u = 0$) est donnée par :

$$I(0, v) = I_0 \left(\frac{2J_1(v)}{v} \right) \quad (3.13)$$

On retrouve la fonction d'Airy attendue pour la diffraction de Fraunhofer dans le plan de focalisation.

Sur l'axe optique, le résultat s'écrit :

$$I(u, 0) = I_0 \left(\frac{\sin(u/4)}{u/4} \right)^2. \quad (3.14)$$

On obtient un sinus cardinal dont la première annulation est en $u/4 = \pi$. La largeur axiale totale du pic central d'intensité vaut donc :

$$\Delta z_c = 4 \frac{n\lambda_0}{N_a^2}. \quad (3.15)$$

On peut remarquer que ce résultat est symétrique par rapport au plan focal, une éventuelle dissymétrie vient nécessairement de l'optique géométrique, principalement de l'aberration sphérique.

Remarque – On voit ici toute l'importance pratique de l'ouverture numérique – les objectifs de microscope sont d'ailleurs identifiables par leur grossissement et leur ouverture. La quantité de lumière captée par une lentille est par exemple proportionnelle à N_a^2 en transmission, et à N_a^4 en épifluorescence, la focalisation intervenant à la fois pour l'excitation et l'émission. On conçoit pour la grandeur qui nous intéresse ici que le fait d'éclairer et de recueillir la lumière dans une grande gamme d'angles limite l'étendue de la zone nette et lumineuse.

3.4.2 Profondeur de champ et tranche de mesure

La profondeur de champ P_c d'un instrument d'optique est la distance sur l'axe optique sur laquelle on peut déplacer une particule ponctuelle tout en conservant une netteté acceptable. Le critère habituellement choisi est que le diamètre apparent d'une particule ponctuelle doit être inférieur à deux fois celui d'une particule ponctuelle focalisée à travers le système optique. La profondeur de champ P_c d'un microscope est alors donnée par l'équation :

$$P_c = \frac{n\lambda_0}{N_a^2} + \frac{ne}{N_a M}, \quad (3.16)$$

où n est l'indice optique du milieu entre l'objectif et le milieu, λ_0 la longueur d'onde dans le vide, M le grossissement de l'objectif et e la taille d'un pixel sur le système utilisé pour imager. Le premier terme de l'équation 3.16 vient de la diffraction, et correspond également au quart de la distance inter-plan pour laquelle l'intensité d'une source ponctuelle s'annule (c'est-à-dire $u = \pm\pi$ dans l'équation 3.14). Le deuxième terme vient de l'optique géométrique. Il correspond à l'épaisseur de la tranche pour laquelle un pixel, projeté dans le plan focal, donne à travers le système une tache géométrique de taille égale à la distance inter-pixel sur la caméra.

Pour l'objectif utilisé, d'ouverture numérique 1.3, le milieu entre l'objectif et l'échantillon est de l'huile d'indice $n_h = 1.51$, le deuxième terme de l'équation 3.16 est négligeable et la profondeur de champ est égale à $P_c = 515$ nm.

De notre point de vue, la profondeur qui intervient en premier lieu pour la résolution initiale des mesures est l'épaisseur dans laquelle doit se situer une particule pour produire sur la caméra une intensité supérieure au seuil appliqué. On conçoit que cette notion est liée à la profondeur de champ, car l'ouverture numérique détermine à la fois la quantité de lumière recueillie et la focalisation ; mais P_c fait référence à la perte de netteté et non à la réduction d'intensité.

L'optique en jeu ici n'est pas seulement la diffraction par une ouverture circulaire, il faut ajouter à l'analyse précédente les facteurs liés à l'optique géométrique. On peut montrer [16,110] sous certaines approximations que la trace sur l'axe optique de la PSF, à une distance z du plan de focalisation, peut s'écrire sous la forme d'une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur P_c :

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{2z}{P_c}\right)^2}, \quad (3.17)$$

où I_0 est l'intensité d'une particule focalisée.

Remarque – Les aberrations géométriques sont négligées pour ce calcul. Or, la non adaptation d'indice entre l'huile d'immersion du microscope et le milieu où l'on image devient une limite critique pour une épaisseur d'eau supérieure à la dizaine de microns [62]. La profondeur d'eau sous le plan de focalisation ou l'épaisseur de PDMS entre l'objectif et le milieu pour les configurations avec surfaces texturées augmente l'épaisseur du plan de focalisation. La dépendance de la largeur de la distribution d'intensité émise par les particules avec le milieu traversé est exposée dans le paragraphe 3.5.1, sur l'incertitude des mesures.

On peut alors exprimer la profondeur de focalisation, notée P_f , qui représente l'épaisseur de la tranche (centrée sur le plan focal) pour laquelle l'intensité est supérieure au seuil S :

$$P_f = P_c \sqrt{\frac{1}{S} - 1}, \quad (3.18)$$

où S est le seuillage normalisé à l'intensité maximum.

Pour un seuillage typique, de l'ordre des deux tiers de la différence entre le bruit de fond des images¹⁸ et le maximum d'intensité, on obtient une profondeur de focalisation de $P_c/\sqrt{2}$, soit ici de l'ordre de 350 nm. L'allure de la distribution d'intensité et la variation de la profondeur de focalisation avec le seuillage sont représentées sur la figure 3.8.

¹⁸Rappelons que le bruit est dû en partie au bruit thermique et électronique de la caméra, à la fluorescence naturelle du PDMS, et aux autres traceurs.

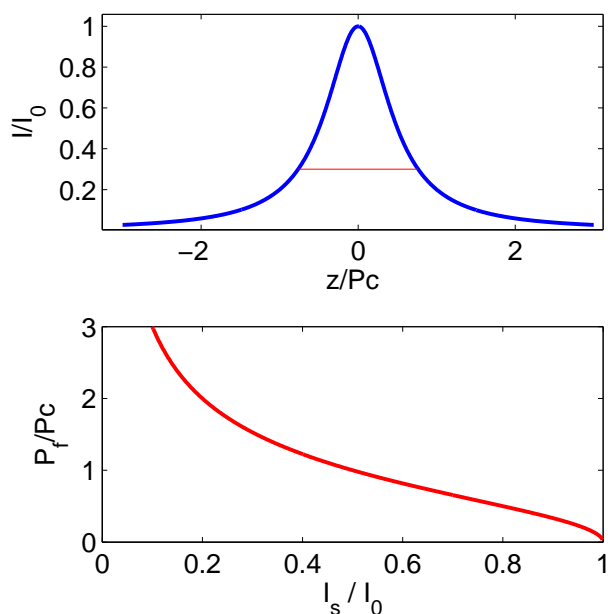


FIG. 3.8: Distribution d'intensité sur l'axe optique et profondeur de focalisation en fonction du seuillage.

On peut remarquer que même pour un seuillage proche de l'intensité maximum, l'épaisseur de la tranche optique contribuant aux mesures est comparable à la profondeur de champ.

Le calcul précédent correspond au cas de particules ponctuelles, il faut en pratique également tenir compte de la taille des particules. On pourrait convoluer la lorentzienne précédente avec une distribution selon z correspondant à une sphère uniformément chargée en sources lumineuses ponctuelles. Cependant, comme l'optique géométrique induit des aberrations non négligeables et difficiles à prendre en compte de façon quantitative, on se contente d'ajouter le diamètre d des particules à la profondeur de focalisation précédente : $P_{f,d} = P_f + d$.

Remarque – La sélection d'une tranche de mesure peut se faire de façon plus forte par un montage confocal, pour lequel on ne recueille que la fluorescence émise par les particules situées dans un petit volume grâce à un diaphragme placé à la sortie du système. On ne retire cependant de cette mesure que l'intensité d'un point de l'échantillon. Pour retrouver une image, un balayage rapide du point de mesure est réalisé. Park et collaborateurs ont adapté un montage de «Confocal Laser Scanning Microscopy», en général plutôt utilisé en biologie, à des mesures d'écoulement avec une résolution axiale de l'ordre de $2.8 \mu\text{m}$ [114].

3.4.3 Mesure de la position du mur

La résolution de la plupart des expériences visant à mesurer la condition limite hydrodynamique est limitée par la connaissance précise de la position du solide. Pour nos expériences, l'idée originale était d'utiliser une surface réfléchissante – en silicium éventuellement silanisé – et de mesurer le profil de vitesse et son image spéculaire pour inférer la position du solide. Les mesures de vitesse pour «l'image» se sont révélées trop bruitées, nous avons donc tiré profit de l'adsorption de certains traceurs sur le solide pour mesurer la position du mur.

3.4.3.1 Pic d'intensité

Pour connaître la position du solide on utilise la finesse de la distribution d'intensité sur l'axe optique qui vient d'être discutée. On débute chaque expérience en plaçant le plan focal juste en dessous du mur – le pré-réglage se fait au micron près par la molette de focalisation manuelle du microscope. Le balayage de l'écoulement par paliers se fait en montant dans le canal, la paroi d'intérêt est donc scannée dans les premières marches de la procédure. L'intensité des quelques traceurs adsorbés est donc recueillie par la caméra, et donnent accès à la *PSF* du microscope¹⁹. L'intensité d'une petite zone autour de chaque traceur passe par un maximum lorsque le plan focal coïncide juste avec le centre de cette source de lumière. On moyenne l'intensité de chaque traceur pour les images réalisées à la même altitude de focalisation. Puis, selon les relations exposées au paragraphe précédent, on réalise un ajustement par une Lorentzienne sur les courbes d'intensité obtenues. La procédure est une minimisation de l'écart quadratique (Chi-carré) entre les données expérimentales et une Lorentzienne à quatre paramètres :

$$I_{lor} = I_f + \frac{A}{1 + \left(\frac{z-z_c}{w/2}\right)^2}. \quad (3.19)$$

Ces paramètres ne sont pas contraints lors de l'ajustement, voici leur interprétation et la raison pour laquelle ils sont laissés libres pour la minimisation :

- I_f est l'offset. Le bruit lumineux du système est fonction des réglages de la caméra, de l'épaisseur du canal et de la concentration en traceurs, qui peuvent différer d'une expérience à l'autre.
- L'amplitude du pic A est variable elle aussi à cause du photoblanchiment (voir la remarque à la fin de ce paragraphe).
- La largeur à mi-hauteur du pic d'intensité, w , est un facteur déterminant dans la mesure des profils de vitesse car il permet une mesure de la profondeur de focalisation effective sur chaque expérience.
- Enfin, le paramètre essentiel est la position $z_{c,i}$ du centre du pic d'intensité de la particule n^o i considérée. L'altitude moyenne du maximum $\langle z_{c,i} \rangle$ permet de remonter à la position de la paroi. La résolution sur z_c conditionne la précision d'une expérience. En effet, toute erreur sur la connaissance de la position du mur solide se transmet directement à la valeur de la longueur de glissement déduite.

La figure 3.9 explicite le principe de la détermination de la position du mur. La position $z_{c,i}$ du centre de chacune des particules n^o i adsorbées est déterminée par le centre de la lorentzienne. On soustrait à la moyenne de ces altitudes le rayon des particules pour connaître la position du mur solide, selon :

$$z_w = \langle z_{c,i} \rangle - d/2. \quad (3.20)$$

On corrige l'altitude de focalisation par le facteur n_s/n_h introduit au début de ce chapitre, du fait de la présence d'un dioptre plan entre l'objectif, l'huile et la lamelle d'une part et la solution d'autre part. Cependant les traceurs adsorbés se situent nécessairement près de l'interface verre-eau et cette correction ne doit être prise en compte que sur une partie de la courbe d'intensité, lorsque le plan de focalisation se situe du côté de la solution. Comme le facteur correctif n_s/n_h est proche de 1 – pour de l'eau il vaut 0.88, et que les courbes $I(z)$ ne présente qu'une très faible dissymétrie, nous n'avons pas inclus cette subtilité dans l'ajustement des pics.

¹⁹Ce serait le cas pour une source ponctuelle, ici le diamètre des colloïdes élargit un peu la distribution d'intensité.

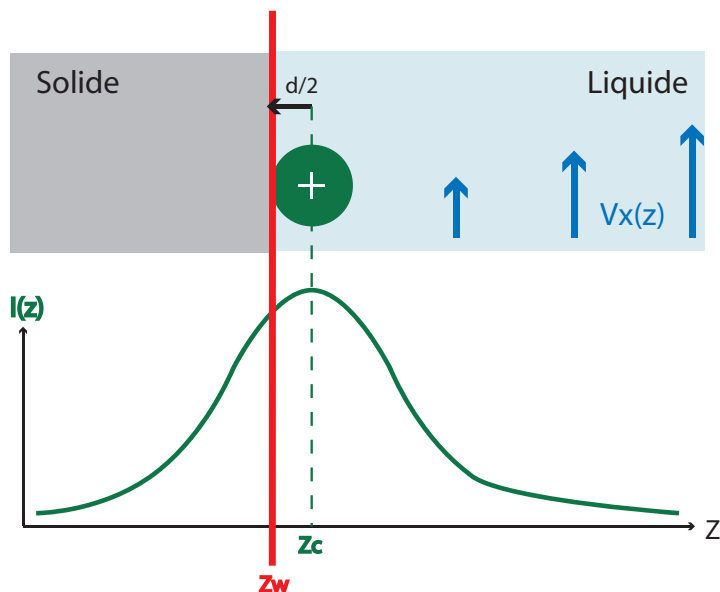


FIG. 3.9: Principe de la détermination de la position du mur solide. On ajuste le pic d'intensité de chaque particule adsorbée en fonction de la focalisation par une lorentzienne. L'altitude du mur est déduite de la valeur moyenne obtenue, à laquelle on soustrait le rayon des colloïdes.

La mesure de position proposée ici, si elle n'est pas absolue, est cohérente avec la sélection d'une tranche de mesure par seuillage lors des mesures de vitesse. En effet, si l'altitude de la paroi correspond au milieu du pic d'intensité, le critère de sélection d'une tranche optique pour la détermination des déplacements est le même.

La figure 3.10 montre le résultat typique obtenu pour deux colloïdes de 200 nm répartis sur une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. L'accord entre les courbes expérimentales et l'ajustement par une Lorentzienne est raisonnable, même si la taille des colloïdes élargit le centre du pic. Le bilan pour nos expériences est le suivant :

- On peut retenir la position du maximum de l'ajustement comme position de la paroi d'une part, comme centre de la fenêtre de mesure pour la PIV d'autre part.
- La largeur typique de la tranche sélectionnée par seuillage vaut entre 450 et 750 nm.

Afin de valider la procédure suivie pour déterminer le zéro, nous avons effectué une série d'expériences tests, sans écoulement, en préparant des solutions contenant des colloïdes de deux tailles différentes. Une fois les traceurs adsorbés sur la lamelle, on détermine la position de chaque famille en ajustant l'intensité des particules par un pic lorentzien. Cette démarche a été adoptée dans deux cas : traceurs de 100 et 200 nanomètres de diamètre, puis 200 et 500 nanomètres²⁰. Le cas (100,200) est résumé sur la figure 3.11. Dans les deux séries, la valeur moyenne de l'abscisse centrale de deux familles, après soustraction du rayon, redonne la même valeur de z_w à 20 nm près.

On peut également valider la remarque précédente concernant la dépendance de la largeur du pic d'intensité avec la taille des traceurs : sur l'exemple présenté sur la figure 3.11, la largeur à mi-hauteur moyenne des lorentziennes vaut $w = 800$ nm pour les marqueurs de 200 nm de diamètre, et $w = 650$ nm pour ceux de 100 nm.²¹

²⁰La comparaison simultanée de trois tailles différentes est impossible en pratique du fait de la différence de luminosité des billes, proportionnelle à leur volume, et à cause de la faible gamme dynamique de la caméra.

²¹Ces expériences sont antérieures à la mise en place du système sur une table anti-vibrations qui a permis de réduire w d'une cinquantaine de nanomètres.

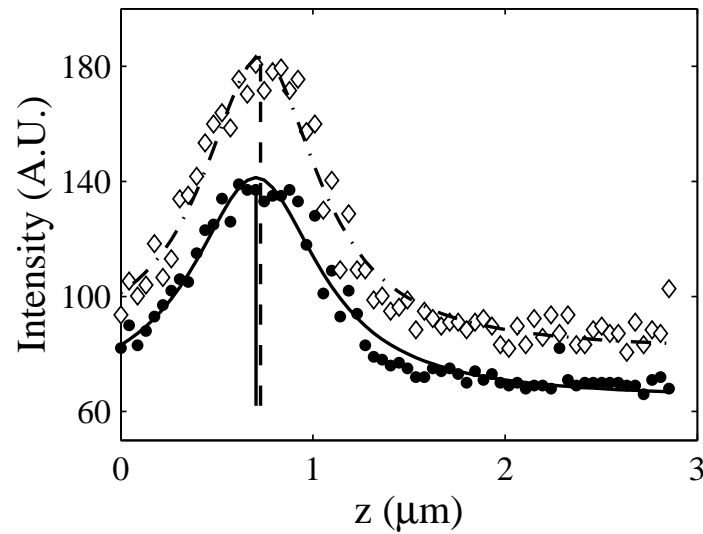


FIG. 3.10: Pics d'intensité obtenus pour des colloïdes de 200 nm adsorbés sur la paroi. Chaque point est la moyenne de l'intensité émise par chaque traceur sur les images (ici 20) réalisées à l'altitude z .

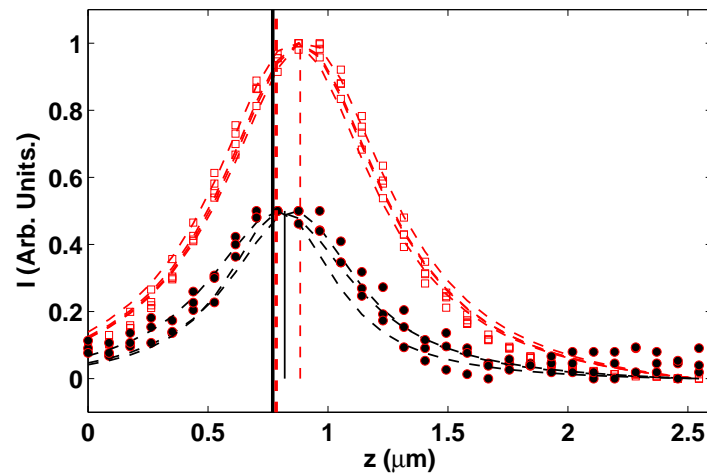


FIG. 3.11: Validation de la détermination de la position du mur. On compare les positions trouvées pour plusieurs tailles de colloïdes adsorbés sur la même surface. Le trait plein épais est la position donnée par les marqueurs de 100 nm, soit $z_{w100} = 0.77 \mu\text{m}$, et le trait pointillé épais résulte de ceux de 200 nm de diamètre, $z_{w200} = 0.78 \mu\text{m}$. Les largeurs à mi-hauteur moyenne des lorentziennes valent $w_{100} = 0.64 \mu\text{m}$ et $w_{200} = 0.80 \mu\text{m}$.

Remarque – Le photoblanchiment est la perte de fluorescence d'un fluorophore lors de son éclairage. Si on introduit une probabilité de transition vers un état non fluorescent, l'intensité émise par un traceur (qui contient un grand nombre de molécules actives) éclairé de façon constante décroît exponentiellement avec le temps. La figure 3.12 présente la loi de décroissance de l'intensité $I(t)$ émise par un traceur de 200 nm, placé dans les mêmes conditions que lors des mesures de vitesse (éclairage à l'objectif 100x, plan de focalisation centré sur le traceur). L'insert, tracé en coordonnées semi-logarithmique – I_f est le bruit de la caméra, montre bien une variation exponentielle, et le temps associé est de l'ordre de 450 secondes. Pendant une expérience, pour laquelle le balayage total est de l'ordre de 15 μm pour quelques minutes, l'altitude de la paroi d'intérêt est déterminée par la méthode exposée ci-dessus lors des tous premiers microns, dont la durée n'excède pas 30 secondes. Le blanchiment est donc négligeable pour la recherche du pic d'intensité des marqueurs adsorbés.

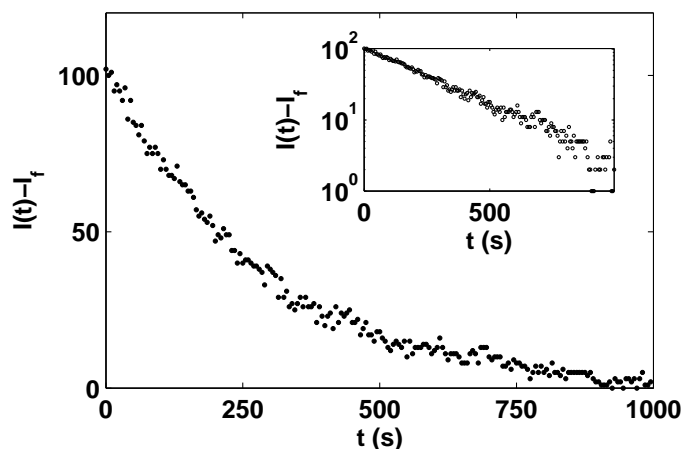


FIG. 3.12: Temps caractéristique de photoblanchiment pour un traceur de 200 nm focalisé illuminé dans des conditions similaires à celles des mesures de vitesse. L'insert est un tracé semi-logarithmique.

3.4.3.2 Traceurs adsorbés et pollution de la surface

Les mesures sont réalisées en choisissant une zone des canaux où le champ de la caméra contient deux ou trois colloïdes adsorbés sur la surface pour laquelle on cherche à déterminer la condition aux limites. La surface correspondante mesure typiquement 256×128 pixels, soit une aire d'environ $300 \mu\text{m}^2$. La surface projetée des marqueurs adsorbés vaut, pour des traceurs de $d = 200 \text{ nm}$: $2\pi d^2/4 = 6.10^{-2} \mu\text{m}^2$, soit une fraction surfacique de l'ordre de 2.10^{-4} . De plus, l'extension de la perturbation hydrodynamique induite par ces particules dans le sens de l'écoulement est de l'ordre de leur diamètre, soit 200 nanomètres, et la mesure est moyennée sur les $12 \times 25 \mu\text{m}^2$ de l'image. Si une rugosité très faible peut diminuer le glissement effectif de façon substantielle, même pour un glissement intrinsèque important [69, 128], les inhomogénéités introduites ici restent infimes et ne perturbent pas la mesure.

3.5 Incertitude sur la mesure

La résolution de la méthode présentée ici est l'une de ses caractéristiques essentielles. Les sources d'incertitudes principales, c'est-à-dire le volume de mesure et le mouvement brownien sont d'abord analysées. En parallèle, il faut adjoindre le rôle de l'analyse des

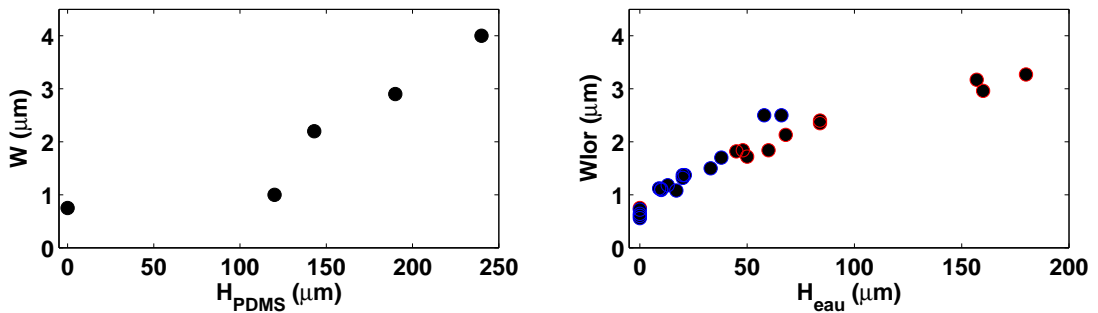
données, qui inclue un traitement statistique et un ajustement aux moindres carrés linéaire. On évalue alors la précision sur les longueurs de glissement obtenues, l'écart type attendu sera comparée à la reproductibilité des mesures présentées dans les deux chapitres suivants.

L'argument suivant donne une première estimation grossière de la précision. On réalise N mesures indépendantes de déplacement pour chaque position z . N est le nombre de paires d'images enregistrées pour chaque position du piezo, typiquement $N = 50$ pour les déterminations de profils de vitesse sur surface lisses. L'incertitude sur la position où est effectuée chaque mesure est prise égale à la profondeur de focalisation P_f , de l'ordre de 500 nm. On divise alors en appliquant brutalement le théorème de la limite centrale la variance de la valeur moyenne de déplacement par N , et l'écart type par \sqrt{N} . Ainsi la mesure de vitesse est réalisée avec une «connaissance» du placement sur l'axe z du profil correspondant de l'ordre de $500/\sqrt{50} = 70$ nm. Indépendamment, la position de la paroi est déterminée à $\sigma_{z_w} = 30$ nm près par la procédure décrite ci-dessus (l'horizontalité et la fiabilité de la position de chaque particule joue des rôles comparables). Si l'on oublie à ce stade le mouvement brownien et si l'on écarte toute source d'erreur systématique, on peut estimer l'écart type de la mesure de longueur de glissement à $\sqrt{P_f^2/N + \sigma_{z_w}^2} = 75$ nm.

3.5.1 Effet de la profondeur de champ finie

L'effet premier de l'épaisseur de la tranche de mesure – via la profondeur de focalisation définie plus haut, qui diminue lorsque le seuillage augmente mais reste toujours comparable à la profondeur de champ – est de donner à chaque mesure de vitesse une incertitude sur la position où elle est réalisée, égale à la profondeur de focalisation P_f .

Influence de l'environnement optique sur la tranche de mesure



(a) Profondeur de focalisation en fonction de l'épaisseur d'une membrane de polymère placée entre l'objectif et le plan de mesure.

(b) Profondeur de focalisation en fonction de la hauteur d'eau située entre l'objectif de microscope et le plan de mesure.

FIG. 3.13: Dégradation de la résolution axiale du fait d'aberrations géométriques. L'élargissement est principalement dû à la non-adaptation des indices optiques. Les valeurs de w sont mesurées par la largeur à mi-hauteur de l'ajustement du pic d'intensité de particules adsorbées par une Lorentzienne.

P_f dépend des conditions expérimentales. En effet les systèmes utilisés pour déterminer le glissement sur des surfaces différentes n'ont pas la même profondeur de focalisation, à cause des différences de milieu entre l'objectif et le point de mesure. Ainsi pour les mesures sur le silicium ou pour la détermination du glissement sur le PDMS, on image à travers une fine membrane de polymère, et la largeur des lorentziennes s'en

trouve augmentée (figure 3.13(a)). De même, pour l'étude sur les surfaces texturées qui sont présentées dans la deuxième partie, l'épaisseur du canal entre l'objectif et le plan de mesure dégrade la résolution initiale (voir la figure 3.13(b)). Ces résultats sont résumés sur les courbes de la figure 3.13.

En plus d'élargir la distribution axiale d'intensité, la traversée d'un milieu non adapté pour l'objectif a un autre effet. On perd la symétrie de $I(z)$, on constate en particulier l'apparition d'anneaux secondaires lorsque le plan de focalisation est légèrement au dessus des traceurs, qui sont probablement liés à une aberration sphérique²². La tranche de mesure – sélectionnée par le seuillage – peut dans ces conditions ne plus être exactement centrée sur le plan focal. La figure 3.14 montre l'allure du pic d'intensité pour des hauteurs d'eau croissantes. Si la résolution liée à la finesse de la couche de fluide sélectionnée par seuillage diminue lorsque le milieu traversé est plus profond – le pic s'élargit ; la courbe lorentzienne reste très fidèle à l'allure de la variation d'intensité avec la focalisation sur une grande partie du pic central, seule partie contribuant aux mesures après seuillage.

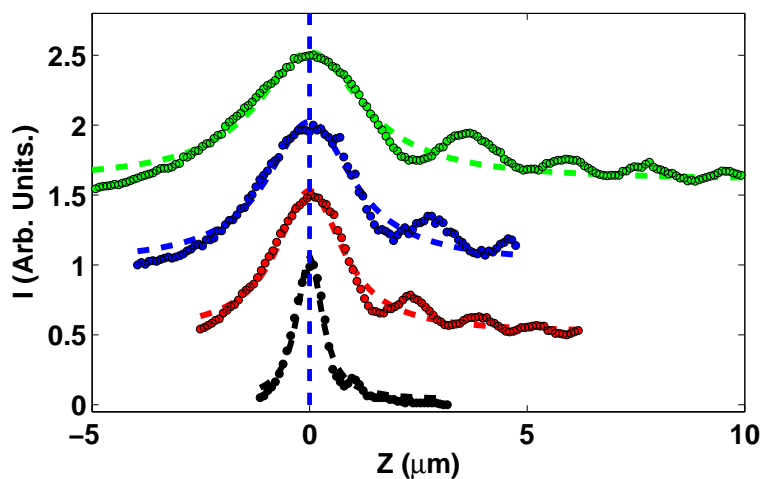


FIG. 3.14: Déformation du pic d'intensité lorsque l'épaisseur d'eau sous la tranche de mesure augmente. Les quatre courbes correspondent à des hauteurs de (0, 42, 73, 140) μm de la plus basse à la plus haute. Elles sont normalisées et décalées en ordonnée pour une meilleure lisibilité. Quand le canal traversé pour imager devient plus profond, le pic s'élargit, devient légèrement dissymétrique et l'on constate l'apparition d'anneaux au dessus du plan focal, qui se manifestent ici par les pics secondaires d'intensité.

Les mesures présentées dans cette partie sont quasiment toutes effectuées dans une configuration expérimentale où la surface étudiée est la paroi inférieure du canal dont l'épaisseur est inférieure à la dizaine de microns. Dans ce cas, la qualité optique des images est optimale, le seul milieu présent entre l'objectif et le plan de mesure est la lamelle de microscope, d'indice égal à celui de l'huile à immersion, elle-même adaptée aux constituants de l'objectif. La largeur expérimentale à mi-hauteur des lorentziennes est alors de l'ordre de $w = 700 \text{ nm}$, et un seuillage au deux tiers du maximum d'intensité donne $P_f = w/\sqrt{2} = 500 \text{ nm}$. Cette valeur est donc retenue pour l'analyse des mesures sur substrats homogènes.

²²Wu *et al.* utilisent cet effet pour suivre les déplacements tri-dimensionnels de bactéries auxquelles ont été greffés des colloïdes fluorescents [172], et Hell *et al.* discutent les aberrations introduites par la non-adaptation d'indice optique [62].

Mesures moyennées sur la profondeur de focalisation

L'effet de la statistique sur la partie de l'incertitude des mesures dont l'origine est la profondeur de focalisation peut se faire de façon semi-quantitative, moyennant les trois hypothèses suivantes :

- L'encemencement en traceurs est choisi pour avoir en moyenne un colloïde présent dans le volume sélectionné par seuillage. Ainsi chaque mesure traduit le déplacement d'un seul marqueur, comme si on travaillait en suivi de particules (PTV plutôt que PIV). Toute la tranche (pas seulement son milieu, où les particules sont les plus intenses) a le même poids pour les mesures.
- La méthode de mesure par Particle Image Velocimetry n'est pas biaisée, le déplacement du traceur qui donne la corrélation la plus forte correspond bien à la vitesse qu'aurait le fluide à l'altitude centrale du marqueur en son absence.
- La répartition des traceurs dans ce volume est homogène²³.

En effet en terme probabiliste on peut alors considérer chaque mesure de déplacement effectuée sur une paire d'image comme un «tirage» de la vitesse à une altitude quelconque de la tranche d'épaisseur P_f . Comme l'épaisseur de la zone ainsi sélectionnée est petite devant celle du canal, on peut approximer la vitesse à sa tangente, et v est uniformément répartie entre $v_m - \dot{\gamma}_z P_f/2$ et $v_m + \dot{\gamma}_z P_f/2$. Alors la variance d'une mesure de vitesse est donnée par

$$\sigma_v^2 = \frac{1}{12} (P_f \dot{\gamma}_z)^2. \quad (3.21)$$

Pour N mesures indépendantes, la variance de la vitesse moyenne mesurée devient

$$\sigma_{N,v}^2 = \sigma_v^2/N = \frac{1}{12} \left((P_f/\sqrt{N}) \dot{\gamma}_z \right)^2, \quad (3.22)$$

comme pour une tranche d'épaisseur P_f/\sqrt{N} . Si le profil de vitesse est «simple» dans la couche, on a donc accès à la vitesse moyenne avec la même incertitude que pour une résolution égale à P_f/\sqrt{N} . Remarquons tout de même que ceci ne signifie pas que l'on peut résoudre des inhomogénéités de vitesse à cette échelle, il s'agit d'un effet statistique sur une distribution douce dont on connaît l'allure *a priori*.

On peut se demander si l'opération de moyennage ne joue pas un rôle dans les mesures. Ce serait le cas par exemple si la distribution des déplacements obtenus à une position donnée n'était pas symétrique. Nous n'avons pas constaté d'influence notable (ni même faible, mais systématique) de la méthode choisie : moyenne arithmétique autour de la valeur la plus probable ou médiane. L'histogramme de la figure 3.15, obtenu en réalisant 120 mesures à la même altitude, présente les propriétés statistiques essentielles de nos mesures : sa largeur est de l'ordre de quelques microns par seconde, et il est raisonnablement symétrique. Nous sommes ainsi confortés dans la réduction de l'incertitude par la statistique²⁴. Pour notre système, le fait de moyenner sur les réalisations n'introduit pas d'erreur supplémentaire.

²³Une répartition non homogène intervient près des parois, lorsque la distance particule–mur devient comparable à la longueur de Debye ou à leur diamètre. L'importance de tels effets est explicitée au paragraphe 3.6.

²⁴En toute rigueur la symétrie de l'histogramme ne permet pas d'éliminer une éventuelle erreur systématique. Un biais n'est ni détecté ni atténué par la statistique.

Remarque – Les mesures par ondes évanescentes réalisées par Jin et collaborateurs [71] ont montré une dissymétrie de la répartition des vitesses, mais elles concernent uniquement les premières centaines de nanomètres contre la paroi, qui ne sont pas explorées ici – voir la discussion du paragraphe 3.6.

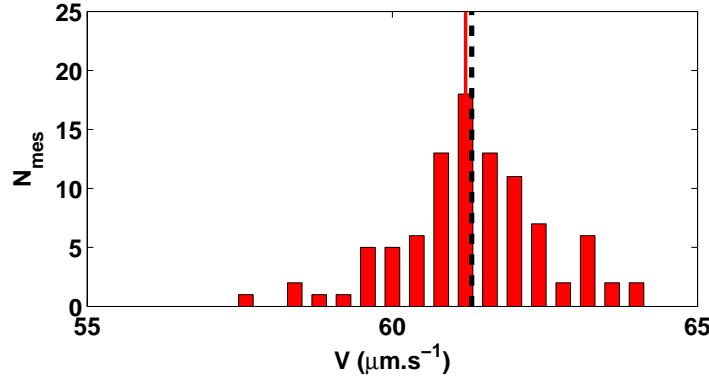


FIG. 3.15: Histogramme de la répartition des déplacements mesurés à une altitude de focalisation donnée. L’histogramme obtenu est symétrique par rapport à sa valeur la plus probable, qui est donc aussi sa valeur moyenne. On valide ainsi l’opération de détermination du déplacement au centre du volume de mesure par moyennage.

Effet sur les mesures à proximité d’une paroi : «pied» lié à la fenêtre de mesure.

La fenêtre optique de mesure est constituée par une boîte, d’extension latérale fixée par le grossissement et dont l’épaisseur P_f est de l’ordre de P_c . Cette taille reste la même, que la zone sélectionnée soit entièrement comprise dans le canal ou non. Dès lors, quand on focalise au voisinage de la paroi, l’ensemble de la tranche n’est pas dans le liquide, et la partie comprise dans le solide ne contribue pas aux déplacements mesurés.

Une mesure est par nature une convolution de la forme du détecteur, d’extension nécessairement finie, avec la grandeur à mesurer. En reprenant les arguments développés plus haut, après seuillage, si la répartition des traceurs est homogène, chaque déplacement correspond à celui d’un traceur individuel pris au hasard au sein de P_f . La fenêtre de mesure peut donc être assimilée pour les mesures réalisées suffisamment loin de la paroi à une fonction porte de largeur selon z égale à P_f , et de centre le plan focal. Comme la courbure de l’écoulement est négligeable dans cette tranche, on a bien accès – après un nombre important de mesures individuelles – à la valeur moyenne de l’écoulement au centre de la boîte, qui est le plan focal.

Lorsque la paroi solide et la fenêtre de mesure se recouvrent, le centre de la zone qui contribue aux mesures n’est plus le plan focal, mais le centre de la partie qui est à la fois dans la solution et suffisamment focalisée. S’il y a des traceurs dans toute cette épaisseur, on mesure – si l’écoulement est assimilé à un cisaillement simple dans cette zone – la vitesse moyenne du centre de la tranche incluse dans le canal.

La figure 3.16 explicite le raisonnement précédent. Si on note z_c , z_w et z_{ef} les altitudes du plan focal, de la paroi solide et de la position effective à laquelle les mesures sont moyennées, on peut écrire si le solide se situe en $z = z_w$:

$$z_{ef} = z_c \quad \text{pour } z_c \geq z_w + P_f/2, \quad (3.23)$$

$$z_{ef} = \frac{z_c}{2} + \frac{z_w + P_f/2}{2} \quad \text{pour } z_w - P_f/2 \leq z_c \leq z_w + P_f/2. \quad (3.24)$$

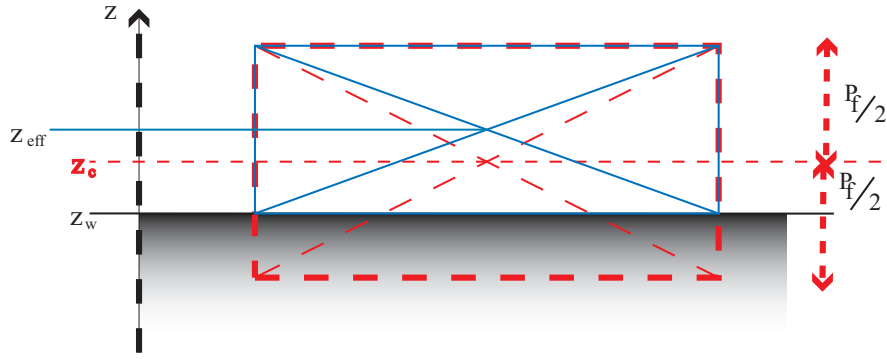


FIG. 3.16: Influence de la profondeur de focalisation au voisinage des parois

La position du mur, et dans une moindre mesure la profondeur de focalisation sont connues pour chaque expérience : z_w est mesurée grâce à la position des particules adsorbées, et P_f qui dépend du seuillage est estimée à partir de la profondeur de champ ou de la largeur des pics d'intensité des mêmes particules. On peut donc simplement prendre cet effet en compte en remplaçant l'altitude z_c par la position effective des points les plus proches du mur. Il n'est pas nécessaire de corriger les vitesses mesurées, uniquement les positions où elles interviennent. La figure 3.17 montre l'effet de cette correction sur un exemple de profil, pour les quelques microns au voisinage du verre.

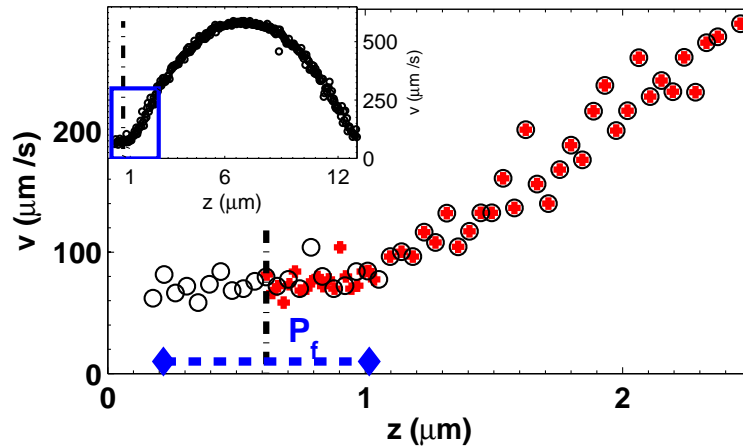


FIG. 3.17: Effet de la correction liée au recouvrement de la fenêtre de mesure avec le solide. Les croix correspondent aux mesures corrigées selon la formule 3.24, avec $P_f = 0.8 \mu\text{m}$.

Notons que si on supprime effectivement ainsi une partie de l'effet de pied observé au voisinage des murs, d'éventuelles inhomogénéités de concentrations ne sont pas prises en compte. Ce point est discuté au paragraphe 3.6.

3.5.2 Mouvement brownien

La taille des traceurs est choisie suffisamment petite (100 ou 200 nanomètres de diamètre) pour que la mesure de vitesse par leur déplacement puisse être considérée comme suffisamment locale. Cependant, deux facteurs nous ont incités à ne pas utiliser de colloïdes nanométriques (des billes fluorescentes en polystyrène de $d = 20 \text{ nm}$ de diamètre sont commercialisées). Le premier est le manque de luminosité de ces particules, qui varie comme le nombre de molécules fluorescentes dont ils sont chargées, en $1/d^3$.

Le deuxième provient du mouvement brownien. À des temps longs devant l'intervalle caractéristique de collision par les molécules du solvant, la position des particules fluctue selon un processus de diffusion, c'est-à-dire qu'en l'absence de forçage, leur mouvement peut être décrit par la densité de probabilité gaussienne suivante, pour une position initiale $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ et après un temps Δt :

$$p(x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{1}{(2D\Delta t)^{3/2}} \exp \left[-(x^2 + y^2 + z^2)/4D\Delta t \right], \quad (3.25)$$

$$\text{avec } D = \frac{kT}{3\pi\eta d}. \quad (3.26)$$

D est le coefficient de diffusion des traceurs dans la solution, k la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du solvant.

L'écart type de la distribution 3.25 dans une direction particulière²⁵, qui traduit l'élargissement de la distribution s'écrit :

$$\Delta r_b = \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle} = \sqrt{2D\Delta t}. \quad (3.27)$$

Ce phénomène résulte de la compétition entre l'énergie thermique et la dissipation visqueuse. Pour des billes de diamètre $d = 200$ nm, le coefficient de diffusion dans l'eau vaut $D_{200} = 2.10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit en unités plus appropriées aux échelles considérées ici $D_{200} = 2 \text{ } \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$.

Le mouvement brownien a plusieurs conséquences importantes pour nos expériences, que l'on peut séparer en deux contributions, l'une sur le caractère local de la mesure, l'autre sur le déplacement lui-même.

Rôle selon l'axe optique

Regardons tout d'abord son effet dans la direction perpendiculaire aux surfaces, au plan de mesure et à l'écoulement. Il provoque la défocalisation des colloïdes, de façon d'autant plus marquée que ceux-ci sont petits, que la solution est peu visqueuse, et que l'intervalle de temps entre deux images augmente. Il limite pour un système {traceurs, solution} donné le temps pendant lequel les colloïdes restent dans la tranche de mesure. Pour une profondeur de focalisation de 700 nm, on obtient pour de l'eau de viscosité dynamique $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ un temps de défocalisation par diffusion de l'ordre de $\tau_{df} = P_f^2/(2D) \approx 0.11 \text{ s}$. Les mesures du déplacements des colloïdes doivent donc être faites entre deux instants séparés de moins de τ_{df} .

On peut donc difficilement mesurer des vitesses très faibles, pour lesquelles un intervalle de temps long est requis pour que l'écoulement ne soit pas masqué par le mouvement brownien, qui par ses composantes dans le plan focal bruite les mesures de déplacement. En effet, comme le processus de diffusion varie comme \sqrt{t} , il est toujours prédominant aux temps courts, et son importance relative pour le transport par convection, proportionnel à t , diminue aux temps longs. Nous avons réalisé quasiment toutes les mesures présentées ici en fixant δt à 0.02 s. Ainsi, les particules de 200 nm diffusent de $\Delta z_b \approx 200$ nm entre les deux instants choisis pour déterminer leur déplacement.

Remarquons que le mouvement brownien peut par son aptitude à légèrement changer le plan où se trouvent les traceurs être un avantage. En effet dans les zones de vitesse faible, deux mesures successives peuvent correspondre à la corrélation du même marqueur ; et on risque alors de donner plus de poids à la vitesse du plan où il se trouve. La diffusion selon l'axe optique permet à chaque colloïde d'explorer le champ de vitesse,

²⁵L'axe optique joue naturellement un rôle différent du plan focal pour les mesures, mais pas pour les fluctuations thermiques

et on retrouve une quasi indépendance des mesures, donc le même gain statistique. De plus, la mesure par PIV est une projection de la vitesse dans le plan focal, et est donc exacte pour un écoulement parallèle au plan de l'image mais n'est pas sensible à la composante axiale du mouvement brownien.

Rôle dans le plan de mesure

Dans le plan de l'écoulement, il ajoute une composante aléatoire gaussienne aux mesures de déplacement, qui dépend de l'intervalle de temps δt entre les deux images utilisées pour la mesure, d'écart-type selon la direction de l'écoulement $\Delta X_b = \sqrt{2D\delta t} = 0.2 \mu\text{m}$. Le bruit sur la vitesse déduite selon $v = \delta/\delta t$ est de l'ordre de $\Delta X_b/\delta t = 10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il a donc pour effet d'ajouter des fluctuations supplémentaires à celles introduites par la profondeur de focalisation.

Ici encore, l'incertitude est réduite d'un facteur \sqrt{N} par l'opération de moyennage sur N mesures²⁶. L'allure de l'histogramme de la figure 3.15 n'est d'ailleurs pas une fenêtre comme le laissait supposer l'analyse faite ci-dessus, mais présente une forme qui rappelle une gaussienne, dont l'origine est l'agitation thermique. Pour une expérience typique où l'on enregistre 50 paires d'images par plan, l'incertitude sur les vitesses due à la diffusion σ_v est donc de l'ordre du micron par seconde. Si la mesure est faite à une altitude où le cisaillement vaut $\dot{\gamma}$, ceci équivaut à une indétermination sur la position, σ_z , donnée par : $\sigma_z = \dot{\gamma}\sigma_v$. De façon analogue à la profondeur de focalisation, qui induit une incertitude sur la vitesse moyenne d'une tranche qui dépend du cisaillement local, le mouvement brownien peut se traduire par un bruit sur la position. Les deux effets sont d'ailleurs impossible à séparer lors de l'analyse d'une expérience.

Bilan

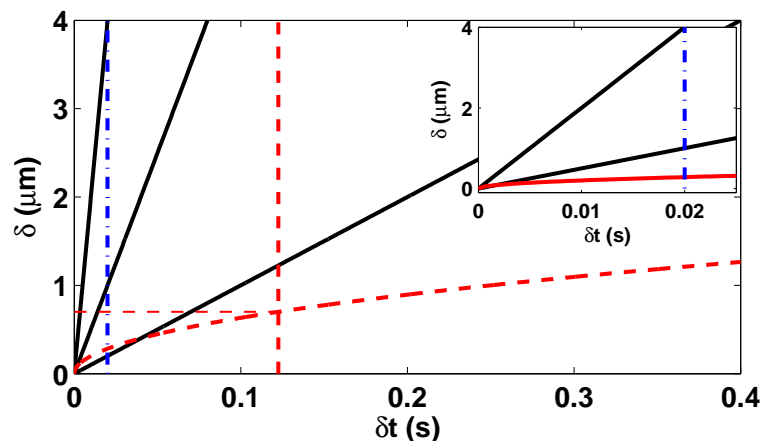


FIG. 3.18: Bilan sur l'incertitude liée au mouvement brownien, pour des colloïdes de 200 nm de diamètre. Les traits noirs correspondent au déplacement lié à l'écoulement pour des vitesses de 10, 50 et 200 microns par seconde. La courbe rouge pointillée est la contribution du mouvement brownien. La ligne verticale pointillée en $\delta t = 0.11$ s représente l'intervalle maximum acceptable pour ne pas perdre la focalisation. L'insert est un zoom autour de $\delta t = 0.02$ s, retenu pour les mesures.

D'après les éléments précédents, il apparaît que l'intervalle de temps et la gamme de vitesse mesurable avec un bruit raisonnable sont en grande partie fixés par les deux

²⁶Ce résultat est vrai même pour un nombre faible de mesures puisque le processus de diffusion est gaussien.

effets des fluctuations thermiques. L'intervalle de temps retenu pour les mesures est nécessairement un compromis. Un temps très court permet de pouvoir considérer les colloïdes comme figés dans un plan de mesure (s'il n'ont pas le temps de diffuser selon l'axe optique) mais nécessite une vitesse de convection importante, d'une part pour que le déplacement pendant δt soit mesurable, d'autre part pour que la convection l'emporte sur la diffusion. Un temps trop long rend la mesure peu locale, voire impossible si la défocalisation est supérieure à P_f . La figure 3.18 résume la gamme de vitesses accessible, et le bruit originaire du mouvement brownien en fonction de δt .

Remarquons enfin que le mouvement brownien est perturbé en présence d'un mur solide, et cet effet dépend de la condition limite. C'est le principe de la mesure de glissement réalisée en FCS par Joly *et al.* [72] ou proposée par Lauga et Squires [82], et les conséquences de ce mécanisme sur des mesures de vitesse en ondes évanescentes est discuté dans [130].

3.5.3 Incertitude sur un ajustement linéaire

Pour chaque expérience, la longueur de glissement est déduite des mesures de vitesse par l'intermédiaire d'un ajustement par une parabole réalisé sur le profil de vitesse obtenu. De la même façon que pour la détermination de la position de la paroi, nous laissons les trois paramètres de la parabole libre de varier lors de la minimisation.

Nous aurions pu, en utilisant la connaissance du débit (ou de la chute de pression) et les caractéristiques géométriques du canal (épaisseur, largeur et longueur), ajouter une contrainte sur la recherche des paramètres. Cependant, comme le débit varie comme h^3 , la précision requise sur la connaissance de la hauteur est trop draconienne. On ajuste donc les M données expérimentales $v_e(z_i) = v_i$ pour $i \in \{1; M\}$ par :

$$v_{aj}(z_i) = Az_i^2 + Bz_i + C, \quad (3.28)$$

où A , B et C varient. Explicitement, on résout les trois équations résultant de la minimisation du Chi-carré χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{v_i - (Az_i^2 + Bz_i + C)}{\sigma_i} \right]^2, \quad (3.29)$$

$$\implies \frac{\partial \chi^2}{\partial A} = 0, \quad \frac{\partial \chi^2}{\partial B} = 0, \quad \frac{\partial \chi^2}{\partial C} = 0. \quad (3.30)$$

où σ_i est l'écart-type de chaque mesure v_i .

Comme on cherche une parabole, qui est linéaire en A , B , et C , on peut suivre une méthode basée sur le système linéaire constitué par les équations de 3.30. L'intérêt de cette méthode d'algèbre linéaire, outre qu'elle évite la minimisation numérique d'une fonction de trois variables $\chi^2(A, B, C)$, est qu'elle donne non seulement accès à la valeur de A , B , et C , mais aussi à leurs variances, données par l'équation :

$$\sigma_A^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\partial A}{\partial v_i} \right)^2, \quad (3.31)$$

et son analogue pour B et C . Ces grandeurs apparaissent lors de la résolution linéaire comme les éléments diagonaux d'une matrice, dès lors dénommée matrice de covariance²⁷. On déduit alors la partie de l'incertitude originaire de l'ajustement sur la

²⁷Le détail et les fondements de cette méthode sont disponibles sur internet, à l'adresse <http://www.library.cornell.edu/nr/cbookcpdf.html>

longueur de glissement selon :

$$b = z_w - \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \quad (3.32)$$

$$\sigma(b) = \sigma_A^2 \left(\frac{\partial b}{\partial A} \right)^2 + \sigma_B^2 \left(\frac{\partial b}{\partial B} \right)^2 + \sigma_C^2 \left(\frac{\partial b}{\partial C} \right)^2. \quad (3.33)$$

Cette approche amène, en prenant pour toutes les mesures $\sigma_i \approx 1 \mu\text{m.s}^{-1}$, à un écart-type de l'ordre de la vingtaine de nanomètres.

3.5.4 Bilan

L'essentiel de l'origine de l'incertitude sur la détermination de la longueur de glissement a été explicité dans les paragraphes précédents, on peut retenir les éléments suivants, après moyennage sur 50 mesures par position :

- La contribution de la profondeur de focalisation est de l'ordre de $\sigma_{P_f} = 70 \text{ nm}$.
- Le mouvement brownien donne un bruit gaussien de l'ordre du micron par seconde, équivalent à une indétermination sur la position d'environ 20 nm.
- Les deux éléments précédents sont cohérents avec un écart-type lors de la procédure d'ajustement (qui revient en un sens à un traitement statistique, puisque l'on utilise un grand nombre de points pour remonter à une seule grandeur) de 20 nm typiquement.
- La position de la paroi est connue, de façon indépendante, à 30 nm près.

On ajoute alors les erreurs quadratiques précédentes, et une estimation raisonnable de la résolution finale sur b est alors : $\sigma_b = 100 \text{ nm}$.

Cette analyse, un peu académique, ne prend pas en compte la stabilité mécanique du montage et la stationnarité de l'écoulement, difficiles à estimer. Elle permet plutôt de choisir les bons paramètres d'une expérience, on se fierait de préférence à la reproductibilité des expériences pour déterminer la précision de nos mesures.

Un des inconvénients de la PIV est qu'elle nécessite l'ensemencement de la solution pour marquer l'écoulement. L'origine la plus probable d'une éventuelle erreur systématique serait une différence entre l'écoulement des traceurs et celui du solvant en leur absence. On s'intéresse donc maintenant à l'importance des effets qui peuvent induire un écart entre la vitesse mesurée et le comportement du liquide, en particulier près d'une interface solide.

3.6 Des traceurs passifs ? effets électriques et hydrodynamiques

Les éléments qui traduisent la différence entre les traceurs et la solution sont de trois natures :

- (i) tout d'abord un effet hydrodynamique pur. La présence de la paroi modifie le comportement des billes vis-à-vis du fluide porteur.
- (ii) L'interaction électrostatique entre les charges de surfaces des colloïdes et les ions présents sur la paroi solide. Cette interaction est écrantée car la distribution des ions présents en volume modifie le champ électrique, et sa portée est réduite. Cependant, la solution de travail contient peu d'ions, et l'écrantage se fait pour une distance – la longueur de Debye – qui n'est pas totalement négligeable à l'échelle des phénomènes que l'on cherche à caractériser.
- (iii) Enfin un phénomène électrocinétique, du second ordre. Les marqueurs, chargés, subissent une électrophorèse dans le potentiel d'écoulement.

3.6.1 Hydrodynamique près des murs

En l'absence de parois, pour un écoulement de Stokes (nombre de Reynolds petit, et fluide newtonien), une sphère rigide de diamètre d placée dans un écoulement de cisaillement simple suit la vitesse du fluide à l'altitude de son centre. La correction à apporter en présence d'un gradient de cisaillement est en $(\delta_v/d)^2$, où δ_v est l'échelle caractéristique de changement du cisaillement, ici la hauteur du canal h . Cet effet est donc négligeable pour nous, puisque $(h/d)^2 \approx 2.10^3$.

Près d'un mur, la perturbation du champ de vitesse due aux traceurs met en défaut leur fidélité à l'écoulement²⁸. La vitesse d'une sphère de rayon a dont le centre se situe à une distance z d'une paroi solide non-glissante, calculée par Goldman et collaborateurs en 1967 [58]²⁹ pour un écoulement de Couette pur (cisaillement en l'absence de la sphère $\dot{\gamma}$ indépendant de z) vaut :

$$\frac{v}{z\dot{\gamma}} \sim 1 - \frac{5}{16} \left(\frac{a}{z}\right)^3 \quad \text{pour } z/a \gg 1, \quad (3.34)$$

$$\frac{v}{z\dot{\gamma}} \sim \frac{0.7431}{0.6376 - 0.200 \ln((z-a)\delta/a)} \quad \text{pour } (z-a)/a \ll 1. \quad (3.35)$$

Ce résultat est résumé sur la figure 3.19, où les points sont les valeurs numériques exactes, et les courbes pointillées correspondent aux deux cas limites donnés par le jeu d'équations 3.34 et 3.35.

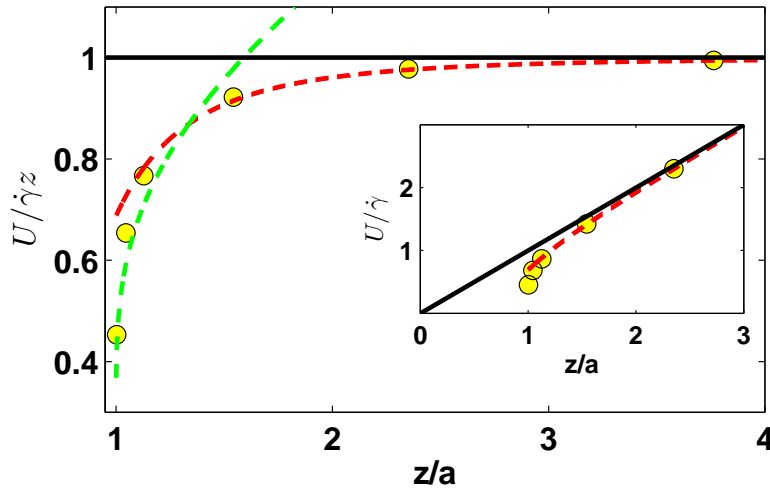


FIG. 3.19: Vitesse d'une sphère à proximité d'un plan dans un écoulement de cisaillement simple, en fonction du rapport de la distance de son centre à la paroi, et normalisée par la vitesse qu'aurait le fluide en son centre en son absence. L'insert montre l'écoulement de Couette non perturbé (droite noire) et la vitesse de la bille. $z/a = 1$ correspond au contact, pour lequel la vitesse du marqueur tend vers zéro, mais de façon logarithmique. L'écart entre la vitesse de la bille et l'écoulement non perturbé est inférieur à 1% dès que la distance du bord de la sphère au plan est supérieure à son diamètre ($z/a = 3$).

La vitesse d'une particule est donc toujours inférieure à celle du liquide qui l'entraîne. Cependant, dès lors que la distance de la particule au mur est supérieure à trois fois

²⁸Lumma *et al.* discutent en détail cet effet pour leurs mesures de corrélations de fluorescence entre deux points confocaux [89], ils donnent en particulier une solution approchée avec conditions limites de glissement partiel

²⁹La résolution pour une distance paroi–mur faible se fait par une approximation de lubrification, et la méthode des images est utilisée dans le cas $z/a \gg 1$.

son rayon, l'écart devient inférieur à 1%. La surface de la sphère la plus proche du mur se situe de plus à une distance $\delta = z - a$ de la paroi, soit dans le cas précédent δ égale à son diamètre. Pour des traceurs de 200 nm, une distance mur-particule de 200 nm – soit un centre à 300 nm du solide – suffit donc à ce que les billes suivent l'écoulement au pourcent. Selon l'argument de répulsion électrostatique développé ci-dessous, aucune de nos mesures ne concernent les premières centaines de nanomètres touchant le solide, et les colloïdes sont bien des marqueurs du point de vue hydrodynamique.

Remarque – On peut estimer le temps de réponse des traceurs à un changement de l'écoulement en écrivant leur réponse à un échelon de vitesse, selon un retour à l'équilibre dû à la force de frottement visqueux :

$$\rho_p \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{dv_p}{dt} = -6\pi\eta(v_p - v_f)a \quad (3.36)$$

$$\implies v_p(t) - v_f(t) = (v_{p0} - v_{f0})e^{-t/\tau}, \quad \text{avec} \quad \tau_p = \frac{2\rho_p a^2}{9\eta}. \quad (3.37)$$

L'ordre de grandeur de τ_p (10^{-9} s) est très faible devant les temps caractéristiques du système – rappelons que l'on se place dans un cas stationnaire. Le temps associé à l'écoulement par le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est par exemple supérieur à 10^{-3} s.

Le nombre de Reynolds associé à l'écoulement étant de l'ordre de 10^{-2} , les phénomènes de «lift»³⁰ d'origine inertielle sont négligeables. La symétrie du problème {sphère, plan, cisaillement simple} conduit en effet d'après la réversibilité mécanique des équations de Stokes, à une composante de la force exercée par l'écoulement sur la bille nulle selon l'axe perpendiculaire à la paroi. L'hydrodynamique ne modifie donc pas la distribution de concentration des traceurs selon l'axe z .

Cependant, l'hydrodynamique n'est pas la seule source d'interaction entre les marqueurs et le solide. Le deuxième point susceptible de mettre en défaut leur capacité à sonder la vitesse du liquide est la présence de charges à leur surface³¹ et sur le solide.

3.6.2 Déplétion électrostatique, couche de Debye–Huckel

Couche diffuse de Gouy–Chapman et Longueur de Debye

Les marqueurs portent une charge de surface négative qui provient de groupement sulfates SO_4^{2-} ou acide carboxyliques sous forme basique $-\text{COO}^-$. La paroi solide est également négativement chargée, principalement à cause de la présence de groupements silanols ionisés ($-\text{Si}-\text{O}^-$) sur le verre, le silicium, ou le PDMS³². L'interaction électrostatique qui en résulte est une répulsion, déterminée par la solution.

L'eau, même purifiée, est un électrolyte, et les ions qu'elle contient sont couplés au champ électrostatique présent, et se redistribuent pour l'écranter. Pour prendre en compte le transport diffusif – l'agitation thermique, apte à homogénéiser les charges mobiles, et le transport électrostatique, on couple l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique ϕ avec une distribution de Boltzmann pour chaque type d'ions. On obtient dans le cas simple de deux espèces monovalentes de charges $z_{\pm} = \pm e$, en notant la concentration de la solution à l'équilibre n_0 , l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\nabla^2 \left(\frac{e\phi}{kT} \right) = \kappa^2 \sinh \left(\frac{e\phi}{kT} \right), \quad (3.38)$$

³⁰Des billes rigides peuvent sous certaines conditions migrer vers des distances particulières des parois pour des écoulements en géométrie cylindrique.

³¹Ces charges sont nécessaires à une métastabilité raisonnable de la suspension colloïdale

³²La densité de charge des surfaces hydrophobes silanisées avec un composé méthylé est cependant bien plus faible.

où une longueur apparaît naturellement :

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k T}{2 n_0 e^2} \right)^{1/2}. \quad (3.39)$$

Il s'agit de la longueur de Debye, grandeur au centre des phénomènes impliquant des effets électriques en solution. Dans l'eau, on peut utiliser la formule semi-numérique suivante $\lambda_D = 0.3/\sqrt{c}$, où c est la concentration exprimée en mol.L⁻¹ et λ_D est exprimée en nanomètres. Du fait de la dissociation de l'eau (ampholyte), la concentration c est nécessairement supérieure à 10⁻⁷ mol.L⁻¹, et la longueur de Debye de l'eau pure vaut 1 μm environ. La principale source d'ions de nos solutions est la présence de Sodium Azide, un stabilisant, (Na⁺, N₃⁻), à 10⁻³ M dans la solution mère diluée au moins 100 fois. La longueur de Debye est donc de l'ordre de 100 nm pour nos mesures. De plus λ_D diminue avec la concentration. Les interactions électrostatiques sont donc écrantées à des échelles sub-micrométriques, d'autant plus réduites que la solution est saline.

Au voisinage d'une surface chargée placée dans un électrolyte, une zone diffuse d'ions de charge opposée se développe (la double couche électrique de Gouy-Chapman, pouvant inclure une couche immobilisée, dite de Stern) où le potentiel et la concentrations des ions varient en fonction de la distance z à la paroi – dans la limite des faibles potentiels $e\phi/kT \ll 1$ – selon $\phi \sim \zeta e^{-\kappa z}$. Le reste de la solution respecte l'électroneutralité. ζ est le potentiel Zeta du solide, qui traduit la chute de potentiel à la traversée de la couche diffuse. Il est relié à la densité surfacique de charge de la paroi q_0 selon $\zeta = q_0/\varepsilon\kappa$.

Déplétion des traceurs au voisinage du solide

L'introduction élémentaire précédente³³ permet de comprendre l'essentiel de l'interaction électrostatique entre un colloïde et la paroi solide, qui s'écrit avec les approximations de Derjaguin (rayon de courbure grand devant la longueur de Debye) et de superposition, et à potentiel fixé [4] :

$$F = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0\kappa a\psi_w^{\text{eff}}\psi_p^{\text{eff}} \exp(-\kappa z), \quad (3.40)$$

$$\text{avec } \psi_{w,p}^{\text{eff}} = (4kT/e) \tanh(e\psi_{w,p}/4kT). \quad (3.41)$$

où l'on a noté $\psi_{w,p}$ les potentiels zeta des particules (indice p) et du mur. La figure 3.20 montre que les traceurs sont déplétés d'une distance telle que leur paroi se situe à plus de deux fois la longueur de Debye du solide. Cette distance dépend dans une certaine mesure de leur charge de surface via les potentiels ζ comme le montre l'insert de la figure. On peut interpréter ce résultat comme la conséquence de l'interaction des couches de Debye formées au voisinage des marqueurs et de la paroi : l'énergie commence à devenir substantielle lorsque les couches diffuses de contre-ions se recouvrent. L'épaisseur de la zone de transition entre une exclusion et une concentration identique à celle de la solution est de l'ordre de λ_D .

Dans notre cas, $\lambda_D \approx 100$ nm, et $\zeta_{w,p} \approx 50$ mV. Il y a très peu de traceurs dont le centre se situe à moins de 300 nm de la paroi, et leur répartition est quasiment homogène pour une distance supérieure à 500 nm.

Remarque – L'approximation selon laquelle le rayon de courbure est grand devant la taille des particules n'est bien sûr pas justifiée ici, puisque λ_D et a sont comparables. D'autres types d'interaction (de Van Der Waals ou hydrophobe) peuvent également intervenir, qui ne sont pas *a priori* négligeables. On se contente cependant ici d'une analyse semi-quantitative, compatible avec les observations expérimentales décrites ci-dessous.

³³L'équation 3.38 est une approche de champ moyen, suppose le milieu continu, et l'approche linéarisée n'est pas en général vérifiée dès lors que les potentiels excèdent 50 mV.

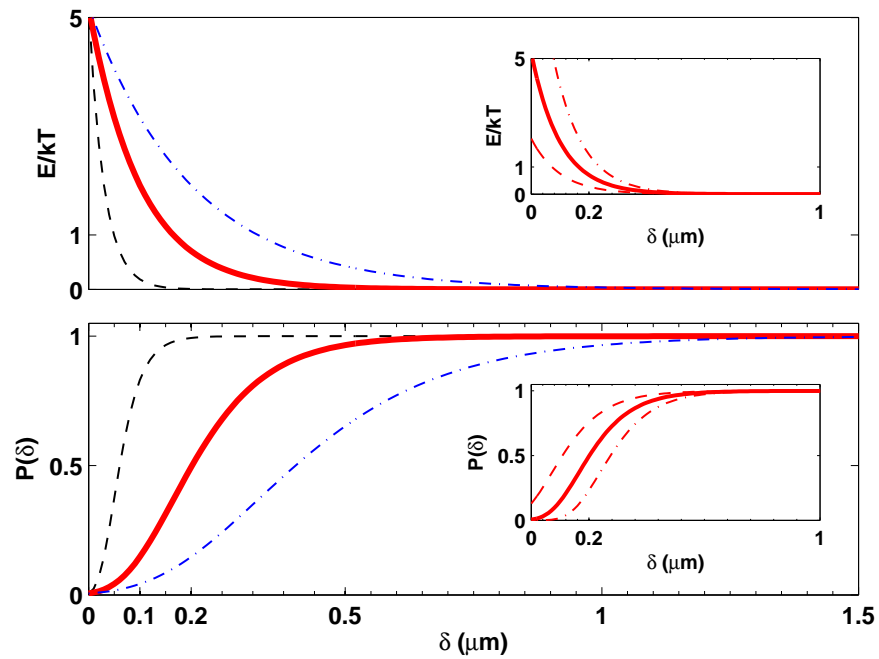


FIG. 3.20: Energie d'interaction électrostatique entre une sphère et un plan et répartition des traceurs associée selon une distribution de Boltzmann, tracées pour $\lambda_D = 100$ nm (courbe rouge épaisse), $\lambda_D = 30$ et 200 nm (en pointillés). Les potentiels ζ des traceurs et du mur sont pris égaux à 50 mV. δ est la séparation entre le solide et la paroi des particules, dont le centre se situe donc à $z = \delta + a$ où $a = 100$ nm est le rayon des marqueurs. L'insert correspond au cas $\lambda_D = 100$ nm, pour différents ζ_w : 25, 50 et 100 mV.

Effet sur les mesures de glissement

Si les traceurs sont absents des premières centaines de nanomètres à la paroi, les mesures de vitesse dont la fenêtre de mesure inclut cette zone en sont nécessairement affectées. Les marqueurs les plus proches de la paroi se trouvent donc à environ 300 nm de celle-ci. Or, à cette distance qui vaut trois fois leur rayon, l'écart entre la vitesse d'une sphère et celle du fluide non perturbé (d'origine hydrodynamique, discutée au paragraphe précédent), est inférieur au pourcent. On s'attend donc à mesurer une vitesse limite des particules comparable à celle du solvant à cette distance. On constate effectivement que les vitesses déterminées par PIV tendent vers une valeur finie lorsque la fenêtre de mesure se rapproche de la paroi. Pour un cisaillement donné, cette vitesse limite devrait pouvoir nous amener au glissement, mais notre connaissance pour chaque expérience de la longueur de Debye, des potentiels Zeta des parois et des traceurs, donc de la distance caractéristique de déplétion est trop imprécise pour l'utiliser.

De plus, au « *pied* » qui en résulte se superpose l'extension axiale de la fenêtre de mesure dont l'effet, discuté au paragraphe 3.5.1, est similaire. La présentation des profils types et les corrections éventuelles à apporter pour en déduire la longueur de glissement seront présentées au chapitre 4.2.

Plus encore que pour les propriétés statiques des solutions, le recours à un champ électrique pour le contrôle de l'écoulement d'un électrolyte est un domaine entier des microsystèmes : les phénomènes d'électrophorèse et d'électroosmose, s'il sont connus depuis plus d'un siècle – et utilisés de façon massive pour la séparation par électrophorèse capillaire par exemple – ont connu un renouveau avec le développement de la miniaturisation des écoulements. En effet, comme ils proviennent d'effets de surfaces, les lois d'échelle sont très favorables à leur mise en œuvre dans des systèmes micrométriques, de préférence à un contrôle en pression. La vitesse au sein d'un canal de longueur fixée et de hauteur h varie en $1/h^2$ pour un contrôle pneumatique, et est indépendante de h si une tension électrique est appliquée à ses bornes.

3.6.3 Électrophorèse dans le potentiel d'écoulement

Notions élémentaires d'électrocinétique

Si un champ électrique \mathbf{E}_{\parallel} est appliqué le long d'une interface chargée, la densité de charge présente dans la couche diffuse induit une force volumique, $\mathbf{f} = \rho_e \mathbf{E}_{\parallel}$, qu'il faut prendre en compte dans l'équation de Stokes. Pour une surface placée en $z = 0$, au potentiel ζ_w , on obtient alors en fonction de la distance à la paroi z une vitesse :

$$\mathbf{u} = -\frac{\varepsilon \zeta_w}{\eta} \mathbf{E}_{\parallel} (1 - e^{-\kappa z}), \quad (3.42)$$

qui tend vers la valeur limite

$$u_{eo} = -\frac{\varepsilon \zeta_w}{\eta} E_{\parallel}, \quad (3.43)$$

à une distance λ_D du mur. Même pour des systèmes miniaturisés, $\lambda_D \leq 100$ nm est toujours petit devant la dimension du canal, et on a un écoulement bouchon, u_{eo} apparaît comme la vitesse à la paroi.

Si l'interface chargée précédente est la surface d'une particule, ce glissement électroosmotique induit le mouvement de la bille, avec une vitesse

$$u_{ep} = \frac{\varepsilon \zeta_p}{\eta} E_{\parallel}. \quad (3.44)$$

C'est le phénomène d'électrophorèse. La conjugaison de ces deux effets est utilisée pour séparer les constituants d'un mélange en fonction de leur charge, et ses applications sont indénombrables.

Électrophorèse induite par le potentiel d'écoulement

Ici, le système n'est soumis à aucun champ électrique extérieur, mais l'entraînement du fluide par la différence de pression provoque, du fait de la densité de charge non-nulle dans la couche de Gouy-Chapman, le déplacement de charges (c'est le courant d'écoulement). Si les extrémités du canal n'entraînent pas les charges (isolant), on a induit une différence de potentiel, qui a pour conséquence l'électroosmose de la solution et l'électrophorèse des traceurs. Pour la solution, on constate une diminution du débit pour une différence de pression donnée, c'est l'effet électrovisqueux. Pour les billes, le sens de l'effet électrophorétique supplémentaire varie selon qu'elles portent une charge de même signe que le mur ou non. Le sens de la vitesse additionnelle originaire de ce mécanisme est celui de l'écoulement pour des sphères dont la charge est de même signe que les parois. On peut donc mesurer un glissement des billes sur une paroi solide alors même que la condition limite hydrodynamique du solvant est celle de non-glissement.

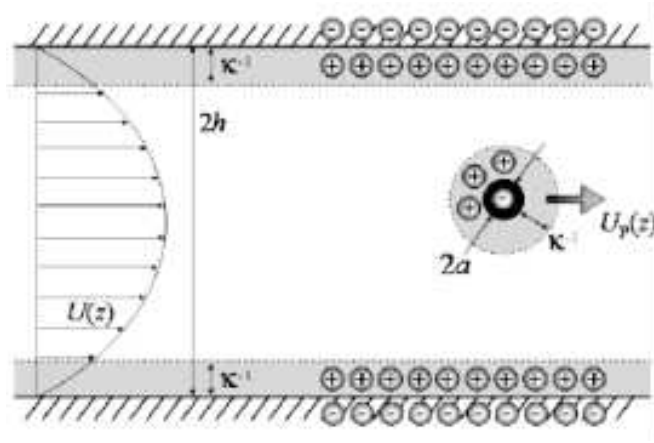


FIG. 3.21: Géométrie et notations pour l'effet d'électrophorèse des traceurs dans le potentiel d'écoulement, qui peut amener à un glissement apparent (d'après [79]).

Cet effet, relevé et décrit par Eric Lauga [79] pour la géométrie de la figure 3.21, amène dans l'approximation de Debye-Hückel des faibles potentiels à l'expression suivante pour la longueur de glissement apparente :

$$b_{app, eo} = \frac{\zeta_w (f(\kappa a) \zeta_p - \zeta_w) \varepsilon^2}{\sigma \eta h}. \quad (3.45)$$

La fonction f traduit l'effet de taille finie des particules, $f(0) = 2/3$ selon l'approximation de Hückel pour une couche diffuse épaisse et $f(\infty) = 1$ d'après le résultat de Schmoluchowski pour une couche mince. σ est la conductivité de la solution, faible puisque la solution est de l'eau désionisée. On peut l'estimer [79] selon : $\sigma = \frac{\varepsilon k T}{6 \pi \eta l} \kappa^2$, où l est la taille effective des ions. Les solutions utilisées contiennent une concentration ionique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où pour des ions de $l = 1 \text{ nm}$, $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-5}$. Les parois inférieure et supérieure du canal sont supposées être au même potentiel ζ_w , approximation légitime si leur nature chimique est identique, et raisonnable pour nos expériences. En effet les potentiels du PDMS et d'une paroi en verre préparée dans les mêmes conditions que pour les expériences sur surfaces lisses, valent $\zeta_v \approx 90 \text{ mV}$ et

$\zeta_{\text{PDMS}} \approx 100$ mV. Le potentiel Zeta des colloïdes vaut $\zeta_p \approx -55$ mV. Ces valeurs ont été mesurées indépendamment au moyen d'un écoulement électroosmotique décrit dans l'annexe B.

Les estimations et mesures précédentes, si on les reportent dans l'équation 3.45 amènent à un glissement apparent de $b_{app,eo} \approx -8$ nm. On a donc affaire à un «anti-glissement» apparent : déduire des mesures de vitesse des particules la vitesse du solvant sous-estime légèrement le glissement intrinsèque, mais l'ordre de grandeur de ce mécanisme reste nanométrique et bien inférieur à la résolution de nos expériences.

Le système physique étant posé, on expose les résultats obtenus pour des surface lisses (sans rugosité ou texture micrométrique). On décrit successivement pour deux types de substrats, hydrophiles puis hydrophobes la nature des surfaces, l'analyse type des résultats d'une expérience, puis le bilan des mesures de longueur de glissement.

Chapitre 4

Résultats sur surfaces lisses hydrophiles et hydrophobes

Comme la physique que nous cherchons à sonder tient dans la longueur de glissement, maintenant que l'on connaît l'outil expérimental de mesure de vitesses on s'intéresse donc à l'essentiel : la détermination de longueurs de glissement, et ses variations avec la nature du système {solution ; paroi}.

On décrit pour chaque type de surface leur préparation et les caractéristiques résultantes, puis la procédure d'analyse des résultats obtenus sur l'exemple d'un profil de vitesse, et enfin le bilan de ces mesures¹. Avant ceci la méthode de caractérisation classique de rugosité et de mouillage est brièvement exposée.

4.1 Caractérisation des substrats

L'ensemble des résultats théoriques, numériques et expérimentaux sur le glissement s'accordent à souligner l'importance de la rugosité à l'échelle des molécules d'une part, et celle de la force de l'interaction liquide-solide d'autre part, dont un bon indicateur est le mouillage. Les surfaces que nous utilisons pour les mesures sont donc caractérisées de ces deux points de vue.

Images AFM

Les substrats sont imagés par AFM en mode tapping, principalement pour une mesure nanométrique de leur topologie. Ce mode de fonctionnement non-linéaire de contact intermittent est le moins agressif pour les surfaces. L'altitude du piezo soutenant le cantilever s'adapte pour conserver une amplitude d'oscillation de la pointe constante. Les images ont été faites sous la tutelle de Christian Fretigny, avec l'aide d'Hugues Bodiguel, au laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire (PCSM) de l'ESPCI. La machine utilisée est un NanoscopeIII commercial (modifié), dont la résolution en z – de l'ordre de 0.2 nm pour lesquelles les vibrations mécaniques jouent un rôle non négligeable – est raisonnable vu sa simplicité d'utilisation. L'autre intérêt du mode utilisé est son caractère dynamique ; on obtient deux grandeurs pour chaque mesure, une image d'altitude et de phase. La première dépend principalement de la topologie et la deuxième contient surtout l'information sur l'énergie dissipée lors des oscillations du piezo, et est donc un bon indicateur de l'homogénéité chimique du substrat car la dissipation dépend de la nature du contact.

¹Les résultats présentés ici ont été publiés dans Phys. Rev. E [74].

Caractérisation par le mouillage

Pour déterminer la force de l'interaction liquide-solide, on mesure les angles de contact d'avancée et de reculée du liquide sur la surface. Un seul angle n'est en effet pas suffisant pour décrire le mouillage d'un liquide sur un substrat solide. L'angle d'avancée θ_a est l'angle limite du ménisque à l'avant d'une goutte pour lequel le liquide commence à avancer, de même à l'arrière d'une goutte pour l'angle de reculée θ_r . La différence entre ces deux grandeurs est l'hystérésis d'angle de contact, $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$. Le lien quantitatif entre $\Delta\theta$ et les propriétés microscopiques du substrat que sont son homogénéité chimique et sa rugosité est loin d'être évident²; on peut cependant retenir pour nos surface le principe qualitatif selon lequel l'hystérèse augmente avec l'inhomogénéité du solide, que les défauts soient des hétérogénéités physico-chimiques ou une rugosité. De nombreuses méthodes de mesures de ces angles de contact existent, nous avons opté pour un plan inclinable sur lequel on pose le substrat, puis on dépose une goutte à sa surface et on image la goutte au moyen d'un téléobjectif monté sur une caméra solidaire du plan incliné. On enregistre la forme de la goutte quand elle commence à s'écouler sur la surface. Grâce au grossissement, on peut déposer une goutte suffisamment petite (son volume est de l'ordre de $5 \mu\text{L}$, sa hauteur n'excède pas la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$.) pour que la gravité soit négligeable, la goutte adopte une forme de calotte sphérique. Les mesures d'angle de contact sont déduites d'une simple analyse d'image, à 1 ou 2 degrés près. La figure 4.1 montre une image utilisée pour déterminer θ_a et θ_r après détermination du contour de la goutte.



FIG. 4.1: Mesure des angles de contact d'avancée et de reculée. Le substrat est ici un wafer de silicium silanisé, d'où la présence de l'image réfléchie.

Notons l'existence d'autres techniques de caractérisation de surfaces (ellipsométrie ou réflectivité des rayons X par exemple). Les deux méthodes utilisées ici sont suffisantes à la détermination de la rugosité et de l'hydrophobie.

Le premier système avec lequel nous travaillons est hydrophile, après description de ses caractéristiques on donne sur son exemple la méthode de détermination de longueur de glissement sur une expérience donnée.

4.2 Substrats lisses hydrophiles

Si les résultats obtenus par différents groupes pour la longueur de glissement de l'eau sur une surface non mouillante montrent des disparités étonnantes, la majorité des mesures sur substrats hydrophiles donne un accord nanométrique avec la condition habituelle de non-glissement³. Nous avons mesuré les longueurs de glissement de l'eau

²Pour une introduction à ce problème on peut consulter [125], qui contient des références plus spécialisées.

³Rappelons cependant les résultats de [21] qui mesurent par AFM modifié un glissement substantiel sur substrat mouillant, qui augmente avec la rugosité, et les travaux du groupe de Liliane Léger qui

sur du verre, pour un cisaillement compris entre quelques s^{-1} et $500 s^{-1}$.

4.2.1 Les surfaces

La résolution de nos mesures vient de la forte ouverture numérique et la qualité optique de l'objectif à immersion à huile utilisé. Une contre-partie de sa grande ouverture est sa faible distance libre de travail (la distance physique entre l'objectif et l'échantillon), $d_t \approx 0.2$ mm ; et les aberrations géométriques ne sont presque totalement absentes des images que si l'on utilise un couvre-objet d'indice proche de celui de l'huile, $n_h = 1.515$. Ces éléments amènent naturellement à travailler initialement avec une lamelle de microscope, d'indice $n_v = 1.515$ et d'épaisseur 0.16 ± 0.01 mm, conçue de paire avec ce type d'objectif pour l'observation de spécimens biologiques.

La préparation de ces substrats est principalement un nettoyage, qui commence par une succession de jets aux solvants (grade analytique) à la pissette, en séchant sous un flux d'azote entre chacun :

- Acétone, pour dissoudre les impuretés organiques polaires,
- Toluène, qui élimine principalement les molécules aromatiques,
- Ethanol pour les résidus non organiques.

On soumet alors la lamelle à un plasma à oxygène, dont le composé actif est le radical O^\bullet , qui élimine le reste des impuretés, et active l'hydrophilie de la silice. Son effet principal est de créer une densité importante de groupements silanols ($-Si-OH$), qui conduisent à un mouillage total de l'eau.

L'eau pure mouille totalement la surface dans la plupart des cas, ou tout au moins l'angle de contact est inférieur à quelques degrés.

Les mesures de rugosité par AFM, sur des surfaces de quelques microns carrés, restent dans le bruit de l'instrument – inférieur à 0.5 nm en dénivelé, avec une pointe dont l'extension latérale est nanométrique, et ceci pour différentes zones de chaque échantillon. On en déduit une rugosité RMS⁴ inférieure à 0.3 nm.

4.2.2 Profils de vitesse

On appose à la surface nettoyée un capuchon en PDMS, qui vient constituer le canal. Les mesures sont effectuées avec les dimensions typiques suivantes : largeur $w \sim 200 \mu\text{m}$, hauteur $h \sim 10 \mu\text{m}$, et longueur centimétrique, pour une différence de pression de l'ordre du mBar qui conduit pour de l'eau à un cisaillement à la paroi dans la gamme $\dot{\gamma}_w \sim 100 s^{-1}$.

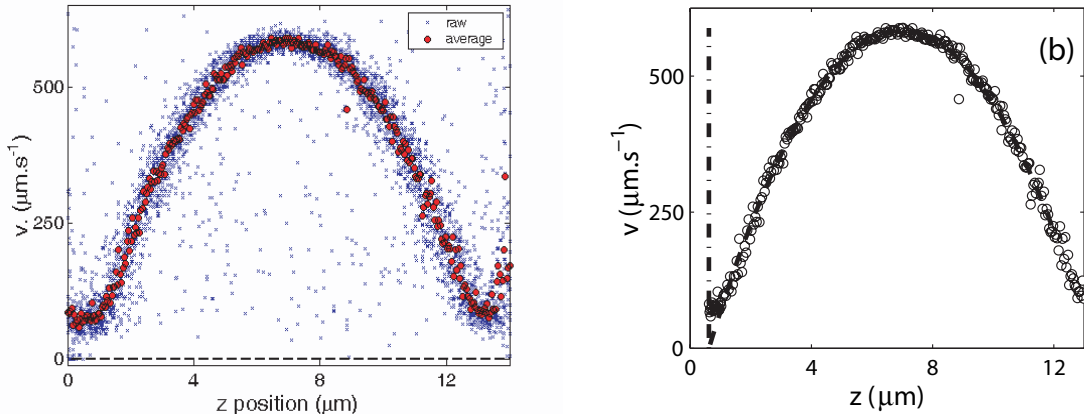
Courbes brutes et moyennées

Les courbes de la figure 4.2 présentent le résultat d'une expérience, on y a représenté les vitesses brutes obtenues pour chaque paire d'image, et les moyennes sur chaque position du piezo. Pour cette expérience, l'acquisition video est faite à 20 images par secondes pour des pas de 2 secondes et de 100 nm, les moyennes sont donc faites sur 40 mesures.

La position du mur est déterminée selon la procédure décrite au paragraphe 3.4.3. Elle est représentée sur la figure 4.2(b) par la ligne verticale en $z \approx 0.80 \mu\text{m}$. La figure inclut la correction des mesures au voisinage de la paroi décrite au paragraphe 3.5 – la position effective de mesure est le centre du volume de focalisation compris dans le

obtiennent $b \approx 150$ nm pour de l'hexadécane en contact avec du saphir, le mouillage étant total [133, 134].

⁴Root Mean Square, égale à l'écart quadratique par rapport à l'altitude moyenne.



(a) Déplacements mesurés par Particle Image Velocimetry et moyennes pour chaque position du piezo.

(b) Moyennes, position du mur et ajustement parabolique du profil.

FIG. 4.2: Données brutes, moyennées, position du mur et ajustement du profil de vitesse par une parabole.

canal – en prenant la profondeur de focalisation égale à 600 nm, ce qui correspond à la largeur des pics donnés par les particules absorbées au seuillage retenu. On constate que les traceurs proche du verre ont une vitesse relativement élevée (en particulier bien supérieure aux déplacements liés au mouvement brownien) qui est de l'ordre de celle qu'aurait le liquide à $\delta = 300$ nm d'un mur non glissant. En effet pour $\delta = z - z_w \ll h$, $v_{ng}(\delta + z_w) \approx \delta \dot{\gamma}_w = \delta 4v_0/h$, soit ici $v_{ng}(z_w + \delta) \approx 50 \mu\text{m.s}^{-1}$, ce qui correspond à la valeur limite des mesures de la figure 4.2 au voisinage du verre. Cet effet est lié à l'exclusion électrostatique décrite au paragraphe 3.6.

Ajustement par un faisceau de paraboles

Il reste à déduire pour cette expérience la longueur de glissement de la mesure, avec son incertitude. On pourrait faire un ajustement parabolique sur l'ensemble du profil, en prenant pour résolution soit l'estimation présentée dans le chapitre 3, soit l'écart-type sur la valeur déduite de l'ajustement – comme exposé dans ce même chapitre. Cependant, pour avoir une détermination plus fidèle à l'expérience, on estime l'écart-type de chaque mesure (sa qualité) en mesurant la longueur de glissement déduite de différentes parties de l'écoulement. On trace pour cela les variations de b avec la zone du canal prise en compte pour l'ajustement, de z_i à z_f . Tout d'abord pour une altitude finale z_f donnée, on représente l'évolution de la longueur de glissement avec la position initiale z_i . Ceci correspond à chacune des courbes de la figure 4.3.

On constate que b décroît avec z_i pour $z_i - z_w \lesssim 500$ nm, c'est-à-dire si l'on inclut les points pris à moins d'environ 500 nm du mur ; puis la valeur déduite à partir du reste de la parabole atteint un plateau avec un bruit inférieur à 50 nm. Cet effet de pied provient de la déplétion électrostatique : même avec la correction sur la position de la fenêtre de mesure évoquée plus haut, l'absence de traceurs dans les premières centaines de nanomètre amène à surestimer les vitesses déduites, donc la valeur de b . La même procédure est répétée en prenant pour chaque courbe $b_{mes} = f(z_i)$ une altitude finale donnée. Tant que l'on exclut de l'ajustement les points situés à une distance inférieure à 500 nm de l'autre paroi – le PDMS, où des effets similaires (déplétion, et recouvrement du volume de mesure avec le solide) peuvent intervenir, la valeur de b dépend peu de la position finale z_f , comme le montrent les différentes courbes de la figure 4.3.

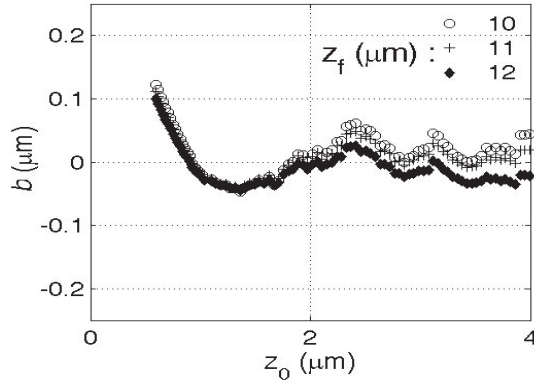


FIG. 4.3: Variation de la longueur de glissement (extrapolée à partir de la différence entre la position du zéro d'une parabole et l'altitude du verre) avec la zone prise en compte pour l'ajustement parabolique du profil. L'abscisse correspond à l'altitude minimum z_i retenue. La paroi de verre se trouve en $z = 0.6 \mu\text{m}$, le point de départ des ajustements. Les différentes courbes traduisent l'effet de la modification de la position finale z_f des mesures.

Finalement, pour chaque expérience, b est pris égal à la moyenne des mesures en variant la zone de l'ajustement, tout en excluant les premiers 500 nm les plus proches du mur. L'erreur est quant à elle donnée par la variabilité de b avec z_i et z_f , sans toutefois omettre la variance liée à la position du solide, $\sigma^2(b) = \sigma^2(z_w) + \sigma_{z_i, z_f}^2(b_{z_i, z_f})$.

La mesure de longueur de glissement est donc, en plus d'être une valeur «apparente» puisqu'il s'agit de la vitesse de marqueurs et non du fluide lui-même, une mesure extrapolée à partir de l'écoulement à une distance supérieure à 500 nm de la paroi. Cependant, l'analyse des effets responsables d'une différence entre l'écoulement des colloïdes et celui de l'eau a montré que dans la zone retenue (à $z - z_w$ supérieur à la fois à quelques λ_D et au diamètre d), la fidélité des traceurs au champ de vitesse est très bonne. De plus, les mesures réalisées en machine de force par exemple ont montré que l'eau est bien décrite par un milieu continu et par les équations de l'hydrodynamique pour des échelles aussi réduites que la dizaine de nanomètres. On peut donc raisonnablement exclure un comportement anormal du profil de la vitesse dans la partie de l'écoulement au voisinage du mur, aux points non sondés par notre mesure.

Un paramètre important lors de la détermination des profils est le seuillage S initial appliqué à l'image. Si l'augmenter permet de sélectionner une tranche la plus fine possible, la contrepartie est que l'on perd alors une bonne partie des mesures, de plus en plus d'images se trouvant à un niveau d'intensité entièrement au dessous de S . D'un point de vue plus pratique, ceci se traduit par un optimum, un seuillage haut donne la plus faible dispersion des mesures brutes liée au cisaillement, mais moins de mesures ; et un seuillage trop bas enlève au caractère local de la mesure (P_f augmentant par trop). Dans une gamme assez large – autour de la moitié entre l'intensité du fond et celle des particules focalisées, la valeur de b peut tout de même être donnée de façon univoque : nous n'observons aucune évolution systématique de la longueur mesurée avec S .

Chaque expérience permet donc de déduire une valeur de b pour une paroi, un liquide et un taux de cisaillement donnés. Le bilan des mesures réalisées sur du verre lisse hydrophile, principalement avec de l'eau, pour des taux de cisaillement au mur de l'ordre de la centaine de s^{-1} est exposé au paragraphe suivant.

4.2.3 Longueur de glissement

La figure 4.4 résume les résultats obtenus pour de l'eau désionisée,ensemencée par des traceurs de 100 ou 200 nm de diamètre, en faible concentration (un à deux traceurs dans un volume de $100 \mu\text{m}^3$).

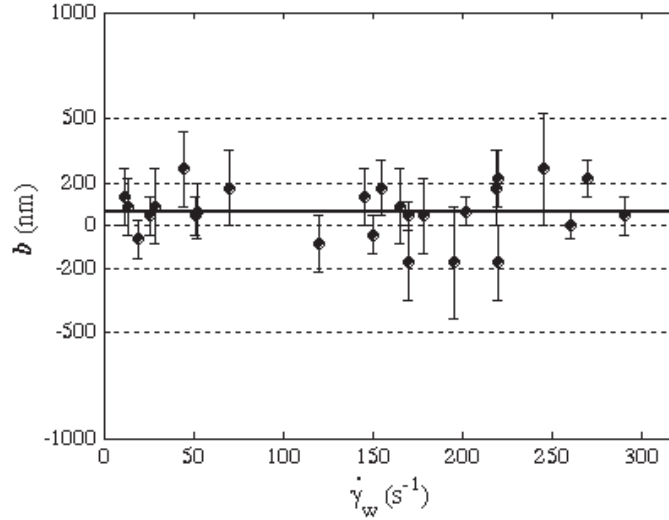


FIG. 4.4: Longueurs de glissement obtenues pour un écoulement d'eau sur une surface en verre, lisse à l'échelle du nanomètre et hydrophile, en fonction du cisaillement à la paroi. Les barres verticales traduisent l'incertitude de chaque mesure selon la variabilité de la longueur de glissement extrapolée avec la zone retenue pour l'ajustement.

L'abscisse est le taux de cisaillement au mur $\dot{\gamma}_w$, qui peut être mesuré sur chaque profil de vitesse par deux approches :

- par la valeur de la vitesse au centre du canal v_0 et la connaissance de l'épaisseur h , selon la relation $\dot{\gamma} = 4v_0/h$ – valable en toute rigueur au premier ordre en b/h . Notons que h peut être déterminée soit d'après la microfabrication grâce au profilomètre, soit directement sur les paraboles de vitesse en prenant un glissement nul sur les parois (ce qui n'introduit qu'une erreur minime, en b/h). La deuxième solution est préférentiellement choisie, car elle constitue une méthode in situ, qui prend en compte une éventuelle déformation du PDMS à la surpression – même si celle-ci est négligeable car on travaille à seulement quelques millibars au dessus de la pression atmosphérique.
- La pente du profil de vitesse dans les premiers microns au voisinage du verre en donne une détermination plus directe.

Les deux valeurs de $\dot{\gamma}$ diffèrent en moyenne de quelques pourcents seulement.

Sur l'ensemble des points de la figure 4.4, la valeur moyenne de b est de 60 nm, et vaut 50 nm si on pondère les mesures par leurs variances, selon :

$$\langle b \rangle_p = \sum b_i / \sigma_{b,i}^2 \cdot \frac{1}{\sum 1/\sigma_{b,i}^2} \quad (4.1)$$

Finalement, la longueur de glissement de l'eau sur une surface hydrophile lisse à l'échelle nanométrique vaut $b = 50$ nm d'après nos mesures. La reproductibilité nous permet de plus d'estimer la barre d'erreur de la mesure à environ ± 100 nm, ce qui est compatible avec l'analyse faite au chapitre 3. $b = 50 \pm 100$ nm, c'est-à-dire essentiellement zero à la précision accessible par la méthode proposée ici. Ce résultat est

compatible avec une grande majorité des mesures de la condition limite par d'autres groupes, qui observent un glissement quasi-nul dans le cas mouillant, et avec les valeurs issues de simulations de dynamique moléculaire, pour lesquelles le glissement d'un fluide de Lennard-Jones en situation de mouillage total est quasi-nul à l'échelle moléculaire.

Remarque – Une série de mesure a été réalisée avec une solution glycérol/eau à 95% en volume. La différence pratique avec les mesures précédentes est la viscosité de la solution, bien plus élevée que celle de l'eau. Ceci a deux conséquences principales pour nos expériences : le mouvement brownien est fortement réduit (D varie comme $1/\eta$), ce qui est plutôt favorable pour les mesures, et la pression à imposer augmente d'autant ($\Delta P \sim \eta$ à vitesse fixée). Les quelques mesures donnent une limite supérieure de b_{glyc} d'environ 200 nm pour ce liquide sur du verre.

4.3 Substrats lisses hydrophobes

Ici sont présentées les mesures de glissement pour des parois qui présentent un angle de contact avec l'eau supérieur à 90° . La géométrie des canaux est similaire à celle des systèmes précédents, mais la paroi inférieure est du verre rendu hydrophobe par silanisation. La méthode de fabrication présente l'avantage de permettre une caractérisation du substrat par AFM et mesure d'angle de contact avant la fermeture des canaux.

Je décris les protocoles de silanisation, les résultats sur les différents substrats obtenus, puis une étude de l'influence de gaz dissout et enfin une série de mesures sur le PDMS, surface naturellement hydrophobe.

4.3.1 Préparation des surfaces

Comme la rugosité à l'échelle moléculaire et le mouillage jouent un rôle – concerté ou non – dans la nature de la condition limite, il faut être capable d'étudier l'influence de chaque effet indépendamment. Le but poursuivi ici, la caractérisation du glissement, nécessite donc un contrôle de la physico-chimie des surfaces. Une bonne partie des essais pour parvenir à des surfaces hydrophobes raisonnablement lisses donne finalement les mesures présentées ci-dessous de «surfaces hétérogènes».

Le greffage d'organo-silanes a été très étudié mais sa mise en oeuvre de façon reproductible, délicate, demande des conditions opératoires bien contrôlées. Pour une bibliographie détaillée on pourra se reporter par exemple à la thèse de Schmatko [133], dont les mesures de glissement par FRAP (décrite au chapitre 2) sont réalisées sur des substrats d'une grande variété de composition et de forme ; ou on consultera la thèse de Davidovits [44] portant sur les aspects suivants de la silanisation : rôle de la température et de la nature de la chaîne carbonée sur les phases de couches greffées et la cinétique. Les différentes méthodes de préparation, et l'influence d'autres facteurs (quantité d'eau présente dans le solvant, température, procédé de préparation) sont également détaillés dans les articles [25, 51, 77, 117, 129, 137, 143]. La quantité d'eau est un paramètre clef, sa présence à la surface est nécessaire pour activer la réaction, mais trop d'eau dans le solvant favorise la condensation des molécules entre elles au détriment de la formation d'une couche sur le substrat [77]. La température est également importante, pour la cinétique et la structure de la couche obtenue, l'optimum pour une couche dense semblant se situer autour de 18°C pour la molécule d'OctadecylTrichloroSilane (OTS) [25].

Le mécanisme de la réaction de silanisation est résumé sur la figure 4.5, l'utilisation d'un silane tri-fonctionnalisé permet une réticulation de la couche greffée.

Les trois protocoles suivis, qui ont permis d'obtenir des substrats hydrophobes, sont exposés dans les paragraphes suivants :

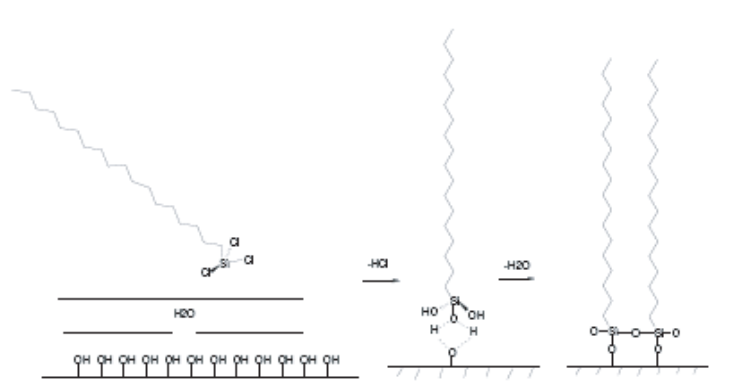


FIG. 4.5: Principales étapes de la réaction de silanisation en phase liquide (d'après [133]).

- utilisation d'OTS en phase liquide,
- greffage d'OTS en phase gazeuse,
- greffage de ChloroDimethylOctylSilane (CDOS) en atmosphère et solvant contrôlés.

Pour tous les traitements, la préparation et l'activation des surfaces comprend comme pour les mesures sur substrats hydrophiles un nettoyage aux solvants (acétone, toluène, éthanol avec séchage sous flux d'azote) et un passage de quelques minutes au plasma à oxygène. Un nettoyage par une solution de «Piranha», mélange fraîchement préparé d'acide sulfurique concentré à 98% (H₂SO₄, proportion 70%) et de peroxyde d'hydrogène à 20% (H₂O₂, proportion 30%), porté à 100°C pendant 20 minutes est parfois fait avant le plasma oxygène, mais la qualité des couches obtenues ne dépendant pas de la présence ou non de cette étape, elle a été supprimée du protocole. Le plasma génère probablement une densité suffisante de sites silanols —Si—OH pour l'obtention de couches hydrophobes.

Greffage inhomogène d'OTS

Les premières séries de mesures de glissement sur du verre rendu hydrophobe sont réalisées avec des surfaces préparées selon un greffage à 25°C pour des solution d'OTS à une concentration de l'ordre de 10⁻³ mol/L dans du toluène (SDS, grade analytique), sans précaution particulière pour contrôler la quantité d'eau (la solution est en contact avec l'atmosphère), le temps de réaction variant de la minute à quelques heures. Les substrats obtenus présentent des angles de contact d'avancée et de reculée valant respectivement $\theta_a \approx 110^\circ$ et $\theta_r \approx 90^\circ$, soit une hydrophobie assez marquée. Cependant l'hystérésis, assez important (20°) pour toutes les conditions opératoires testées, provient de l'inhomogénéité systématique du greffage, qui apparaît sur l'image AFM de la figure 4.6.

On peut voir des globules de quelques nanomètres de hauteur, d'une vingtaine de nanomètres de diamètre (ces tailles allant jusqu'à 10 et 50 nanomètres respectivement sur certains substrats), la rugosité pic-à-pic constatée sur ces substrats est de l'ordre de la dizaine de nanomètres sur quelques microns carrés. Elle est bien supérieure à la taille typique des molécules d'OTS (2.3 nm), et provient essentiellement de la condensation des molécules entre elles avant ou pendant le greffage. L'origine probable est une trop grande quantité d'eau dans le solvant pendant la réaction, ou un début de polymérisation de la solution mère d'OTS antérieure à sa mise en contact avec le toluène, à cause de traces d'eau dans le récipient de stockage.

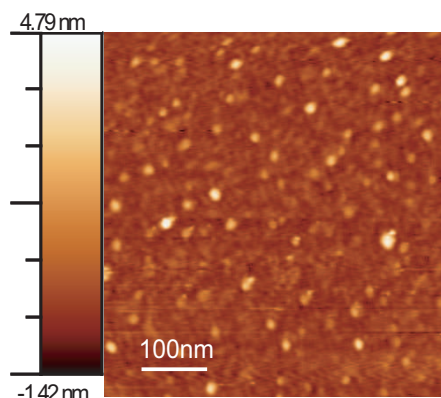


FIG. 4.6: Image AFM typique des surfaces où la silanisation donne un greffage inhomogène.

Nous avons tout de même effectué des mesures de glissement sur ces substrats hydrophobes dont la rugosité moléculaire est importante et assez peu contrôlée mais peut être mesurée par AFM, les résultats sont présentés au paragraphe 4.3.2.

Greffage d'OTS en phase vapeur

Pour remédier à la condensation des molécules d'OTS greffées sur le substrat, nous avons choisi une réaction en phase gazeuse. L'OTS ayant déjà commencé à polymériser étant bien moins volatile que la molécule seule, on dépose sur le verre une couche moléculaire essentiellement composée de monomères. Le protocole consiste essentiellement à placer la surface fraîchement préparée dans une cloche à vide préalablement purgée à l'azote, à des pression et température de 0.1 mBar et 25°C environ, pendant quelques heures, en présence d'une solution d'OTS déposée dans un verre de montre placé dans la cloche à vide.

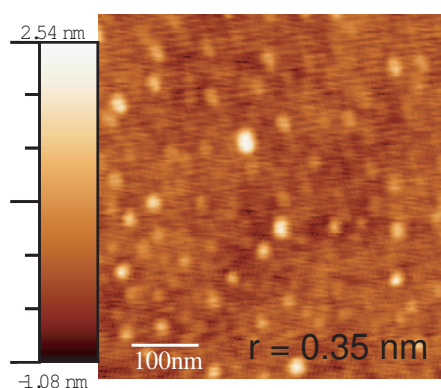


FIG. 4.7: Image AFM en mode Tapping (image en amplitude) d'une surface de verre silanisé par de l'OctadecylTrichloroSilane (OTS) en phase vapeur.

Les angles de contact d'avancée $\theta_r \approx 100^\circ$ et de reculée $\theta_a \approx 110^\circ$ de ces substrats sont compatibles avec une densité raisonnable de greffage, et une rugosité bien plus faible que dans le cas précédent, visible sur l'image AFM 4.7, de l'ordre de 0.5 nm RMS.

Silane monofonctionnel sous atmosphère inerte

La troisième voie adoptée pour éviter la présence d'agrégats à la surface a été d'utiliser un silane mono-fonctionnel, moins sensible à la quantité d'eau présente, et une atmosphère inerte (de l'azote), en utilisant du toluène anhydre. La molécule retenue est le ChloroDiméthylOctylSilane (CDOS), de formule chimique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$, à 10^{-2} mol/L dans du Toluène. On introduit la surface nettoyée dans un réacteur séché à l'étuve, on scelle le réacteur et un flux d'azote est mis en place. La solution de silane, préparée sous atmosphère inerte également, est introduite à la seringue à travers un septum pour éviter le contact à l'humidité de l'air. La réaction a lieu à 25°C , pendant 8 heures environ. La figure 4.8 résume le protocole suivi.

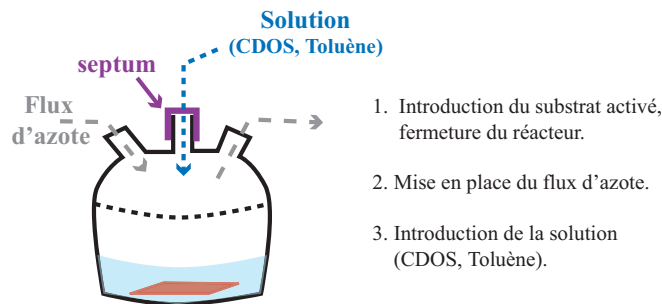


FIG. 4.8: Protocole suivi pour le greffage de ChloroDiméthylOctylSilane.

Les angles de contact des substrats ainsi préparés sont $\theta_a \approx 100^\circ$ et $\theta_r \approx 90^\circ$, un peu inférieurs aux valeurs précédentes (la densité de greffage d'un silane monofonctionnel est généralement plus faible que celle d'un trichlorosilane par exemple) et la rugosité RMS déterminée à l'AFM (voir la figure 4.9) est de l'ordre de 0.4 nm.

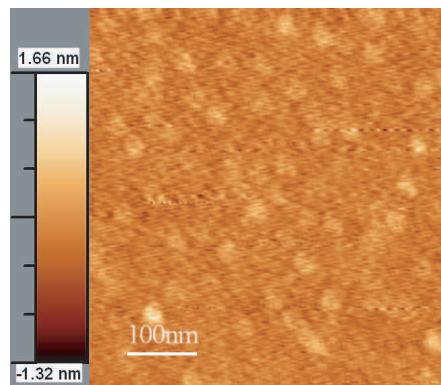


FIG. 4.9: Image AFM d'une surface de ChlorodiméthylOctylsilane (CDOS) obtenue par greffage en phase liquide sous atmosphère inerte.

Pour les trois surfaces précédentes, un bloc de PDMS où les canaux ont été moulé est apposé sur le substrat, après caractérisation par mesure d'angle de contact et imagerie AFM. Nous n'utilisons pas le collage plasma habituel à la microfabrication, pour ne pas risquer de détériorer l'hydrophobie de la surface de verre silanisé. L'étanchéité est tout de même suffisante pour travailler à des surpressions allant jusqu'à 200 mBar environ.

4.3.2 Longueurs de glissement sur substrats hydrophobes

Des mesures de profils de vitesse sont réalisées avec de l'eau désionisée, amenant à une détermination du glissement pour les surfaces silanisées selon les protocoles précédents, incluant une étude de l'influence de gaz dissout, et pour le PDMS, naturellement hydrophobe.

4.3.2.1 Greffage hétérogène

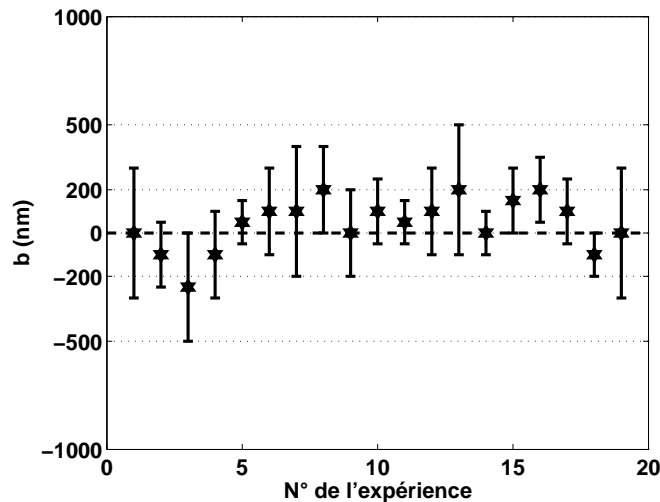


FIG. 4.10: Bilan des mesures de longueur de glissement pour un greffage de silane inhomogène.

Un bilan des mesures de glissement sur les surfaces de verre silanisé à l'OTS, de rugosité assez importante (de quelques nanomètres à la dizaine de nanomètres), est présenté sur la figure 4.10.

Les mesures donnent un glissement moyen compris dans le bruit de l'expérience, $b \approx 20 \pm 100$ nm. Ce résultat est compatible avec l'influence hydrodynamique de la rugosité [69, 128] qui amène à un glissement effectif quasi-nul en présence d'aspérités, même pour une surface parfaitement glissante à l'échelle moléculaire. Il est également en accord avec les observations de Churaev [35] par mesure de potentiel d'écoulement, $b = 5 - 8$ nm pour une rugosité de 25 nm ; et avec celles de Zhu et Granick [178] réalisées en SFA : quelques nanomètres de rugosité suppriment un fort effet de glissement et augmente fortement le taux de cisaillement critique au dessus duquel ils l'obtiennent, de l'ordre de 10^5 s⁻¹ pour des surfaces de rugosité comparable aux nôtres.

4.3.2.2 Surfaces homogènes

Pour les deux types de substrats hydrophobes et de rugosité RMS inférieure au nanomètre, le glissement observé est également inférieur à la centaine de nanomètres, les valeurs moyennes des mesures valant respectivement $b_{\text{OTS}} \approx -35$ nm et $b_{\text{CDOS}} \approx 57$ nm, avec un écart type de 50 nm, pour un cisaillement compris entre 50 et 500 s⁻¹ (figure 4.11). Ces observations montrent un bon accord avec les simulations numériques, pour lesquelles le glissement sur surface lisse hydrophobe est au maximum de quelques dizaines de tailles moléculaires, soit une vingtaine de nanomètres [11, 12, 56, 76], et avec de nombreuses mesures expérimentales : par machine de force [41], AFM modifié [33, 160] ou perte de charge [34, 36].

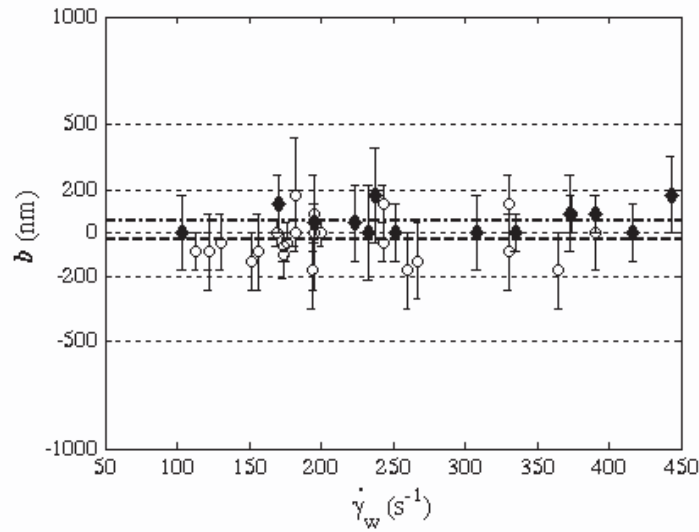


FIG. 4.11: Bilan des mesures de longueur de glissement sur substrats hydrophobes : $b_{\text{OTS}} = -35$ nm (cercles blancs) et $b_{\text{CDOS}} = 57$ nm (losanges noirs). L'écart type vaut 50 nm pour les deux séries d'expériences.

Nous n'observons pas le glissement «géant», de l'ordre du micron, qui a été mesuré pour de l'eau sur des substrats similaires par vélocimétrie (PIV) par Tretheway et Meinhart [152] ou en machine de force par Zhu et Granick [177]. Une telle variabilité des mesures peut avoir deux origines :

- L'interprétation des résultats expérimentaux est délicate, une discussion détaillée de l'analyse des mesures par SFA et AFM des différentes équipes est proposée dans la thèse de Cottin-Bizonne [38]. Pour les expériences de Zhu et Granick, le recours au modèle de Vinogradova [157] qui suppose une condition limite linéaire, pour déduire un glissement dépendant du taux de cisaillement (dans une expérience de drainage, il n'est pas défini de façon unique) n'est pas complètement justifié. Une rugosité subnanométrique sur la grande taille de la zone sondée (de l'ordre de $100 \mu\text{m}$) est par ailleurs difficile à obtenir et peut perturber la détermination du zéro ou rendre la présence d'un contaminant (poussière ou nano-particule) sur la zone sondée difficile à éviter. Pour les expériences de μ -PIV de Tretheway, la détermination de la position du mur solide reste le facteur limitant la résolution finale, de l'ordre de 450 nm. Le glissement de $1 \mu\text{m}$ qu'ils mesurent est cependant bien supérieur à cette barre d'erreur, d'autant qu'ils obtiennent un glissement sur surface hydrophile quasi-nul a bien moins que 500 nm. Ils proposent pour interpréter ces résultats, et le caractère intermittent des profils mesurés au voisinage de surfaces hydrophobes [153] la présence de nano-bulles, qui pourraient également être des contaminants. Cet argument rejoint les mesures réalisées par Cottin-Bizonne et collaborateurs, qui obtenaient une variabilité importante des résultats sur surfaces hydrophobes [42] avant de placer la SFA en environnement propre [41].
- Une origine plus fondamentale peut être la fragilité d'éventuelles structures lubrifiantes submicrométriques (les nano-bulles), avec les caractéristiques précises (densité moléculaire du greffage de silanes et nature de la chaîne carbonée, présence de gaz dissout ou pression de travail par exemple) du système.

Remarque – Linéarité de la condition limite :

Comme les valeurs de b mesurées sont dans le bruit de nos expériences, il est difficile de déduire une dépendance éventuelle avec le taux de cisaillement. Nous n’observons cependant pas de variation, même faible et inférieure à la dispersion de la mesure, de la valeur du glissement avec $\dot{\gamma}_w$ dans la gamme de cisaillement explorée.

4.3.2.3 Effet de gaz dissout

Comme nous n’avons pas reproduit les mesures de Trethewey et Meinhart qui mesurent un glissement de $1 \pm 0.5 \mu\text{m}$ [152] sur surface lisse hydrophobe, il est légitime de s’interroger sur les différences entre les deux systèmes expérimentaux. Hors la variation de la méthode de mesure, qui dans notre cas est réalisée selon l’axe optique et la plus petite dimension des canaux – permettant ainsi d’accéder à la direction dans laquelle le cisaillement est le plus important, les deux systèmes sont très similaires. Les surfaces sont de même nature (du verre rendu hydrophobe par silanisation, d’hydrophobie et de rugosité comparables), et le solvant est de l’eau désionisée. L’explication la plus plausible au glissement géant qu’ils observent est l’éventuelle présence de nano-structures lubrifiantes (nanobulles) sur la paroi. De plus, ils mesurent des profils intermittents le long de l’écoulement, comme le montre la figure 4.12, uniquement dans le cas hydrophobe. Cet effet pourrait être attribué à la présence d’impuretés nanométriques favorisant la nucléation de bulles, originaire de gaz dissout – ou à des nanobulles seules. Ils constatent que les variations disparaissent avec une augmentation de la pression globale de l’ordre du bar [153].

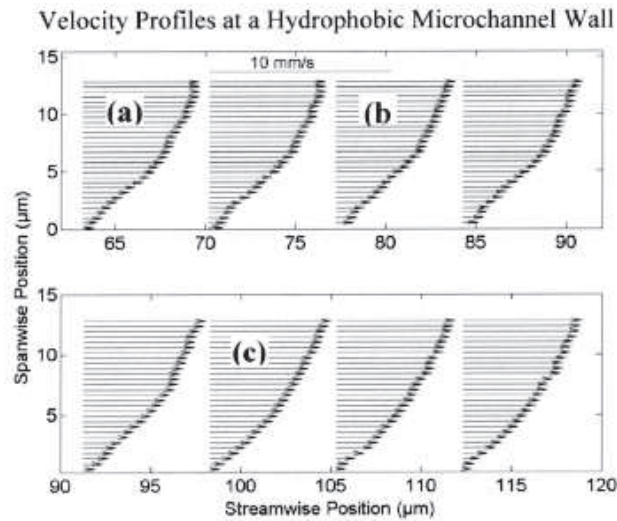


FIG. 4.12: Profils de vitesses variant le long de l’écoulement contre une paroi hydrophobe, mesurés par Trethewey et Meinhart. (d’après [153])

Nous avons donc réalisé des expériences en sursaturant la solution en gaz, la surface est une couche de CDOS déposée sur une lamelle de microscope, selon le protocole décrit plus haut. L’écoulement est contrôlé par les régulateurs de pression, dont l’utilisation est décrite dans l’annexe A, qui permettent d’accéder à des surpressions de quelques bars. Le protocole de la mesure est le suivant :

1. On fait buller de l’air comprimé (filtré pour éliminer les impuretés présentes dans le circuit pneumatique) dans les deux réservoirs indépendants contenant la solution,

mise sous pression à 2 Bar (1 Bar au dessus de la pression atmosphérique P_{atm}) pendant plusieurs heures.

2. La pression est réduite à 1.2 Bar (0.2 Bar est la surpression maximale à laquelle résiste les canaux dont l'étanchéité n'est assurée que par la faible adhésion entre le substrat silanisé et le PDMS) et on connecte après quelques secondes l'entrée du microcanal – dont la paroi inférieure est une lamelle silanisée au CDOS – au premier réservoir.
3. Dès que le canal est rempli (après quelques secondes), on connecte le tube du deuxième réservoir à la sortie, alors placée à une pression très légèrement inférieure à celle du tube d'entrée, $P_s \approx P_e - 5$ mBar, pour obtenir des vitesses comparables à celle des expériences réalisées à pression atmosphérique, de l'ordre du mm.s^{-1} . Une série de mesure de glissement par PIV est effectuée à cette pression.
4. On réalise ensuite plusieurs mesures en diminuant de pair les pressions d'entrée et de sortie jusqu'à la pression atmosphérique.

Ainsi le liquide qui circule dans le microcanal contient initialement des gaz dissouts aux concentrations correspondant à 2 Bar. Le contact avec les pressions de régulation ne se fait qu'à travers les tubes d'alimentation de diamètre millimétrique, dans lequel la vitesse de convection est infime. Le liquide est donc à un certain degré de sursaturation. On peut estimer les concentrations de gaz dissouts et le volume qu'il peuvent libérer dans le système (sous forme d'éventuelles nanobulles ou par une nucléation se développant préférentiellement sur les parois hydrophobes) lorsqu'on relâche la pression. Si on suppose la solution à l'équilibre thermodynamique juste avant que l'on relache la pression de l'air dont la composition relative est supposée être celle de l'atmosphère, les gaz dissouts sont principalement du dioxyde de carbone (en concentration modérée dans l'atmosphère, très soluble du fait de son caractère acide), de l'azote et de l'oxygène. La quantité de chaque gaz dissout s'obtient grâce aux constantes de Henry, on obtient les valeurs de la table 4.1

Gaz	% dans l'atmosphère	K_H (10^{-4} Mol/Bar)	C à P_{atm} (mol.L^{-1})	V_{eq} (mL/L)
N ₂	78	7.4	5.9	14
O ₂	21	14	2.9	7
CO ₂	0.033	3.8	0.13	0.30
Ar	0.93	1.7	0.15	0.36

TAB. 4.1: Concentrations et volumes équivalents (par unité de volume, à un bar) de gaz dissout.

Ainsi pour un canal de $h = 10 \mu\text{m}$ de hauteur, la hauteur d'une couche de gaz – les éventuelles nanobulles – susceptible d'être libéré sur la paroi hydrophobe, est donné par le volume équivalent de gaz dissout par unité de surface. Pour un abaissement brutal de la pression de 2 Bars à 1 bar, h_g est de l'ordre de $V_{eq}h$, soit en ajoutant les contributions des quatres principales espèces identifiées ci-dessus : $h_g \approx 20.10^{-3} \times 10 = 0.2 \mu\text{m}$.

Un couche de gaz lubrifiante allant jusqu'à 200 nm d'épaisseur a donc le matériau nécessaire pour se développer ; notons tout de même que les trois autres parois du microcanal sont en PDMS, lui-même hydrophobe et surtout perméable au gaz.

Le bilan de cette série de mesures est présenté sur la figure 4.13. On constate que la longueur de glissement est, cette fois encore, inférieure au bruit (donc inférieure à 100 nm dans la gamme de taux de cisaillements $50\text{--}350 \text{ s}^{-1}$). Nous n'avons pas non plus constaté de comportement étrange des profils de vitesse près de l'interface, ni

une variabilité supérieure à l'incertitude. Peut-être faudrait-il pouvoir accéder à des sursaturations plus importantes, en utilisant par exemple une mise en pression par de l'oxygène ou du CO_2 pur.

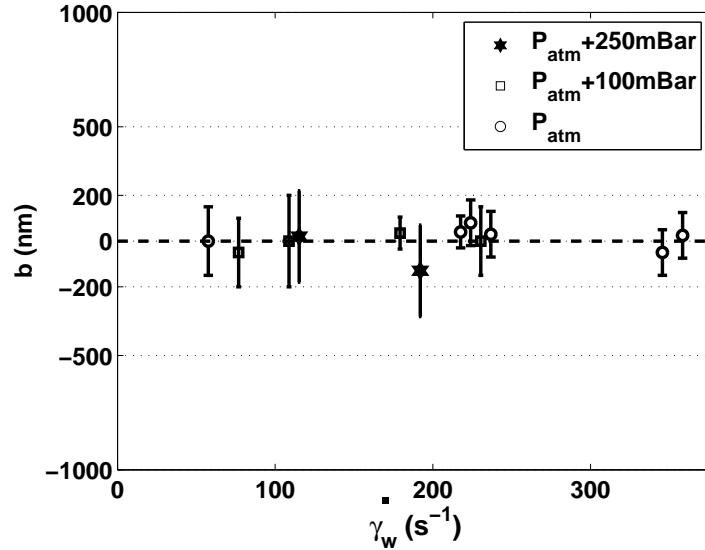


FIG. 4.13: Bilan sur les mesures de glissement réalisées avec une lamelle de verre rendue hydrophobe (silanisée par du CDOS), en sursaturant la solution en gaz.

4.3.2.4 Mesures sur le PDMS

On peut utiliser l'ensemble des mesures de ce chapitre pour déterminer la condition aux limites de l'eau sur du PDMS à partir de l'extrapolation des profils sur la paroi supérieure du canal.

Nous avons préféré réaliser des expériences supplémentaires en déposant par enduction une fine couche de PDMS sur une lamelle. On conserve ainsi une optique meilleure qu'à travers une dizaine de microns d'eau, donc une profondeur de focalisation plus faible (respectivement 0.8 et 1 μm environ), pour des épaisseurs de membrane de l'ordre de 30 μm . Surtout, l'horizontalité de la paroi est mieux contrôlée, et sa rugosité est inférieure (évaluée au profilomètre, de l'ordre du nanomètre pic à pic sur quelques dizaines de microns).

Les mesures obtenues sont compatibles avec un non-glissement, à 100 nm près. Pour l'analyse de la partie II, on prendra donc une valeur de la longueur de glissement de l'eau sur le PDMS nulle ou inférieure à 100 nm.

4.4 Conclusion : fragilité d'un glissement géant sur substrat lisse.

On a donc exposé l'outil de mesure directe de profils de vitesse, dérivé d'une méthode expérimentale bien établie, la PIV. Les propriétés – sélection d'une tranche fine selon l'axe optique principalement – du montage permettent d'atteindre une résolution de 100 nm sur la détermination de longueurs de glissement, une valeur certes loin des échelles moléculaires que les simulations de dynamique moléculaire prévoient [11, 12, 42], mais bien inférieure à une bonne partie des résultats expérimentaux [22, 121, 134, 152].

Un bilan des résultats obtenus par différents groupes pour un écoulement d'eau sur des substrats hydrophobes est présenté sur la figure 4.14. Les mesures montrent une

variabilité importante sur la nature de la condition limite (dépendante ou non du taux de cisaillement) et sur l'ordre de grandeur même de la longueur de glissement.

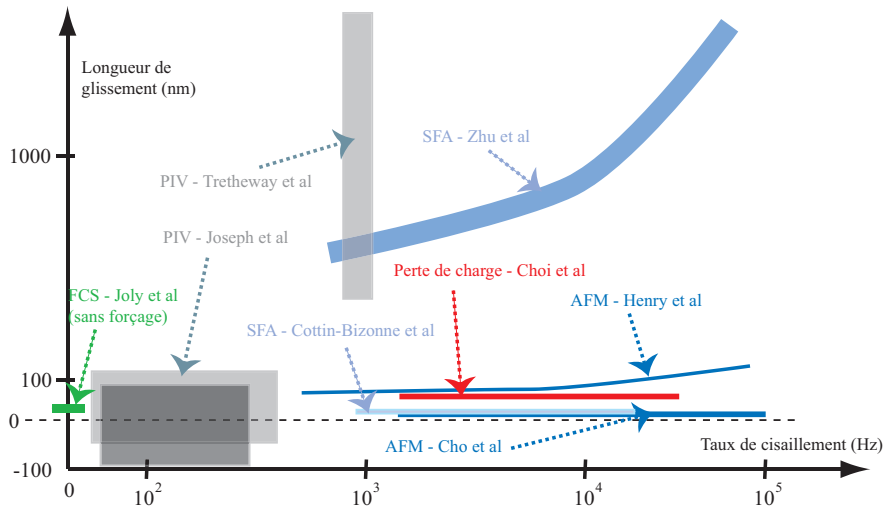


FIG. 4.14: Bilan des résultats expérimentaux : longueur de glissement de l'eau sur substrat lisse hydrophobe. Les largeurs indiquent les barres d'erreur.

Toutes les mesures réalisées ici amènent à une longueur de glissement inférieure à la centaine de nanomètre sur les substrats étudiés, dont certains (surfaces hydrophobes et lisses, éventuellement avec de l'eau sursaturée en gaz) sont pourtant choisis pour favoriser un fort effet. Tretheway et Meinhart [152] ont observé sur des substrats très similaires une longueur de glissement de $1 \mu\text{m}$ pour de l'eau. Il y a là une apparente contradiction, déjà discutée au paragraphe 4.3.2.2, à laquelle nous n'avons pas de réponse claire mais que l'on peut éventuellement attribuer à la fragilité, au manque de robustesse des nanobulles invoquées pour interpréter les forts glissements parfois obtenus.

Pour essayer d'amplifier le phénomène, nous avons eu recours à des surfaces hydrophobes texturées, dont les propriétés de mouillage combinées à leur rugosité devraient induire un glissement effectif important.

Deuxième partie

Glissement sur surfaces texturées : intérêt et premiers résultats

Le mouillage est un paramètre clé du glissement liquide—solide, selon les simulations numériques [11, 12, 150], ou les expériences [42, 121, 178], et il semble établi que le glissement augmente avec le degré d’hydrophobie, même si les ordres de grandeur de b entre ces différentes estimations ne sont pas forcément cohérents. Les valeurs les plus élevées restent cependant de l’ordre du micron tout au plus, et de surcroît difficiles à reproduire, comme l’ont montré nos mesures présentées dans la partie I.

Du point de vue du mouillage, les propriétés macroscopiques sont conditionnées non seulement par le degré d’hydrophobie du matériau, mais aussi par la rugosité du substrat, qui peut dans certains cas piéger des structures gazeuses sur l’interface.

Il est souvent fait appel à la présence de nanobulles pour expliquer les longueurs importantes mesurées [45, 80, 153], une interface mixte comprenant du gaz pouvant être une source de lubrification. Les expériences présentées dans cette deuxième partie exploitent l’idée d’une condition limite mixte, alternant glissement nul (ou de taille nanométrique) sur les parties du liquide en contact avec le solide et cisaillement nul (longueur de glissement infinie ou presque) sur les zones où des bulles sont présentes. On arrive alors à un écoulement dont la structure spatiale est modulée en volume par la condition limite alternée. Si la période des rugosités est petite devant la plus petite taille caractéristique de l’écoulement, on peut traduire cette modulation – qui s’atténue lorsqu’on s’éloigne de la surface – par un glissement effectif.

Après une introduction sommaire au mouillage sur surface hydrophobe rugueuse, principalement pour situer le contexte de nos mesures et présenter les grandeurs géométriques et physiques de tels systèmes, un bilan des travaux concernant le rôle de motifs de glissement local sur l’écoulement est proposé.

On passe alors aux mesures que nous réalisons sur deux types de systèmes : des canaux en PDMS texturés à une échelle de la dizaine de microns d’une part, et des surfaces en silicium fluoré de résolution bien plus fine, dont la superhydrophobie est très marquée grâce à une géométrie très aérée, fabriquées et caractérisées sur le plan du mouillage par Mathilde Callies. Les premiers résultats expérimentaux sur ces systèmes montrent un comportement très riche ; une comparaison avec les calculs hydrodynamiques avec condition limite alternée est proposée.

Chapitre 5

Surfaces rugueuses (super-)hydrophobes : mouillage et glissement effectif

On introduit d’abord ici les grandes lignes du problème très étudié du mouillage sur une surface combinant hydrophobie et rugosité, pour en cerner les paramètres géométriques et physico-chimiques importants pour notre objectif, l’obtention d’un glissement amplifié :

- les propriétés de mouillage déterminent le mode de remplissage des canaux, qui n’est pas le but premier de notre étude, mais est incontournable en situation miniaturisée.
- L’interface gaz—solide piégé sous certaines conditions permet de présenter au liquide une surface solide réduite, la surface composite ainsi créée possédant des propriétés remarquables pour l’écoulement. Comprendre les conditions d’obtention et la robustesse de telles interfaces est capital pour optimiser les caractéristiques d’une surface que l’on souhaite super-lubrifiante.

Revenant ensuite à la problématique du glissement à proprement parler, on présente un état des lieux des travaux concernant les propriétés hydrodynamiques d’un écoulement sur une paroi texturée, dont les conditions aux limites sont hétérogènes. La notion de glissement effectif, qui traduit l’effet macroscopique – moyenné – de la modulation locale de longueur de glissement, est l’une des grandeurs qui ressort de cette analyse, pertinente si l’échelle des inhomogénéités de la surface est petite devant les dimensions du système.

5.1 Introduction : la super-hydrophobie

L’angle de contact θ de l’eau sur une surface lisse est toujours au maximum de l’ordre de 120° , même si l’énergie de surface du solide et son interaction avec l’eau sont très faibles (pour un polymère fluoré par exemple). Pour obtenir un angle supérieur, on s’inspire des systèmes naturels – la feuille de Lotus est très étudiée [32,111] et on parle de l’effet Lotus [93] – qui utilisent une texture micrométrique en plus de l’hydrophobie naturelle de leur surface, pour atteindre $\theta \approx 160^\circ$. On parle de surface super-hydrophobe, ou de mouillage composite, dont on présente ici quelques propriétés.

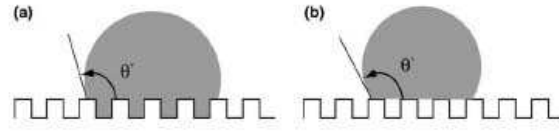


FIG. 5.1: Les deux états d'une goutte d'eau posée sur un substrat lisse et hydrophobe (d'après [27]).

5.1.1 Deux états de mouillage

La figure 5.1 illustre les deux modes de contact possibles entre un solide rugueux et présentant peu d'affinité pour le liquide, l'angle de contact macroscopique n'étant plus alors celui du couple (liquide ; solide lisse), noté θ . L'état de gauche, étudié par Wenzel [163], est appelé état imprégné ou planté. L'état de droite, que nous chercherons à obtenir pour le glissement puisqu'il présente un contact liquide—solide réduit, est l'état de Cassie [28], ou Fakir. On note pour l'état Wenzel r la rugosité, définie comme le rapport des surfaces réelles à apparente, et pour l'état Cassie ϕ_s la fraction de solide mouillé (en haut des rugosités). En minimisant l'énergie d'une goutte posée dans ces deux configurations, et en utilisant la relation d'Young liant θ aux tensions interfaciales, on obtient les angles apparents (macroscopiques) de mouillage statique respectifs :

$$\cos \theta_w^* = r \cos \theta \quad (5.1)$$

$$\cos \theta_f^* = -1 + \phi_s (\cos \theta + 1). \quad (5.2)$$

L'hystérésis d'angle de contact présente également un comportement bien distinct pour les deux modes de mouillage : il est très réduit dans l'état Fakir (il y a peu de surface de contact), et est en revanche très important pour l'état imprégné où la ligne triple s'accroche sur les rugosités [97, 127].

5.1.2 Critère de transition entre ces deux états

On obtient dans les deux cas un angle de contact augmenté par rapport au cas lisse, jusqu'à des valeurs supérieures à 160° . Les relations (5.1, 5.2) sont représentées en fonction de θ pour une topologie donnée sur la figure 5.2 (d'après [78]).

L'intersection définit pour une géométrie donnée (notons que l'on peut faire varier ϕ_s et r indépendamment) l'angle de contact critique θ_c pour lequel les deux configurations ont la même énergie, avec

$$\cos \theta_c = \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s}. \quad (5.3)$$

Pour une géométrie donnée, l'état Fakir est favorable si le substrat est naturellement plus hydrophobe que θ_c (à gauche de la figure 5.2). La partie pointillée de la droite correspondant à une configuration métastable, l'état Cassie peut être observé dans des cas où l'énergie de l'état de Wenzel correspondant serait plus faible. Les critères de métastabilité entre l'état Fakir et l'état imprégné dépendent du détail de la géométrie [53, 61, 90, 93, 116]. Si on varie la pression (que ce soit en situation de mouillage via le rayon d'une goutte posée, ou en solution par une pression hydrostatique par exemple), on peut donner les ingrédients suivants, qualitatifs, qui interviennent lors du passage de l'état Fakir à l'état planté :

- la suppression que la courbure de l'interface liquide—gaz peut supporter et l'accrochage de la ligne de contact sur les coins des rugosités s'opposent à la descente du fluide ;

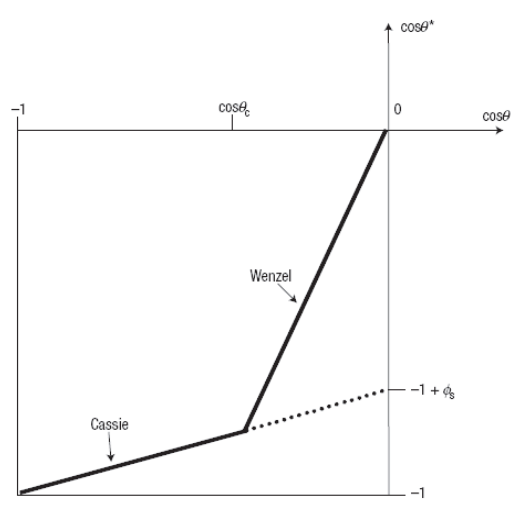


FIG. 5.2: Comparaison des états de mouillage possibles (d'après [78]).

- l'énergie de surface augmente pendant le remplissage à cause des parois latérales, alors que le gain d'énergie n'intervient que lors du contact avec le fond des rugosités ;
- la compression du gaz dans les trous, qui dépend fortement des caractéristiques connectées ou non de l'ensemble de la couche de gaz piégé, résiste à l'envahissement.

Une estimation thermodynamique de la pression de transition pour une géométrie 2D simple a été proposée par Cottin *et al.* [40], pour des créneaux de période L , de largeur a et de profondeur h :

$$P_{tr} = P_{cap} - \frac{\gamma_{lv}}{h} [1 + \cos \theta], \quad \text{avec} \quad P_{cap} = -\frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{L - a}. \quad (5.4)$$

P_{cap} est la pression capillaire nécessaire pour envahir l'espace entre deux murs infinis situés à la distance $L - a$ l'un de l'autre. L'ordre de grandeur et la compatibilité de nos observations avec cette analyse sont présentées plus loin.

De plus, pour le système où le solide n'est pas étanche, la perméation du gaz peut provoquer un vieillissement de l'état métastable, et l'hydrophobie (l'angle θ) dépend de la quantité d'eau passée dans le solide (de façon un peu similaire à la remarque de Otten et Hermingaus concernant la façon de mouiller une feuille de Lotus [111]).

5.2 Hydrodynamique avec conditions aux limites modulées : glissement effectif

Les propriétés présentées au paragraphe précédent relient mouillage et rugosité du point de vue statique, ces deux propriétés sont également importantes en présence d'un écoulement.

5.2.1 Problématique

L'obtention d'un écoulement aux conditions limites mixtes peut être réalisé en décorant des surfaces par des procédés chimiques par exemple ; les zones traitées peuvent ne pas avoir la même longueur de glissement intrinsèque que les autres. Pour amplifier l'amplitude de l'effet, une démarche plus radicale consiste à moduler spatialement b

entre une valeur intrinsèque b_1 nanométrique sur un solide, et une valeur infinie sur une interface libre. Ce dernier rôle est joué par un gaz (en général de l'air) : la continuité de la contrainte à l'interface pour un rapport des viscosités η_g/η_l très petit se traduit par une condition de cisaillement nul, $b = \infty$. Cette configuration correspond bien à l'état Cassie d'une surface super-hydrophobe qui contient des interfaces mixtes liquide—solide et liquide—gaz.

Remarque – On évitera le cas d'une paroi (hydrophile ou hydrophobe) rugueuse imprégnée, qui induit une suppression du glissement par la rugosité, décrite au chapitre 2 :

- du point de vue de l'hydrodynamique, calculs de Richardson ou Jansons [69,128],
- selon les résultats des simulations moléculaires de Galea [56] ou Cottin-Bizonne [40],
- d'après les expériences de Zhu [178] ou Pit [121].

Pour observer l'effet d'une condition limite alternée sur l'écoulement, on se place plutôt dans un état de mouillage composite (Fakir).

La question qui se pose alors est le rôle de telles modulations, de taille typique a , de la condition limite sur l'écoulement :

- (i) Elles induisent une modification en volume de la structure du champ de vitesse, sur une taille fixée par a . Si l'on s'intéresse aux phénomènes à cette échelle, il faut étudier explicitement l'écoulement provoqué par les inhomogénéités de b .
- (ii) Si la grandeur pertinente est une propriété intégrale de l'écoulement (le débit par exemple), ou si a est petite devant l'échelle d'observation, les variations locales de b se traduisent par une seule grandeur, la longueur de glissement effectif b_{ef} , combinaison de la forme de la modulation de condition limite et de la géométrie de l'écoulement. Le fluide «voit» une paroi avec une seule condition limite macroscopique donnée par b_{ef} .

5.2.2 Structure de l'écoulement et glissement effectif

5.2.2.1 Structure tridimensionnelle : champ de vitesse

Deux géométries particulières¹ ont été résolues par Philip [118] : des bandes présentant un glissement nul, parallèles ou transverses à l'écoulement². Ces deux cas permettent d'inférer les tendances de phénomènes liés à des conditions limites modulées pour des géométries plus complexes ; ils sont d'autre part un bon guide à la conception d'expériences exploitant les propriétés de glissement effectif. La résolution, possible car le problème est bidimensionnel, se fait selon une transformation conforme dans le premier cas, et par une résolution de l'équation biharmonique vérifiée par la fonction courant dans le deuxième.

Une bande parallèle en écoulement de Poiseuille Un des cas résolu par Philip, qui se rapproche de systèmes expérimentaux réalisables en microfluidique, est celui d'un écoulement de Poiseuille entre une paroi en $z = 0$ comprenant une bande infinie selon la direction x de l'écoulement, de largeur a selon y (entre $y = -a/2$ et $y = a/2$) et une paroi solide en $z = H$. L'écoulement s'écrit pour un gradient de pression G (composante

¹À nombre de Reynolds petit, l'écoulement est laminaire et régi par l'équation de Stokes.

²Avec quelques variantes : un seul motif (bande) ou motif périodique, et géométrie de Couette (cisaillement imposé à l'infini) ou de Poiseuille (gradient de pression fixé et deuxième mur solide).

selon x de la vitesse) :

$$v_x(y, z) = \frac{H^2 G}{2\eta} \left(\frac{z}{H} \left(1 - \frac{z}{H} \right) + \frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left[\cosh^{-1} \left(\frac{\cosh \left(\frac{\pi}{2} \frac{y+iz}{H} \right)}{\cosh \left(\frac{\pi a}{4H} \right)} \right) - \frac{\pi}{2} \frac{y+iz}{H} \right] \right) \quad (5.5)$$

La figure 5.3 montre la solution $v_x(y, z)/v_0$ pour une ligne de 20 microns de largeur et un canal de 40 microns d'épaisseur, normalisée par la vitesse au centre du canal en l'absence de bande soumis au même gradient de pression, $v_0 = H^2 G/8\eta$. Seul le demi-espace $y > 0$ est représenté, le champ de vitesse étant symétrique par rapport au plan $y = 0$. Cette géométrie est proche de celle des expériences qui seront décrites au chapitre 6.

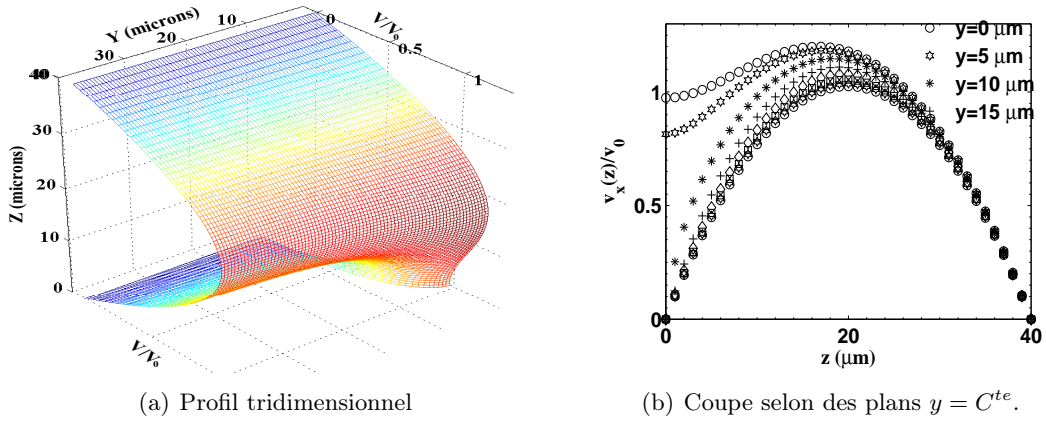


FIG. 5.3: Structure tri-dimensionnelle de l'écoulement (solution analytique, équation 5.5) pour une condition limite alternée, avec une bande de glissement infini de 20 microns présentée parallèlement à l'écoulement, pour un canal de 40 microns de profondeur.

En particulier la vitesse au centre d'une bande s'écrit :

$$v_x(y = 0, z = 0) = v_0 \frac{8}{\pi} \operatorname{Im} \left[\cosh^{-1} \left(\frac{1}{\cosh \left(\frac{\pi a}{4H} \right)} \right) \right]. \quad (5.6)$$

On peut estimer v_x selon la formule approchée suivante :

$$v_x(0, 0)/v_0 \sim \frac{2a}{H}. \quad (5.7)$$

La vitesse au centre de la bande est fixée par le rapport des tailles a et H , une bande large et un canal fin devraient induire les effets les plus importants. Dans le cas présenté ici la vitesse au milieu de la bande est comparable à la vitesse au centre du canal loin de la bande, l'effet en volume est très sensible. Toutefois si a est trop grande on risque de limiter par trop la pression de travail accessible sans imprégnation ; et la courbure du ménisque d'arrivée du fluide lors du remplissage nécessite une surpression en $1/H$, une épaisseur trop faible peut rendre un remplissage sans imprégnation impossible.

On constate sur les coupes de $v_x(z, y = C^{te})$ à y fixé (y est la position latérale par rapport aux bandes) présentées sur la figure 5.3(b) que l'écart entre les différentes coupes s'atténue avec la distance au plan texturé sur une taille de l'ordre de a : ainsi

on pressent la notion de glissement effectif, si l'on observe l'écoulement à une distance supérieure à a (à la période des motifs dans le cas d'un réseau de bandes).

La périodicité peut modifier ces résultats ; en particulier la dépendance avec la distance au mur qui comprend des conditions limites modulées (en $z = 0$) est ici algébrique, elle peut avoir un comportement plus proche d'une exponentielle pour un réseau de bandes glissantes³. Le calcul d'un réseau de bandes parallèles à l'écoulement avec un mur solide en $z = H$ amène à une solution analytique, mais qui fait appel à des fonctions spéciales (les fonctions elliptiques Jacobiennes) qui limitent la possibilité d'une discussion qualitative. De plus les courbes adimensionnées proposées par Philip montrent la similarité des résultats périodiques et à une bande, au moins à une distance au mur inférieure à a . Dans le cas périodique on introduit une taille L en plus (la période), on s'attend à ce qu'elle joue un rôle important quand la fraction surfacique en solide diminue ($L - a \ll L$), c'est la configuration que l'on cherchera à obtenir pour augmenter l'effet.

Remarquons que pour un écoulement de Couette (cisaillement à l'infini $\dot{\gamma}$), les grandeurs H et L sont absentes, la vitesse au centre d'une bande vaut alors $a\dot{\gamma}/2$, c'est-à-dire la vitesse non perturbée à une altitude égale à la moitié de la largeur a .

Une bande transverse Dans la configuration où l'écoulement se fait selon la direction perpendiculaire au sens des bandes, on peut donner les tendances suivantes, déduite de la solution pour un écoulement de Couette :

- les zones non-glissantes limitent le développement de la vitesse à l'interface de façon plus forte que dans le cas parallèle. On obtient une vitesse au centre d'une bande égale à $\dot{\gamma}a/4$ (la moitié du cas parallèle) et une décroissance de l'écart au cas non texturé variant avec l'altitude en $(z/a)^{-3}$, contre $(z/a)^{-1}$ dans le cas parallèle associé (remarquons que la périodicité induit ici aussi une décroissance exponentielle).
- Une vitesse selon z doit venir «remplir» les zones glissantes, par conservation du débit. Deux effets supplémentaires apparaissent dans le cas d'un écoulement de Poiseuille : des recirculations en volume sont créées, la vitesse au centre du canal sera plus faible à la verticale des bandes glissantes. Cet effet apparaît clairement sur la figure 5.4, obtenues par Benzi *et al.* par une modélisation de Lattice-Boltzmann [14].

Citons les travaux de Hendy *et al.*, qui obtiennent le champ de vitesse d'une modulation continue de glissement par un calcul perturbatif [64], ce cas correspond plutôt à un traitement chimique décoré. Par ailleurs l'approche de dynamique moléculaire de Priezjev *et al.* [123] amène en particulier à un écart aux résultats hydrodynamiques précédents lorsque la taille du système devient comparable à celle des molécules, conséquence de la structuration du liquide près du mur. Il s'agit d'un effet à une échelle très différente de celle considérée ici.

5.2.2.2 Glissement effectif

Selon la démarche introduite au début de ce paragraphe, le détail de la structure de l'écoulement à l'échelle des motifs n'est pas nécessaire si l'on s'intéresse uniquement aux conséquences globales de la modulation de b . On peut alors écrire un bilan sous la forme d'une condition de glissement effectif, fonction de la géométrie. Pour les deux systèmes de bandes simples précédents (dans le cas périodique) Philip en 1972 [119],

³La longueur qui intervient dans l'exponentielle est la période du motif, cette décroissance vient de l'équation $\Delta v = C^{te}$

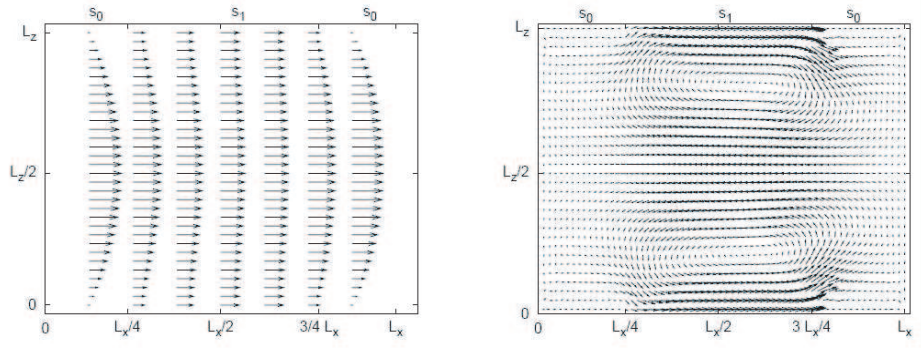


FIG. 5.4: Limite hydrodynamique du champ de vitesse obtenu par résolution selon une méthode Lattice-Boltzmann, dans un canal compris entre deux surfaces aux conditions aux limites alternées selon des bandes transverses. La figure de droite représente l'écart avec l'écoulement de Poiseuille simple en l'absence de glissement, on voit apparaître une recirculation en volume, liée à la conservation du débit (d'après [14]).

puis Lauga et Stone [83] ont calculé la longueur macroscopique b_{ef} , qui est fixée par L la période du motif et ξ la fraction surfacique de surface glissante ($\xi = a/L$ pour des lignes glissantes de largeur a). Les résultats sont donnés par les équations 5.8 et 5.9 ci-dessous. La figure 5.5 montre les variations de b_{ef} , normalisée par la période du motif, avec la fraction glissante dans les deux cas.

$$b_{ef}^{\parallel} = \frac{L}{\pi} \ln \left(\frac{1}{\cos \left(\xi \frac{\pi}{2} \right)} \right), \quad (5.8)$$

$$\text{et } b_{ef}^{\perp} = \frac{L}{2\pi} \ln \left(\frac{1}{\cos \left(\xi \frac{\pi}{2} \right)} \right). \quad (5.9)$$

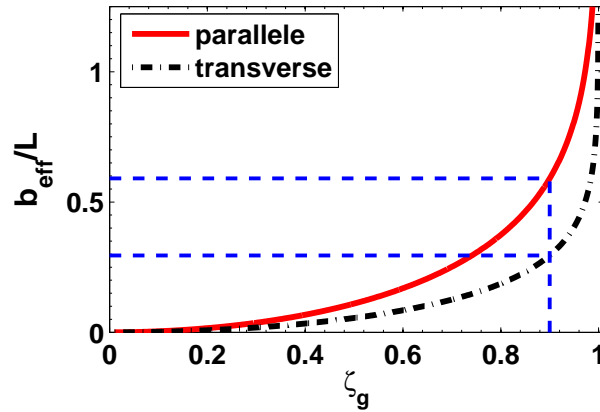


FIG. 5.5: Longueurs de glissement effectives b_{ef} pour des motifs périodiques de bandes glissantes, présentées de façon transverse ou parallèle à l'écoulement [83, 119].

Pour une géométrie donnée de bandes glissantes, il est donc deux fois plus favorable (si l'on cherche un glissement important) d'aligner les motifs avec l'écoulement. Ceci traduit un champ de vitesse à l'échelle des structures très différent pour les deux configurations. En particulier il doit se raccorder le long de l'écoulement à chaque motif dans le cas transverse, et la dissipation supplémentaire induite par les recirculations

provoquées diminue le glissement effectif⁴.

Si b_{ef} augmente et diverge lorsque la fraction glissante $\xi = 1 - \phi_s$ tend vers 1, le glissement effectif est tout de même donné principalement par la période des structures : pour 10% seulement de solide, b_{ef} vaut à peine plus de la moitié de la périodicité L des motifs pour des bandes parallèles, et est donc de l'ordre de $L/4$ en géométrie transverse. Il apparaît qu'il ne sera pas évident d'obtenir un glissement macroscopique géant : b_{ef} est limité en pratique par la taille de la structure. On voit apparaître un compromis entre robustesse à l'imprégnation (petite taille favorable) et importance du glissement macroscopique obtenu (de l'ordre de la période).

Cottin-Bizonne *et al.* ont par une approche semi-analytique généralisé les configurations accessibles : la géométrie de la modulation peut être de forme quelconque, et $b(x, y)$ peut prendre des valeurs quelconques entre 0 et $+\infty$ [38, 39], contrairement aux calculs précédents pour lequel le glissement local est soit nul soit infini. En particulier pour deux valeurs $b_1 \neq 0$ et $b_0 = \infty$ et une période L , la longueur de glissement effective est fixée par la plus forte des grandeurs L et b_1 (avec toujours une dépendance en fraction surfacique libre, mais qui ne donne un fort effet que pour un pourcentage de gaz très proche de 1, comme dans les configurations simples précédentes). En pratique b_1 est nanométrique, et L de l'ordre du micron ou plus, on retrouve un glissement macroscopique fixé par la période des modulations.

5.2.2.3 Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale de l'hydrodynamique au voisinage de surfaces rugueuses hydrophobes est toute récente, on peut citer les résultats de deux groupes, qui ont obtenu des glissements importants. Voici un résumé de leurs principales observations.

Glissement effectif

- ▷ Watanabe *et al.* mesurent en 1999 des réductions de perte de charge importantes pour des capillaires de diamètre millimétrique dont les parois sont rendues hydrophobes et montrent de nombreuses fractures pouvant piéger des bulles micrométriques [162]. Le glissement macroscopique qu'ils déduisent est très important, de l'ordre de la centaine de microns. Ils interprètent ces résultats comme l'effet de lubrification de poches de gaz.
- ▷ Ou et Rothstein [112] font des mesures de perte de charge dans des microcanaux dont une des parois est texturée par microfabrication (lignes ou plots d'une trentaine de microns de période). Ils obtiennent une réduction de chute de pression de l'ordre de 20%, correspondant à un glissement effectif de 20 μm environ. Ils mesurent également la forme de l'interface gaz—liquide piégé sur les motifs, plan pour des faibles débits et courbé (de quelques microns pour une taille de 30 μm) vers les cavités pour une surpression plus importante (ces résultats sont présentés sur le schéma de la figure 5.6).

Structure de l'écoulement

- ▷ Watanabe *et al.* [161] effectue des mesures du couple induit par l'écoulement, et de profils de vitesse par PIV, en géométrie de Couette cylindrique. Ils retrouvent un glissement macroscopique très important pour des surfaces comprenant deux échelles de rugosités, le phénomène disparaît sur des solides pourtant tout aussi superhydrophobes n'en présentant qu'une seule (angle de contact pourtant de l'ordre de 150°).
- ▷ Ou et Rothstein mesurent des profils de vitesse par PIV dans des canaux d'une centaine de microns, l'une des parois comprend des bandes parallèles à l'écoule-

⁴Lauga propose une analogie avec la force de traînée sur un objet allongé, doublée pour un corps présenté de façon transverse à l'écoulement par rapport au cas aligné [83].

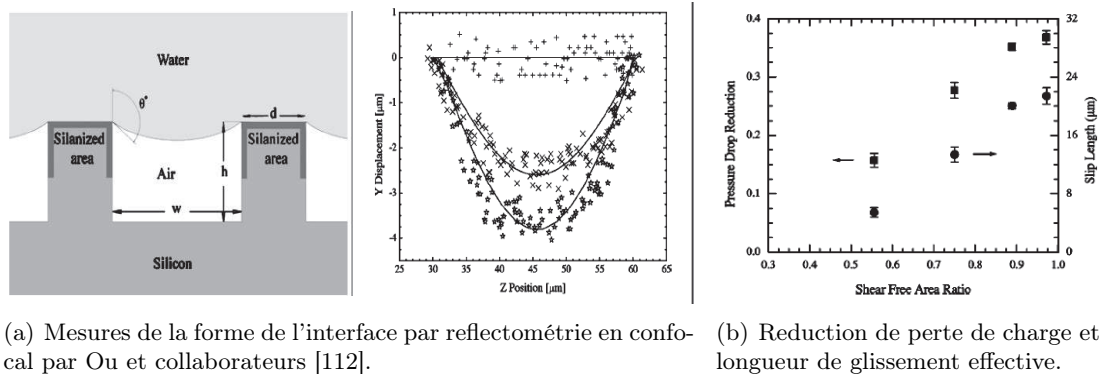


FIG. 5.6: Mesure de la forme de l'interface pour des surface microtexturées, et réduction de perte de charge (d'après [112]).

ment de $30 \mu\text{m}$ de large, qui piègent du gaz et permettent une modulation de condition limite [113] (résultats soumis à Physics of Fluids), selon une démarche tout à fait analogue à celle proposée ici au chapitre suivant. La différence principale réside dans la nature du mur où les bandes se trouvent, du verre silanisé. La perméation n'entre pas en compte et les propriétés de mouillage et de glissement microscopique sont un peu différentes de celles du PDMS utilisé ici ; ceci ne modifie cependant pas le glissement effectif attendu. Ils obtiennent un accord qualitatif avec les prédictions du calcul de Philip, avec des vitesses le long des bandes allant jusqu'à 60% de la vitesse au centre du canal.

Hypothèses d'un glissement mixte

Les arguments précédents mettent en jeu une interface sur laquelle la longueur de glissement est infinie, ce qui peut être mis en défaut pour les deux raisons suivantes :

- L'interface est supposée plane, or Ou *et al.* mesurent une déflexion de l'interface qui devient non négligeable à pression élevée [112]. Einzel propose de prendre en compte le rayon de courbure [54] pour corriger la relation liant b au cisaillement.
- Une condition de cisaillement nul implique une interface parfaitement libre, ce qui peut ne plus être valable en présence de tensioactifs susceptibles de migrer aux interfaces.

Ces éléments sont discutés lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux au chapitre 6.

5.2.3 Approche expérimentale retenue

5.2.3.1 Systèmes étudiés

Notre démarche pour la mise en place d'un système apte à présenter une condition limite alternée non-glissement—cisaillement nul a été d'adapter la méthode de mesure de vitesse exposée dans la première partie pour sonder deux types de systèmes :

- (i) Nous utilisons l'hydrophobie naturelle du PDMS (qui est souvent un obstacle à la circulation de liquides aqueux, et rend difficile la génération d'émulsion d'huile dans l'eau), et les techniques de microlithographie disponibles au laboratoire. On réalise des canaux à deux niveaux en PDMS, le premier niveau constitue le canal à proprement parler, et le deuxième est constitué de cavités micrométriques, dont le rôle est de piéger le gaz alors en contact avec l'eau. Un phénomène annexe vient se rajouter à la problématique précédente : le polymère réticulé est perméable au gaz, ce qui est une source de déstabilisation à la fois des bulles piégées, et de l'écoulement. Une faible quantité d'eau peut également imbiber l'élastomère, et

venir modifier ses propriétés de mouillage. Il reste cependant un outil bien adapté à notre objectif. Les tailles des structures ainsi fabriquées se situent dans la gamme de la dizaine de micron ou plus, la résolution étant de quelques microns.

- (ii) Une collaboration avec Mathilde Callies et David Quéré⁵ a été initiée pour étudier les propriétés hydrodynamiques de surfaces super-hydrophobes en silicium fluoré [27], microfabriquées – texturées – par leurs soins selon un processus de DRIE (Deep Reactive Ion Etching, un protocole lui aussi originaire de la micro-électronique). Ces substrats dont le motif mesure quelques microns présentent une fraction solide très réduite, tout en étant assez robustes vis-à-vis de l'imprégnation.

5.2.3.2 Adaptation de la technique de PIV

La mesure de profil est cette fois-ci réalisée en combinant la méthodologie présentée dans la première partie (c'est-à-dire une résolution d'un profil de vitesse selon l'axe optique z) avec une procédure de Particle Image Velocimetry classique, de détermination d'un champ de déplacements sur une paire d'images, en découpant le champ en sous-images. Pour obtenir une résolution fine dans le plan focal x - y , un ensemencement important en traceurs est nécessaire. La majeure partie des mesures présentées ici viennent d'une subdivision en boîtes de l'ordre de $5 \times 20 \mu\text{m}^2$, la grille la plus fine est appliquée selon la direction où la vitesse est la plus inhomogène.

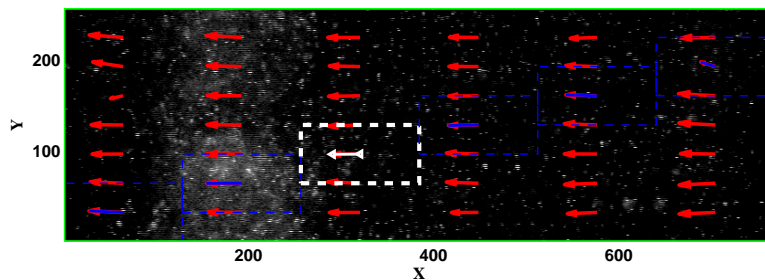


FIG. 5.7: adaptation de la technique de Particle Image Velocimetry aux mesures sur surfaces texturées : décomposition de l'image en sous-images (ici les boîtes se recouvrent selon y), et non uniformité de l'éclairement (on voit à gauche la trace d'une bulle piégée plus lumineuse). x et y sont représentés en pixels, le champ vaut $120 \times 40 \mu\text{m}^2$.

Les images sont perturbées par les différences de luminosité avec la nature du fond : on travaille en épifluorescence, mais il reste une composante de réflexion. Les zones présentant une discontinuité d'indice (le gaz pour les mesures avec PDMS) ou un fort pouvoir réfléchissant (les piliers en silicium pour l'autre cas) proche du plan focal sont plus lumineuses. Même si ce problème est en grande partie résolu par la procédure de suppression du fond décrite au chapitre 3, il rend l'analyse près des zones les plus intéressantes délicate.

Le champ de vitesse que l'on obtient est un objet tri-dimensionnel, on en représentera principalement des coupes.

⁵Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France

Chapitre 6

Premiers résultats sur surfaces microtexturées en PDMS : structure de l'écoulement

Pour les surfaces en PDMS, à deux niveaux, nous avons travaillé avec deux géométries modèles, proches de celles considérées pour l'approche théorique qui vient d'être évoquée : une condition limite modulée dans le sens de l'écoulement (lignes transverses), puis dans la direction perpendiculaire (lignes placées parallèlement au canal). On aborde successivement les deux configurations retenues puisque, si les effets sont localement les mêmes, leur conséquences sur l'écoulement diffèrent.

Une partie des expériences décrites dans ce chapitre, et l'ensemble de celles du suivant ont été réalisées avec Diane Szytkier, à l'occasion d'un stage de trois mois qu'elle a effectuée au laboratoire MMN durant les derniers mois de cette thèse.

Si les expériences réalisées à la fin de cette thèse ont amené aux *mesures* quantitatives présentées ici, l'*analyse* de ces observations est en cours, et reste à approfondir.

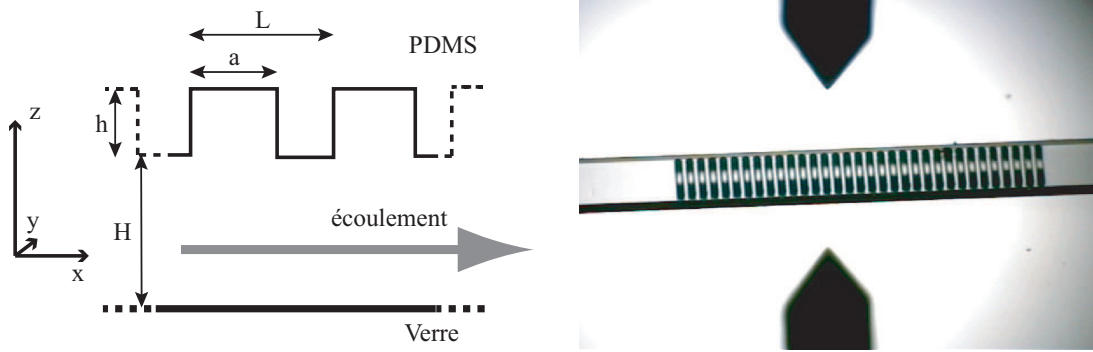
6.1 Lignes transverses à l'écoulement

6.1.1 Géométrie des surfaces

La première voie suivie pour imposer une condition limite modulée est de fabriquer des canaux surmontés de cavités. Il faut pour cela réaliser une photolithographie à deux niveaux, avec une résolution de quelques microns. On obtient finalement la géométrie de la figure 6.1. La fabrication des canaux se fait en deux étapes (le principe et les détails techniques de la microfabrication à une couche sont présentés dans l'annexe A), en alignant avant la deuxième exposition UV les motifs correspondant aux cavités avec les canaux principaux, qui constituent sur le moule le premier niveau de résine.

Le protocole de fabrication est adapté pour cette deuxième couche, on retient les observations techniques suivantes :

- l'étape de développement est longue pour éliminer la résine non exposée (plusieurs heures au lieu de quelques minutes), le solvant ne pénètre dans des structures fines et de fort rapport d'aspect que par diffusion.
- Le deuxième niveau a tendance à ne pas être totalement plan, la capillarité le courbe sur une taille de l'ordre de son épaisseur.
- L'adhésion à la résine des plus petites structures est critique. Les motifs les plus petits que nous avons obtenus mesurent 8 microns de large, pour une quinzaine de microns de profondeur.



(a) Notations et caractéristiques géométriques des canaux dans la configuration où des bandes sont présentées de façon transverse à l'écoulement.

(b) Photographie du moule en résine sur un wafer de silicium, négatif d'un canal de $350\ \mu\text{m}$ de large, prise au profilomètre. Le masque et la photolithographie sont conçus pour obtenir : $H = 35\ \mu\text{m}$, $a = 20\ \mu\text{m}$, $h = 20\ \mu\text{m}$ et $L = 60\ \mu\text{m}$.

FIG. 6.1: Caractéristiques géométriques des canaux dans la configuration où des bandes sont présentées de façon transverse à l'écoulement.

Le système – un canal à deux niveaux – est simple, mais contient beaucoup de paramètres : la pression, l'angle de contact et son hystérésis, et la géométrie. La longueur de glissement du PDMS est ici nécessairement nanométrique, à cause de sa rugosité (il provient d'un moule en résine). La longueur du canal, quelques centimètres, et sa largeur $w \approx 500\ \mu\text{m}$ contre une épaisseur de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$ nous permettent d'assumer l'invariance de la structure du champ de vitesse selon la largeur y , et la périodicité le long de l'écoulement (l'axe x).

La profondeur h des lignes, si l'on se place dans le cas favorable pour le glissement où de l'air est piégé, joue seulement un rôle pour la dépendance de la forme de l'interface avec la pression. Elle vaut une vingtaine de microns pour l'ensemble des structures fabriquées¹. L , la période des textures, et a la taille des lignes «creusées» dans le canal, définissent tout d'abord la fraction de surface libre ξ que l'on est susceptible d'obtenir (une valeur élevée est nécessaire à un glissement effectif comparable à la période L) selon $\xi = a/L$. La largeur a (avec un effet de la profondeur des motifs h) fixe la pression de travail maximale pour ne pas imprégner.

L et a sont de plus comparables à la profondeur H du premier niveau (le canal principal), et le maillage de la mesure du champ de vitesse par PIV est plus petit que la période des textures. Le glissement effectif, qui traduit l'effet des modulations de la condition limite loin de la surface, n'est pas ici nécessairement la grandeur la plus représentative de l'écoulement. On analysera plutôt les variations du profil de vitesse avec la position relative aux motifs pour en déduire un glissement local, sans perdre de vue l'intérêt de la notion de glissement effectif pour une caractérisation plus globale.

6.1.2 Remplissage des canaux et pression d'imprégnation

La profondeur du canal nécessite une pression minimum pour le remplissage, du fait de l'hydrophobie du PDMS (trois côtés) et de l'accrochage de la ligne de contact. Cette pression est de quelques millibars pour un canal de 35 microns, elle est liée à la courbure selon la verticale. Les textures sont une source d'accrochage du ménisque, et

¹ $h = 20\ \mu\text{m}$ est un compromis entre robustesse à la pression et microfabrication fidèle au masque : l'élimination de la résine est incertaine pour des structures micrométriques de fort rapport d'aspect, la diffusion du développeur devient difficile.

on constate effectivement qu'il faut une surpression plus importante pour franchir les zones où des créneaux sont présents (12 à 15 mBar typiquement pour $H = 35 \mu\text{m}$). La profondeur des canaux H est finalement un compromis :

- Augmenter H dégrade la qualité de la mesure de vitesse par PIV, la profondeur de focalisation augmente avec l'épaisseur d'eau entre l'objectif et le plan focal, comme décrit au chapitre 3.
- Comme les structures les plus larges ($a \approx 40 \mu\text{m}$) ne résistent pas à une surpression élevée, il s'avère impossible de remplir un canal fin tout en piégeant le gaz nécessaire.

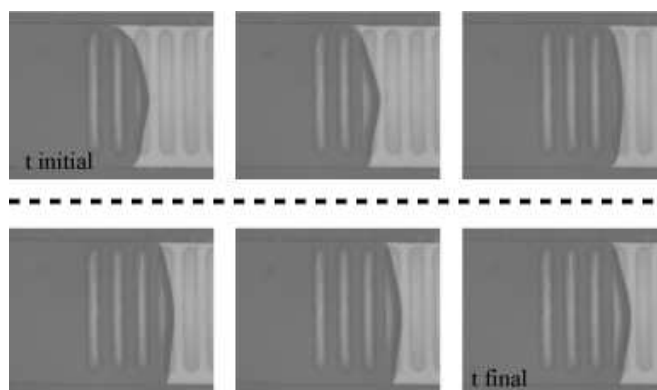


FIG. 6.2: Accrochage du menisque sur les créneaux placés de façon transverse au microcanal. La largeur du canal est de 500 microns.

Le mécanisme de remplissage est présenté sur la figure 6.2, sur des lignes de 20 microns de large. Les limites des motifs (proches des bords latéraux des canaux) se sont avérées jouer un rôle important pour la facilité (faible surpression) à laquelle le ménisque progresse. Nous avons tout d'abord dessiné des masques pour lesquels les lignes dépassaient des canaux. Outre l'augmentation de la surpression minimale pour remplir le canal, le problème principal de cette configuration, plus simple du point de vue de la fabrication, est la stabilité de l'écoulement. Le gaz piégé dans les parties des bandes situées à l'extérieur est relargué dans le canal (voir la figure 6.3), le PDMS joue alors le rôle de réservoir de gaz, et l'écoulement s'arrête. On voit là un effet de la perméation du gaz à travers l'élastomère.

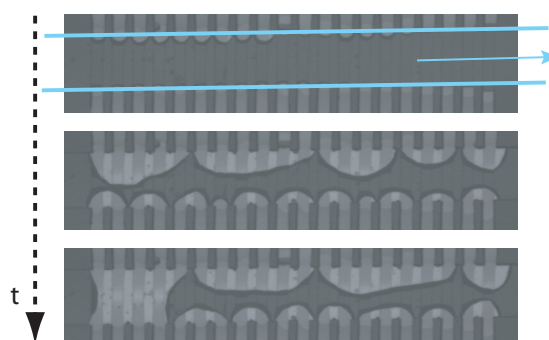


FIG. 6.3: Nucléations de bulles pour des lignes transverses à l'écoulement, plus larges que le canal.

Le seuil d'imprégnation est fonction de nombreux paramètres : bien sur en premier lieu la pression au sein du canal, la largeur et la profondeur des motifs, mais aussi le temps de résidence à cause de la perméation, et la géométrie complète du canal, comme

on vient de le remarquer.

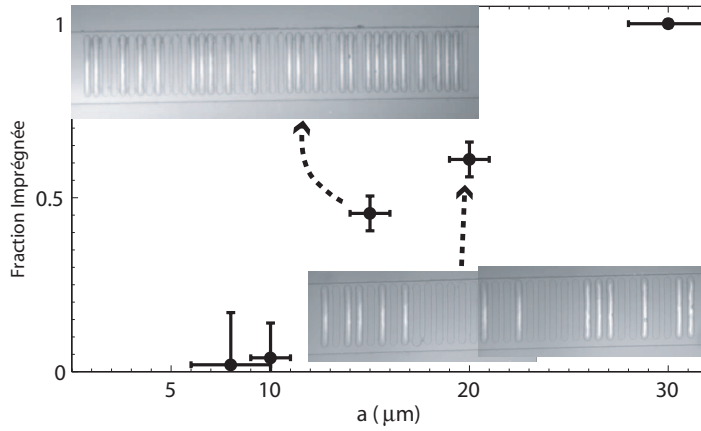


FIG. 6.4: Fraction de lignes imprégnées en fonction de leur largeur. La pression est de 40mBar, et la profondeur des bandes vaut $h \approx 20 \mu\text{m}$.

Nous avons centré ce travail sur la mesure de l'écoulement avec des textures ayant conservé du gaz, et n'avons pas caractérisé en détail le seuil d'imprégnation. Pour donner un ordre de grandeur des gammes de pression et des échelles où se passe ce saut de comportement, la figure 6.3 présente le taux de remplissage de lignes de 20 microns de profondeur, à une pression de 40 ± 1 mBar, en fonction de leur largeur. On observe comme attendu à profondeur de bandes fixée une stabilité qui augmente avec la finesse a des bandes, dont l'envahissement demande une pression (la pression composite [40]) en $1/a$.

Si on applique le résultat de l'équation 5.4, on obtient avec les valeurs typiques $L = 20 \mu\text{m}$, $a = 10 \mu\text{m}$, $\gamma_{lv} = 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $\theta = 105^\circ$ pour le PDMS : $P_{cap} = 26$ mBar, et $P_{tr} = 6$ mBar. L'effet de profondeur finie des structures est loin d'être négligeable. Or les bandes de $10 \mu\text{m}$ de large se remplissent plutôt vers 45 mBar, la métastabilité de nos systèmes vient donc soit du rôle du gaz piégé, soit de l'hystérèse importante, avec un accrochage marqué sur les coins.

Nous retenons pour l'obtention la plus robuste possible de cette configuration les critères pratiques évoqués plus haut : les lignes sont choisies les plus fines et les plus profondes possibles. La fabrication de lignes de $10 \mu\text{m}$ de large pour $20 \mu\text{m}$ de profondeur, deuxième niveau sur une couche de résine de $35 \mu\text{m}$ est la limite à laquelle nous sommes parvenu. En particulier, les bords de lignes sont généralement moins épais que leur centre ($17 \mu\text{m}$ au lieu de $20 \mu\text{m}$) à cause du procédé à deux niveaux. De plus, d'après le calcul hydrodynamique du chapitre 5, la vitesse de glissement local au centre de la bande prédite, $v(0,0)/v_0 = 2a/H$, augmente avec la largeur de la ligne glissante. Nous mesurons en effet une modulation plus marquée de la présence de gaz sur les lignes de largeur importante, $a = 20$ à $40 \mu\text{m}$. La géométrie est un compromis entre une petite taille robuste à l'imprégnation et une largeur importante favorable au glissement.

Une fois la délicate étape du remplissage des canaux franchie, on est capable de contrôler un écoulement sur des structures mixtes liquide—solide et liquide—gaz. On peut alors mesurer les effets de cette modulation sur le champ de vitesse.

6.1.3 Structure de l'écoulement, glissement modulé

6.1.3.1 Déflexion de l'interface

Une des hypothèses principales du calcul de Philip [118], reprise par les variantes et généralisations de ses résultats [39,83,123], est d'assumer que l'interface où l'on applique la condition limite est plane. Les mesures de Ou *et al.* [112] sont compatibles avec cette assertion, puisqu'ils mesurent une déflexion inférieure au micron pour des structures d'un trentaine de microns, au moins dans la gamme de pression à laquelle on travaille ici.

Cependant dans notre cas le mécanisme de remplissage des canaux avec motifs impose une forme tridimensionnelle du ménisque lors de l'arrivée du liquide, et la planéité – qui semble naturelle pour une surpression faible – n'est pas automatique pour des motifs en creux non connectés les uns avec les autres. Nous avons observé une tendance générale de l'interface liquide—gaz à être plutôt bombé vers le canal.

Pour mesurer la forme de la délimitation gaz—liquide, on utilise encore une fois la présence des traceurs. Comme la mesure de vitesse nécessite un ensemencement important, il suffit pour avoir une détermination assez précise de mesurer la limite des zones où se trouvent des billes focalisées (intenses et nettes). Pour une géométrie de type bande, on peut de plus moyenniser l'intensité selon une direction, et l'abscisse de délimitation gagne en précision. La figure 6.5(a), obtenue à une surpression de l'ordre de 10 mBar, est un exemple de détermination des deux limites d'une poche de gaz «convexe», dans le canal (situé en dessous). On utilise l'ensemble des images prises à une altitude fixée et l'ensemble des pixels à x donné pour déterminer, après soustraction du fond par la moyenne des images, les abscisses des interfaces (les traits verticaux). On procède de même à chaque focalisation, et on obtient par exemple la forme de la figure 6.5(b), qui semble compatible avec une courbure constante – la pression au sein du gaz piégé est homogène.

Pour le glissement, la courbure a *a priori* trois conséquences principales :

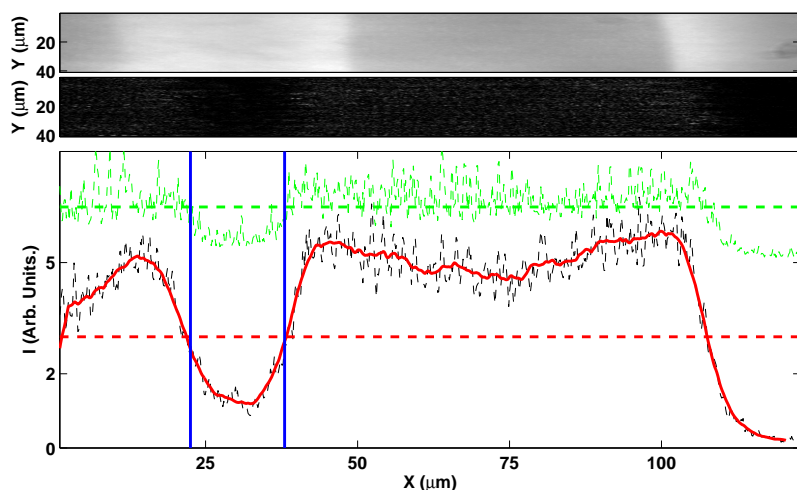
- (i) Le canal est plus fin dans les zones situées sous les motifs, et la conservation du débit implique une perturbation en volume.
- (ii) D'après le calcul de Einzel [54], la condition effective de glissement b_r à appliquer sur une surface courbée dépend de la composante de son rayon de courbure sur la direction de la vitesse, selon :

$$\frac{1}{b_r} = \frac{1}{b_0} - \frac{1}{R}, \quad (6.1)$$

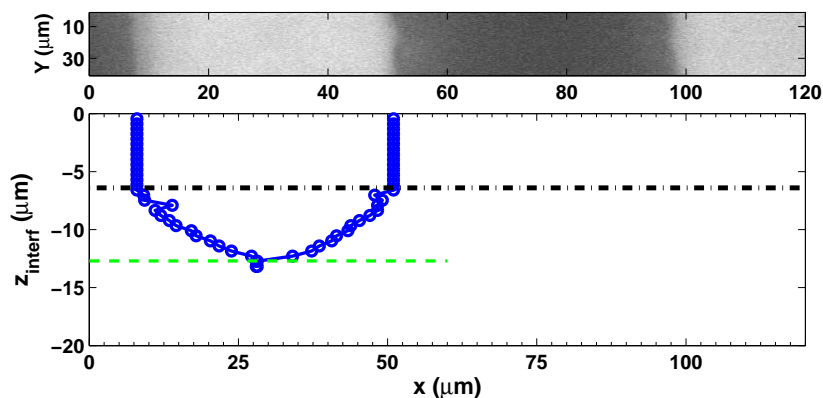
où R est pris positif pour le cas où la phase contre laquelle coule le liquide est convexe. Cela correspond ici au cas où le gaz se rétracte, et b_0 le glissement microscopique est ici infini car lié au rapport des viscosités gaz—liquide.

- (iii) Pour caractériser le glissement, on peut s'interroger sur la frontière où appliquer la condition limite : de façon locale, relative à la position du gaz, ou de façon effective par rapport à l'interface plane constituée par le solide voisin, selon un point de vue plus global vis-à-vis de la période des textures.

Les points (ii) et (iii) amènent à se demander comment adapter les modèles de glissement effectif établis, valables en géométrie plane, à une configuration à la fois courbée et avec une condition aux limites mixte. L'observation des mesures de profils de vitesse semble la façon la plus pédestre d'aborder ce problème.



(a) Détermination de la forme de l'interface : pour une altitude z_i donnée, on cherche les zones comprenant des marqueurs focalisés. Les courbes rouge (épaisse) et verte (pointillée) représentent respectivement l'intensité moyenne et maximum sur une ligne ($x = C^{te}$) de l'image. Cette image est la moyenne des images prises à z_i , corrigée de la non-uniformité de l'intensité. La précision est de quelques microns selon x pour chaque mesure, la déflexion totale de l'interface δz_{\max} est connue au micron près.

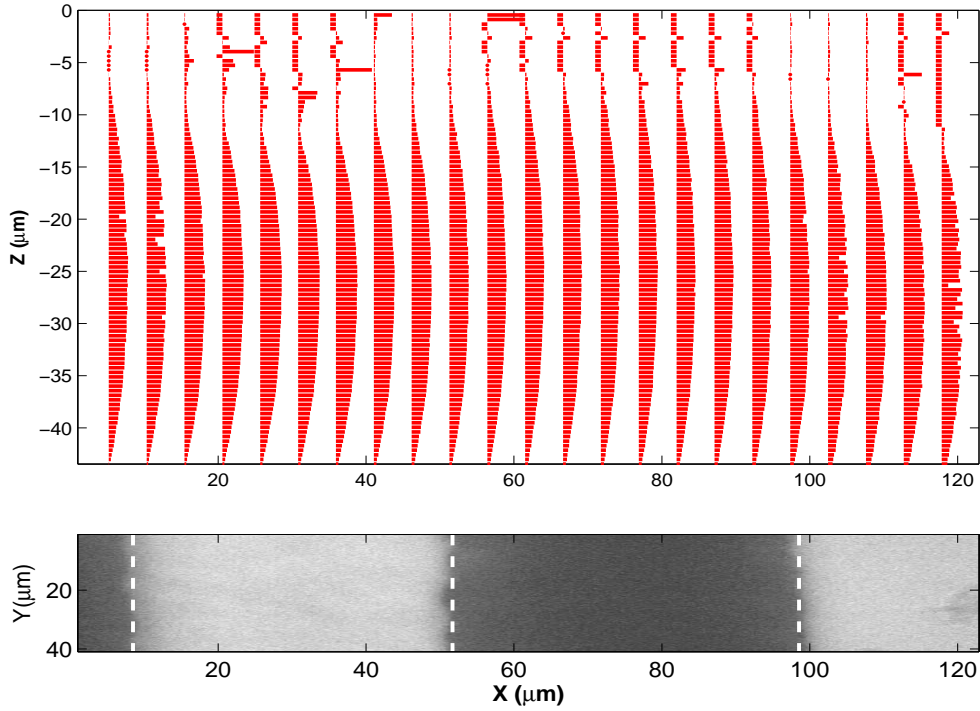


(b) Forme de l'interface (ligne continue épaisse) pour les données de la figure 6.6(b), obtenue selon les zones de présence des marqueurs, comme indiqué sur la figure 6.5(a). La ligne en trait pointillé est la position du PDMS donnée par le pic d'intensité de particules adsorbées. La flèche est ici de l'ordre de $6 \mu\text{m}$. La figure du haut est une image en lumière blanche, en focalisant sur le mur de PDMS.

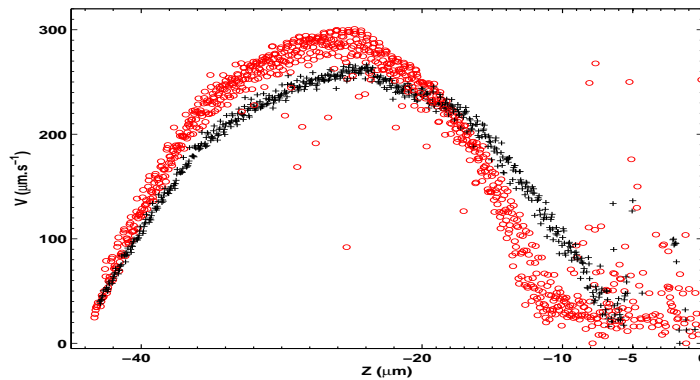
FIG. 6.5: Mesure de la forme de l'interface liquide—gaz : les zones immergées sont délimitées par la présence de marqueurs fluorescents focalisés.

6.1.3.2 Profils de vitesse

Nous constatons une différence de comportement de l'écoulement selon la pression appliquée, qui semble liée principalement à la forme de l'interface. On présente donc les profils pour deux cas types, selon que l'interface est bombée vers le canal ou légèrement tournée vers le gaz piégé.



(a) **En haut** Champ de vitesse $V_x(z)$, selon une coupe dans le plan x - z . **En bas** Image en lumière blanche prise après les mesures, focalisée sur le PDMS, les zones de gaz apparaissent plus lumineuses.



(b) Superposition des profils $V_x(z)$ pour les différentes abscisses x . Les courbes en rouge (ronds) correspondent aux mesures faisant face aux cavités; les noires (croix) sont délimités par deux parois solides. On n'a pas représenté les profils sur les zones intermédiaires (abscisses x telles que les images incluent les bords des bandes).

FIG. 6.6: Profils de vitesse pour la configuration canal—lignes transverses, dans le cas où l'interface est bombée vers le canal. Les vitesses ont été moyennées selon la largeur y des canaux, du fait de l'invariance (locale, à l'échelle de la mesure) du système dans cette direction.

La figure 6.6(a) montre la coupe du profil de vitesse selon l'axe $x-z$, on a moyenné les mesures selon l'axe y car le système est invariant selon cette direction. On constate sur la figure de droite 6.6(b) que les profils sous les zones comprenant du gaz (symboles ouverts rouges) tendent vers zéro lorsque l'on s'approche du mur supérieur plus vite que ceux exposés au solide (en noir). Ceci doit être corrélé à la déflexion de l'interface, et on obtient un effet purement géométrique qui ressemble à un «anti-glissement» : le canal est plus fin sous le gaz. La vitesse limite près de l'interface semble toutefois plus élevée, et la façon dont le profil tend vers cette vitesse limite est différente (moins cisailée).

Dans cette configuration, la vitesse au centre du canal est au contraire plus importante sous le gaz (les courbes rouges alignées avec les creux des textures passent au dessus des profils en noir, en face du solide), par conservation du débit : l'aire sous les deux courbes doit être la même.

Les mesures sont plus bruitées près de l'interface car les conditions d'éclairage sont très différentes en face des cavités et du solide (la présence de l'interface gaz—solide augmente la luminosité du fond), malgré le traitement d'image préliminaire aux corrélations (on soustrait les deux images pour éliminer la non-uniformité du fond, voir le chapitre 3). En particulier le seuillage ne délimite pas de façon aussi nette l'interface que dans le cas des surfaces lisses étudiées dans la partie I. Il est difficile de séparer les contributions du volume de mesure de celle d'une condition limite de nature différente pour conclure sur l'effet d'aplatissement du profil près de l'interface gazeuse. Ces analyses sont en cours, il faut en particulier régler finement les deux seuillages de la procédure (décrite au chapitre 3).

Pour une comparaison plus précise, on superpose les profils de vitesse avec la mesure de la forme de l'interface (figure 6.7). Le profil semble assez bien épouser la forme de la délimitation liquide—gaz, on ne constate pas, de façon assez surprenante, un effet très marqué de la condition de cisaillement nul attendu sur l'interface gazeuse.

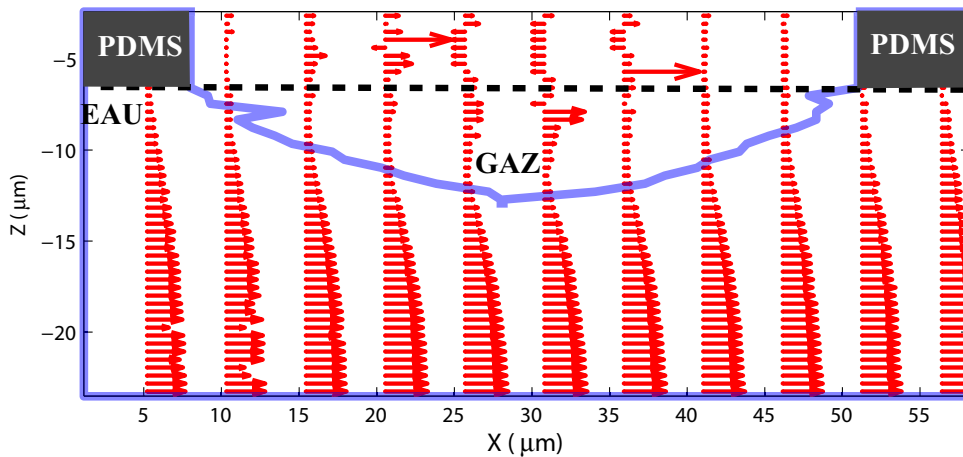
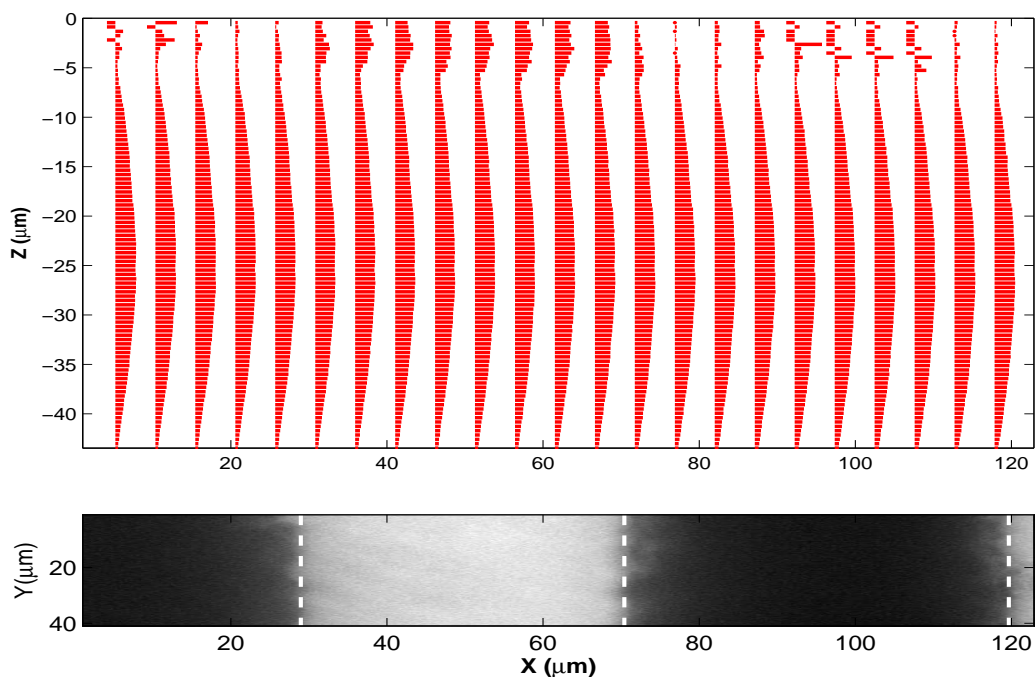
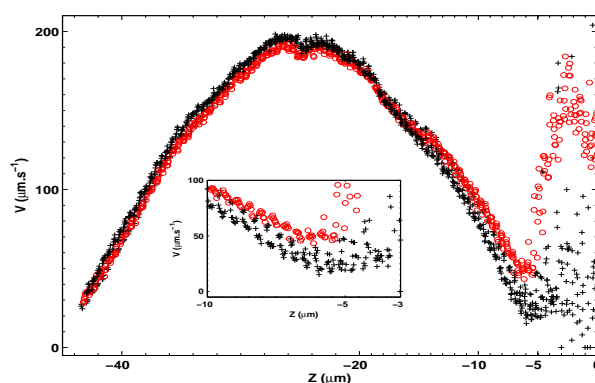


FIG. 6.7: Rôles comparés de la condition limite et de la déflexion : superposition des mesures de la forme de l'interface et du profil de vitesse.

Remarque – La méthode de mesure n'est sensible qu'à la composante horizontale de la vitesse, pour une interface courbée (plus généralement pour un écoulement tri-dimensionnel) il faut ajouter la vitesse v_z . L'angle α de la vitesse avec le plan focal est cependant faible ici, de l'ordre de $\arctan(6/40) = 16^\circ$ pour une déflexion de $6 \mu\text{m}$ et une bande de demi-période $20 \mu\text{m}$. On peut estimer la correction à prendre en compte à $1/\cos \alpha = 1.012$, de l'ordre du pourcent.

Il faut comparer l'importance relative de l'effet géométrique (*forme* de l'interface) et de la condition limite différente (*nature* de l'interface). Nos résultats semblent indiquer que la courbure est un élément essentiel, à rajouter dans une description hydrodynamique complète. L'argument selon lequel il faut considérer le rayon de courbure ne semble pas suffisant, puisque celui-ci est de l'ordre de la centaine de microns. Toutefois b_{ef} et le champ de vitesse ont été calculés pour une longueur de glissement infinie sur les bandes, on s'attend à ce que les résultats soient valables tant que le glissement local reste grand devant toutes les tailles du système. Ici le rayon de courbure est comparable à L , H et a .

(a) Coupe selon le plan x - z de $V_x(z)$ 

(b) Superposition des profils.

FIG. 6.8: Profil de vitesse de lignes transverses dans le cas où l'interface est légèrement bombée vers le PDMS (déflexion de l'ordre du micron). La courbe du bas montre des profils de vitesse en face des aspérités (ronds rouges) qui semblent glisser par rapport à leurs analogues alignés avec le PDMS (croix noires) ; cet effet provient cependant en partie de la flèche de l'interface.

En augmentant la pression globale tout en conservant une gamme de vitesse similaire, on obtient un comportement de l'écoulement différent. On parvient ainsi à obtenir

une interface liquide—gaz relativement plane (flèche vers la cavité de quelques microns tout au plus), le liquide explore l'ensemble de l'espace compris dans le canal principal. Le champ de vitesse correspondant à cette situation est présenté sur la figure 6.8. Cette configuration a été expérimentalement bien plus délicate à obtenir, il faut se placer à une pression assez importante pour repousser la limite liquide—gaz vers les cavités (ici $P \approx 35$ mBar), sans toutefois imprégner les bandes. La déflexion vers la cavité est ici estimée à $\delta = 1 \pm 1 \mu\text{m}$ selon la méthode décrite plus haut. L'insert de la figure de droite montre que le glissement que l'on pourrait déduire de la différence entre la position moyenne du solide (le haut des cavités) est dans la même gamme.

Un premier bilan de ces mesures est que l'on peut parvenir à un glissement local de l'ordre du micron, même s'il n'est pas évident de distinguer les effets géométriques, que l'on pourrait par exemple obtenir par un solide ondulé, du rôle de la condition limite.

Une question importante est également l'origine de la déflexion naturelle de l'interface vers le canal, alors que celui-ci est en surpression par rapport au gaz. Le remplissage du canal semble jouer un rôle crucial : du gaz est piégé lors de l'arrivée du ménisque, dont la quantité dépend de la géométrie complète. Nous espérons que la perméabilité du PDMS permettrait de rétablir l'équilibre de l'interface (selon un processus lent, le temps que l'air en légère surpression diffuse dans la matrice de l'élastomère), mais cela ne s'est pas produit sur les durées de nos expériences. La perméation a même plutôt été un obstacle, elle induit pour des topologies mal choisies la croissance de bulles au sein du canal et l'écoulement n'est pas stable. Selon un point de vue plus appliqué, l'obtention d'un glissement sans nécessiter de surpression semble requérir une géométrie un peu différente. On peut imaginer par exemple le même type de structure, mais où le gaz piégé serait connecté à un réservoir placé à la pression atmosphérique (des structures connectées entre elles seraient probablement déjà une étape) pour éviter la flèche vers le canal constatée ici.

Une fois les structures remplies, on obtient les profils de vitesse de la figure 6.9, moyennée selon la direction y . On a cependant accès uniquement à la composante horizontale de la vitesse, et l'écoulement est ici profondément tri-dimensionnel. La ressemblance de ces courbes avec le cas «glissant» n'est qu'apparente.

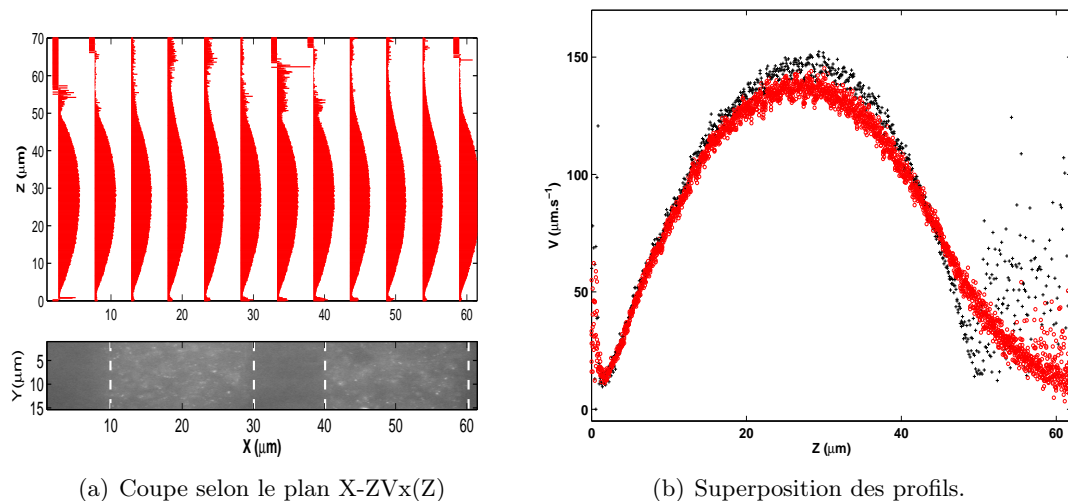


FIG. 6.9: Profil de vitesse de lignes transverses imprégnées.

6.2 Lignes parallèles à l'écoulement

6.2.1 Morphologie, remplissage des canaux et imprégnation

Le deuxième type de motifs caractérisé est une assemblée de bandes, colinéaires à la direction principale de l'écoulement. Les prédictions hydrodynamiques sont assez différentes du cas transverse, conséquence du fait qu'il n'y a pas ici de saut brutal de condition limite dans la direction de l'écoulement. L'effet sur la vitesse locale s'atténue moins vite selon la distance à la paroi [118], on attend un gain d'un facteur 2 sur le glissement effectif. La géométrie de l'écoulement est présentée sur la figure 6.10.

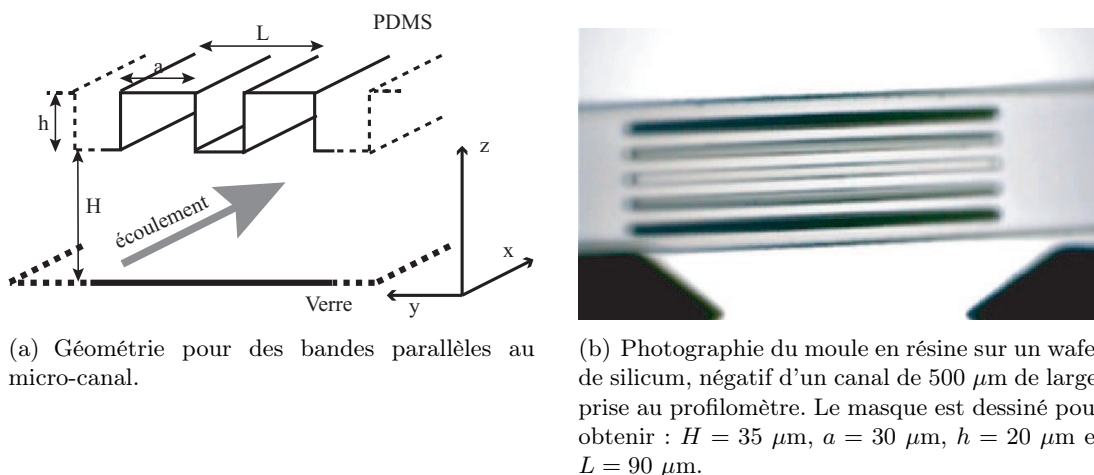


FIG. 6.10: Caractéristiques géométriques des canaux dans la configuration parallèle.

Le remplissage est moins difficile que pour les bandes perpendiculaires, le ménisque qui s'accroche sur les coins des structures étant toujours libre de progresser sur les zones de solide inter-lignes. On constate cependant une plus forte tendance à l'imprégnation, qui se fait essentiellement par zone, comme le montre la figure 6.11(b). Une origine possible pour cette métastabilité réduite est la plus grande longueur des bandes.

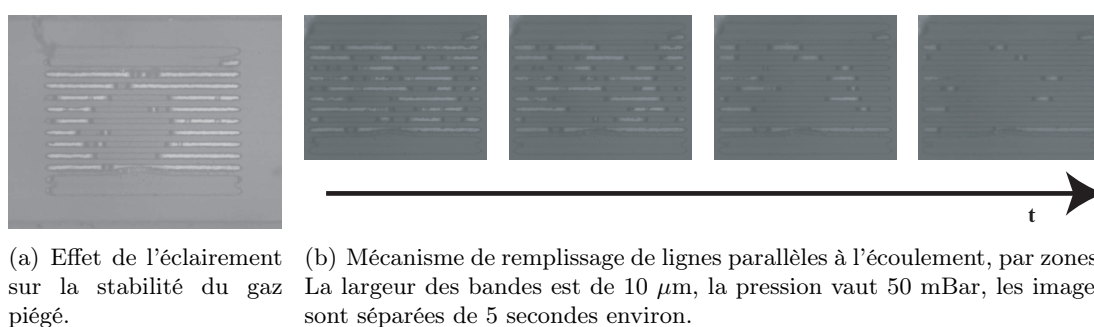


FIG. 6.11: Aspects qualitatifs de l'imprégnation de bandes placées parallèlement au canal.

Le piégeage du gaz devient instable pendant nos mesures (voir la figure 6.11(a) qui est un exemple d'image des bandes après une mesure «brutale»), probablement à cause de l'échauffement de l'échantillon dû au fort éclairage (inévitables pour la PIV), encore que le lien ne soit pas évident. Nous réduisons donc la quantité de lumière sur le canal (par des filtres atténuateurs) dans la mesure où il est possible d'augmenter suffisamment le gain et le temps d'exposition de la caméra pour conserver la qualité d'image minimale

à la mesure. Dans ces conditions, le système reste stable très longtemps (plusieurs heures au moins) s'il n'est pas éclairé, et tient plusieurs minutes sous UV, ce qui est suffisant pour nos mesures. On vérifie systématiquement, en lumière blanche, l'état des bandes autour de la zone imagée après chaque expérience.

6.2.2 Structure de l'écoulement, glissement modulé

Avant de présenter les champs de vitesse obtenus, rappelons l'ordre de grandeur de l'effet attendu dans cette configuration, prédit par le calcul hydrodynamique de Philip [118] présenté au chapitre 5. La vitesse au centre d'une bande de longueur infinie de largeur a placée en $z = 0$, pour un écoulement en géométrie de Poiseuille avec un mur solide en $z = H$ est donnée par la formule approchée suivante :

$$v_x(0, 0)/v_0 \sim \frac{2a}{H}. \quad (6.2)$$

avec v_0 la vitesse au centre d'un canal de hauteur H , soumis au même gradient de pression.

Ainsi le glissement prédit peut être très important sur les lignes, et ce d'autant plus que leur taille relative à l'épaisseur du canal augmente. Pour notre configuration, $a \sim 20 \mu\text{m}$ et $H \approx 40 \mu\text{m}$, la vitesse attendue si le système vérifie les hypothèses du calcul est de l'ordre de la vitesse au centre du canal en l'absence de textures.

Cependant, nos observations expérimentales ont amené à des effets beaucoup plus modestes, avec un comportement qui comme pour le cas transverse (quoique dans une moindre mesure) change de signe avec l'orientation de l'interface.

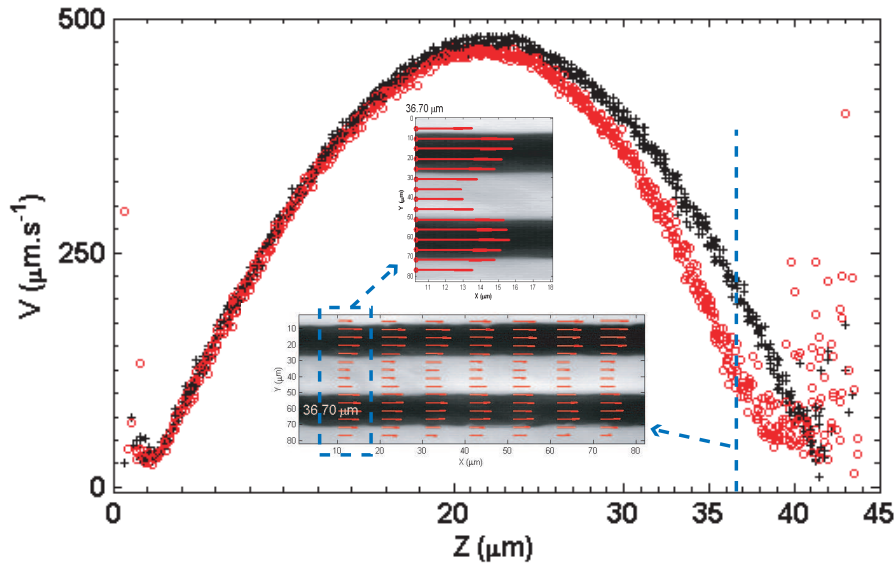


FIG. 6.12: Profils de vitesse en fonction de la distance à la paroi, le long d'une ligne orientée selon l'écoulement, pour une interface fortement bombée vers le canal. Les courbes représentent $v_x(z, y)$ moyenné selon x en fonction de z , pour différentes positions y selon la largeur (symboles : croix noires face au solide, ronds rouges face au gaz). Les inserts sont des coupes à une altitude fixée.

Dans le cas où l'interface est bombée vers le canal, on obtient le champ de vitesse présenté sur la figure 6.12. Les profils de vitesse de la figure principale sont des coupes selon le plan $x-z$ de la vitesse selon x , moyennée selon la direction de l'écoulement x , pour différentes positions dans la largeur y . Les courbes symbolisées par des ronds

rouges correspondent au profil faisant face aux interfaces gazeuses, les croix noires sont délimitées par deux murs solides.

On constate dans cette géométrie également que l'effet de glissement est bien moindre que celui espéré, la déflexion vers le canal induit même une vitesse à la verticale des trous inférieure à celle confinée par le solide. Les profils centrés sur une bande semblent toutefois tendre vers une valeur limite plus élevée que celle de leur homologues coulant contre le PDMS², et leur pente près de l'interface est inférieure. L'insert présente l'allure du champ de vitesse dans le plan x - y , à une altitude donnée. La modulation de vitesse à une distance au mur fixée apparaît. L'amplitude de cette différence diminue avec la distance à la paroi, ce qui se traduit sur la courbe principale par le rapprochement des courbes rouges et noires.

Contrairement au cas transverse précédent, la conservation du débit n'impose pas de relation forte entre les différentes coupes, il peut plutôt provoquer une vitesse selon l'axe y , qui reste ici négligeable.

En augmentant la pression jusqu'à une valeur de l'ordre de 25 mBar, on obtient une interface quasiment plane, et les profils présentés sur les figure 6.13 et 6.14. Le glissement local en face de l'air piégé, et son atténuation apparaissent sur la figure 6.13 : le profil devient plus plat quand la distance au mur hétérogène augmente³.

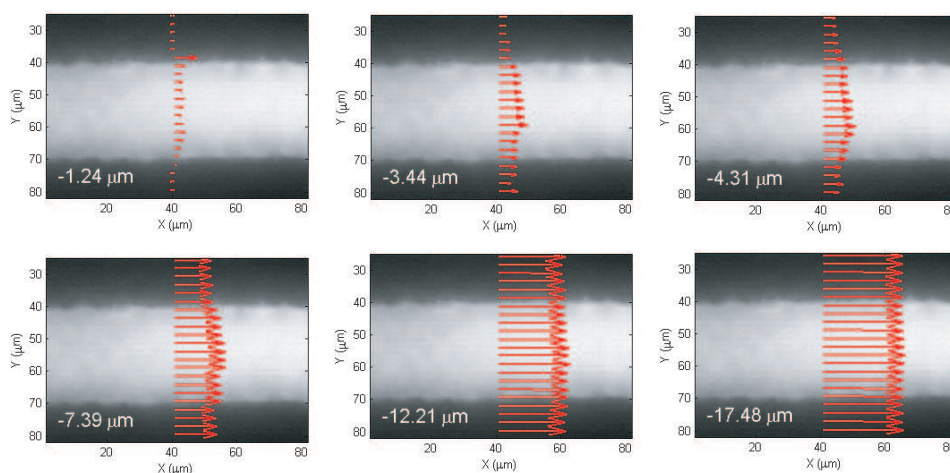


FIG. 6.13: Allure du champ de vitesse selon la distance δz à la surface texturée, pour la configuration où l'interface est quasiment plane (même expérience que la figure 6.14). Les différences de vitesse entre les zones à la verticale de bandes vides et à la verticale du PDMS s'atténuent lorsque δz augmente.

Remarque – Une étude préliminaire sur structures rondes, sous forme de trous, a été entreprise, et était très stable à la pression, mais l'effet constaté sur le champ de vitesse était faible, probablement car nous n'avons pas pu accéder à des fractions surfaciques libres supérieures à 50%, et la condition de non-glissement se raccorde dans ce cas partout autour des trous. Des systèmes présentant des lignes présentées de biais aux canaux sont également prêts, pour une mise en application de

²L'effet de déplétion discuté au chapitre 3.6 n'est pas nécessairement le même sur le gaz et sur le PDMS, les charges de surface sont forcément différentes. Cet effet n'affecte cependant que les premières centaines de nanomètres près des parois. Il reste les fortes différences de luminosité qui limitent la précision de la sélection d'une tranche par le seuillage. Là encore, l'erreur introduite est inférieure aux échelles sur laquelle l'effet est observé.

³Une interprétation en terme de glissement nécessite en toute rigueur une analyse comparée des effets de flèche et de nature de la condition limite.

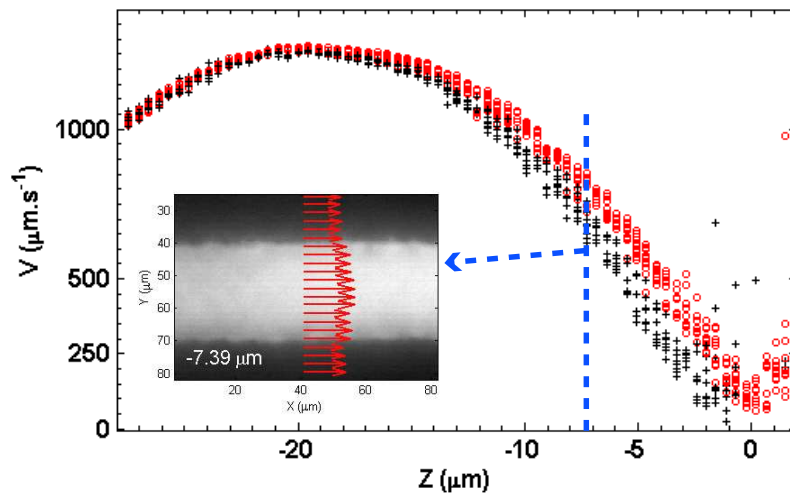


FIG. 6.14: Profils de vitesse en fonction de la distance à la paroi, le long d'une ligne orientée selon l'écoulement, dont l'interface est quasiment plane.

l'idée évoquée dans la partie I : génération d'un écoulement en volume, mesure différentielle et mélange.

6.3 Conclusion de ces observations

Une caractéristique majeure des mesures réalisées avec les deux géométries précédentes, proches de celles des modèles hydrodynamiques, est la suivante : l'effet obtenu est modifié par la forme de l'interface, qui est conditionné par le détail de la géométrie, via le remplissage, l'effet des bords latéraux et d'un point de vue plus pratique pour la stabilité de l'écoulement (la perméation du gaz à travers du PDMS).

Même dans les cas où la déflexion est minimisée, une première analyse des profils mesurés amène à un glissement (local) obtenu inférieur aux prédictions hydrodynamiques pour une interface libre. La condition limite d'une contrainte ou un cisaillement nul(le) devrait en effet générer pour les géométries mises en jeu des vitesses supérieures à celle que nous avons mesurées. L'hypothèse d'une interface libre est pourtant raisonnable, le système ne contient par exemple pas de tensio-actif dont l'adsorption pourrait modifier les caractéristiques. Une interprétation par la courbure semble insuffisante (d'autant que l'effet est constaté même pour des interfaces quasiment planes), une estimation du glissement effectif étant donnée par le rayon de courbure, toujours supérieure à la vingtaine de microns. Cependant, cette analyse ne correspond qu'à un effet géométrique local, et ne prend pas en compte la dissipation en volume liée aux recirculations provoquées par les variations d'altitude de l'interface.

Bien que le détail de ces phénomènes reste à comprendre, en particulier pour optimiser la géométrie de canaux glissants, on arrive tout de même à l'échelle du micron, assez proche des applications microfluidiques potentielles.

Pour minimiser l'importance de la courbure de l'interface de chaque motif, on peut soit adopter une démarche de contrôle fin de la pression pour ajuster la flèche à une valeur inférieure au micron, soit travailler avec une géométrie différente qui impose la planéité. Une structure où le gaz piégé est connexe peut être une solution, c'est l'une des propriétés de l'autre type de substrat caractérisé, les mesures réalisées sur ces surfaces sont présentées au chapitre suivant.

Chapitre 7

Premiers résultats sur surfaces super-hydrophobes en silicium fluoré : glissement effectif

Le deuxième type de surfaces hydrophobes et rugueuses sur lesquelles nous avons travaillé sont des substrats super-hydrophobes en silicium, microtexturés par Mathilde Callies [27]. Ils présentent une périodicité de quelques microns, et une fraction solide réduite dans la configuration Fakir, $\phi_s \sim 15\%$. Ces deux caractéristiques devraient d'après les prédictions hydrodynamiques induire un glissement effectif de l'ordre du micron. Les canaux utilisés pour les mesures ont une hauteur H d'une cinquantaine de microns, et la vitesse est mesurée sur une paire d'image de taille $80 \times 20 \mu\text{m}^2$. Ces deux tailles sont grande devant L , la période des structures : on accède ainsi au glissement effectif, conséquence de la modulation de condition limite «loin» des surfaces texturées.

7.1 Caractéristiques des surfaces ; contrôle de l'écoulement

7.1.1 Propriétés des surfaces

Les surfaces sont initialement des pastilles de silicium, elles sont simultanément texturées et rendues hydrophobes par une gravure en DRIE, Deep Reactive Ion Etching, une méthode de microfabrication par voie sèche. L'article de Mathilde Callies, qui a réalisé ces opérations, détaille les conditions opératoires [27]. Il est possible d'obtenir une topologie très aérée, le procédé permet de plus une gravure anisotrope pour des structures micrométriques de fort rapport d'aspect, présentées sur les images en microscopie électronique à balayage de la figure 7.1.

Le mouillage (caractérisation réalisée par Mathilde Callies) révèle un caractère superhydrophobe marqué, pour un angle de contact (dans l'état Fakir, assez robuste) de l'ordre de 150° , et un faible hystérésis.

Nous avons réalisé des mesures de vitesse sur deux surfaces, de caractéristiques géométriques suivantes (le diamètre des piliers vaut $2.6 \mu\text{m}$) :

- Surface n° 1 : période $L = 6 \mu\text{m}$, fraction solide dans l'état Fakir $\phi_s = 15\%$, hauteur des piliers $p \approx 20 \mu\text{m}$.
- Surface n° 2 : période $L = 7 \mu\text{m}$, fraction solide dans l'état Fakir $\phi_s = 11\%$, hauteur des piliers $p \approx 15 \mu\text{m}$.

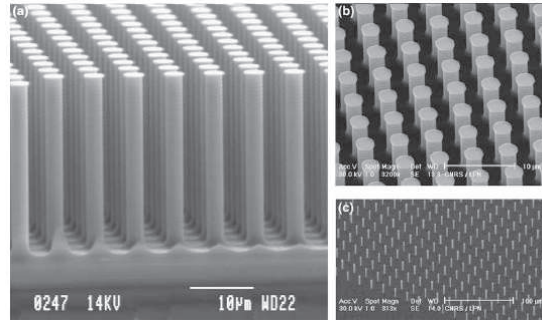


FIG. 7.1: Images en microscopie électronique à balayage des surfaces superhydrophobes fabriquées par Mathilde Callies [27].

7.1.2 Environnement microfluidique sur ces substrats

Une difficulté pratique des mesures sur une surface opaque est l'amené du fluide au contact de la surface, et le contrôle correct de l'écoulement. Une contrepartie de la résolution axiale de l'objectif de microscope est en effet sa faible distance libre de travail : le plan focal est séparé de la tête de l'objectif de seulement $300 \mu\text{m}$. Sa forme cônica permet cependant de réaliser des mesures sur un substrat plan de quelques centimètres. Il a tout de même fallu mettre en place un système qui permette de conserver l'alimentation par le dessus et l'observation par en dessous (l'objectif est monté sur un microscope inversé), et faire le lien entre l'alimentation du fluide et le microcanal fabriqué.

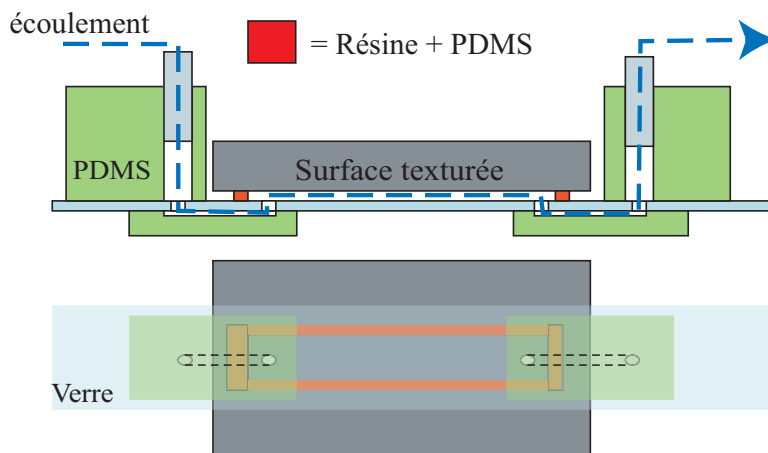


FIG. 7.2: Environnement pour le contrôle de l'écoulement le long d'une surface opaque ou trop épaisse pour une observation directe. Le canal est délimité par un espaceur à deux niveaux : $20 \mu\text{m}$ de résine pour conserver la précision géométrique et $40 \mu\text{m}$ de PDMS qui joue le rôle de joint.

L'élément principal du système finalement retenu est la délimitation latérale du canal (le haut est la surface à étudier, et le bas une lamelle de microscope dont l'optique est adaptée) : on utilise une résine photosensible de vingt microns d'épaisseur pour conserver la résolution des techniques de microfabrication ; une membrane de PDMS (qui joue le rôle de joint grâce à son élasticité et son hydrophobie) de $40 \mu\text{m}$ est alors déposée (par enduction) sur cette membrane, on découpe la partie du PDMS qui se trouvera dans le canal. La méthode implique une pollution du reste de la surface (en contact avec du PDMS), deux canaux sont placés en parallèle sur chacun des deux substrats étudiés pour pouvoir réaliser un plus grand nombre de mesures. La géométrie du système est

explicitée sur la figure 7.2. Le remplissage des canaux¹ se fait à la pression minimum pour que le ménisque progresse, en particulier le passage d'une zone non texturée à une zone comprenant des plots correspond à la fois au passage sur une surface superhydrophobe et à une diminution d'épaisseur de 20 μm . La pression à laquelle le système se remplit vaut environ 12 mBar, et l'imprégnation a lieu autour de 40 mBar. Une fois le système rempli, il faut diminuer la différence de pression pour rester dans la gamme de vitesses mesurables (avant la fin du remplissage c'est principalement le ménisque qui supporte la chute de pression). On augmente en général la pression de sortie plutôt que de diminuer la pression d'entrée ; car nous avons constaté que l'air présent aux interfaces (latérales) verre—PDMS tend à générer des instabilités de l'écoulement, et peut même l'arrêter (selon un mécanisme analogue à celui observé pour le PDMS à deux niveau, figure 6.3).

7.2 Mesure de profils de vitesse

7.2.1 Résultats

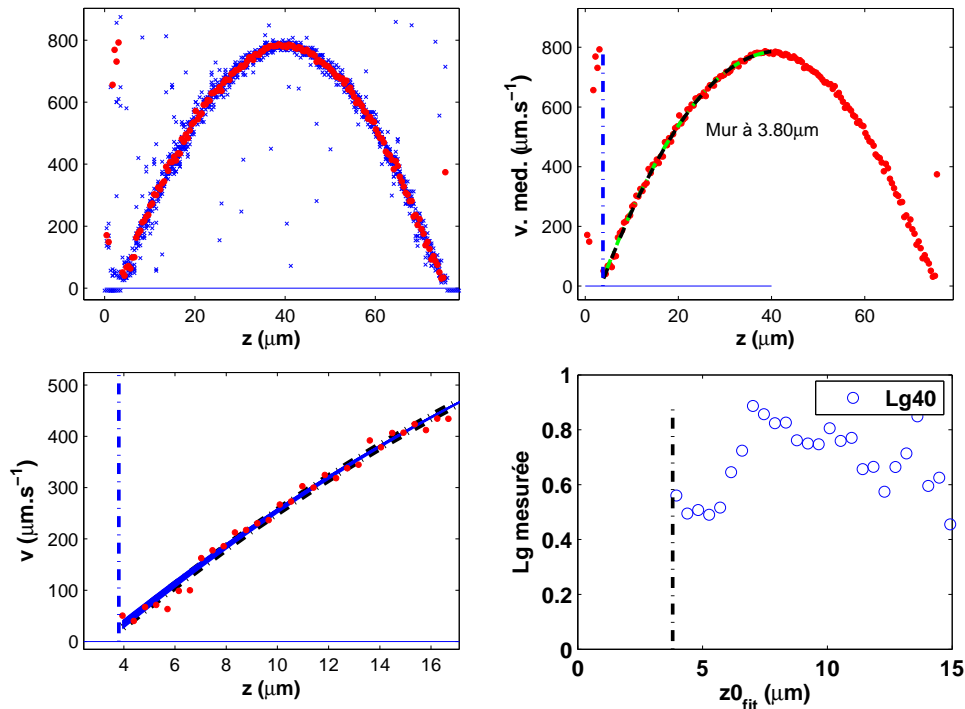
Sur la première surface (n°1, à 15% de fraction solide, soit $\xi = 85\%$), le cadre {PDMS+résine} est choisi pour obtenir des canaux de 75 μm de profondeur, pour être sûr de ne pas imprégner dès le remplissage lors de ce premier essai, la largeur w vaut 1 mm. Les conditions optiques ne sont alors pas idéales (voir les courbes 3.13(b) de la partie I, l'élargissement provient d'aberrations géométriques), la profondeur de focalisation est de l'ordre de 2 μm . Les mesures de vitesses, et la détermination de la position du solide – la référence est ici le haut des plots, en contact avec la solution – sont donc un peu bruitées. Une autre source de bruit est l'instationnarité de l'écoulement. Le canal a en effet une résistance hydrodynamique faible, une différence de pression faible (une fraction de millibar) doit être imposée pour avoir une vitesse mesurable, l'ensemble est donc sensible à la présence de bulles, et les fluctuations des régulateurs de pression commence à se faire sentir (voir la note ci-dessous).

Les expériences réalisées sur la deuxième surface sont donc faites en imposant la pression par l'altitude de seringues. Le contrôle n'est pas très précis – on mesure le dénivelé entre les niveaux de liquide entre les seringues d'entrée et de sortie – et le changement de pression est acrobatique, il faut en particulier veiller à minimiser les oscillations ou vibrations des tubes entre le système et les seringues ; mais cela permet une très bonne stabilité.

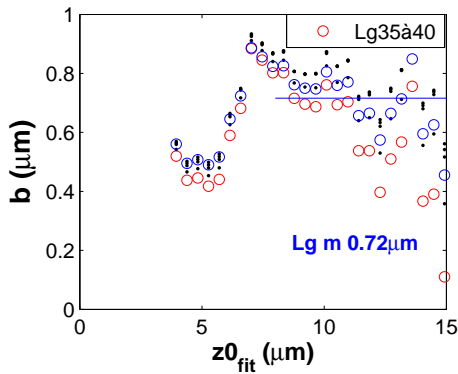
Les résultats obtenus sur la surface n°1, dont un exemple est présenté sur la figure 7.3(a), correspondent à un glissement dans une gamme de l'ordre du micron ; la dizaine d'expériences les plus fiables indiquent une longueur de glissement effective $b \approx 700 \pm 500$ nm.

Note – On utilise des régulateurs qui travaillent entre 30 mBar et 4 Bar, couplés à un circuit hydraulique analogue à un pont diviseur de tension (la pression est divisée par 100 par un système de fuites contrôlées), et un filtre passe-bas (un réservoir de gaz joue le rôle d'une capacité reliée à la masse). Les fluctuations de 20 mBar des régulateurs induisent donc des variations de l'ordre de 0.2 mBar, les fréquences élevées d'oscillation (supérieures à quelques hertz) sont atténuées. Il reste de lentes oscillations, visibles sur certaines courbes du chapitre 6.

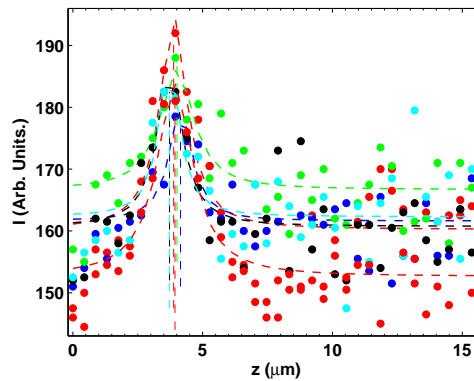
¹La solution est de l'eau désionisée, avec une fraction volumique de traceurs (200 nm de diamètre) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$, compromis entre d'éventuelles mesures d'hétérogénéités du champ de vitesse (ensemencement important) et faible pollution de la surface (les traceurs ont tendance à s'adsorber sur les plots).



(a) Profil de vitesse, moyenne, ajustement du profil, et variations de la mesure de la longueur de glissement effective avec la zone de l'ajustement, (surface n°1).



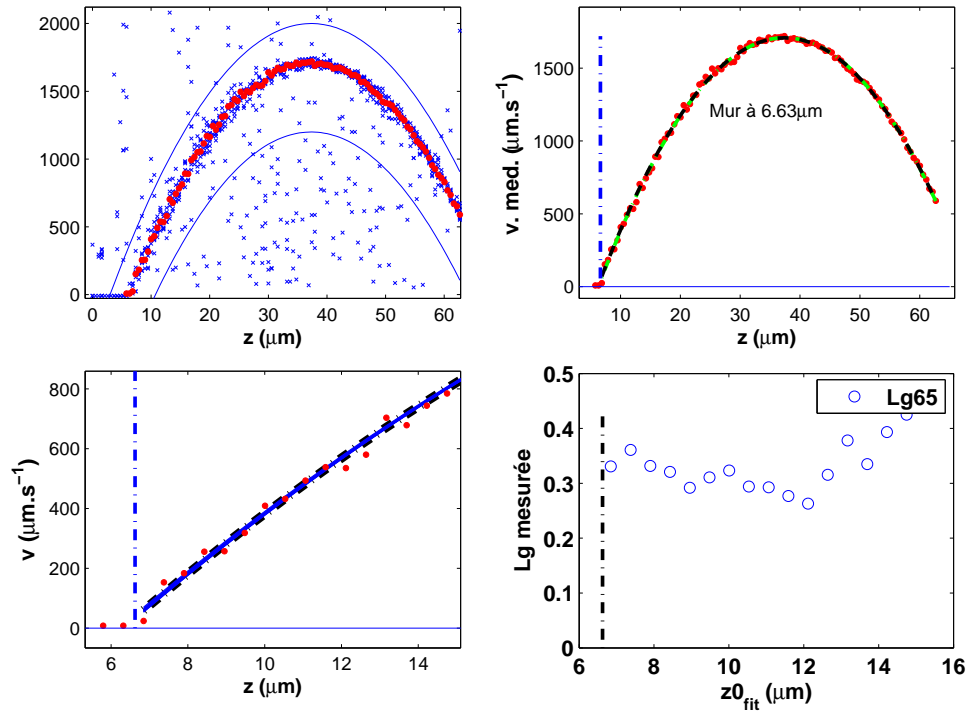
(b) Longueur de glissement effective par rapport à la surface des piliers pour la surface n°1.



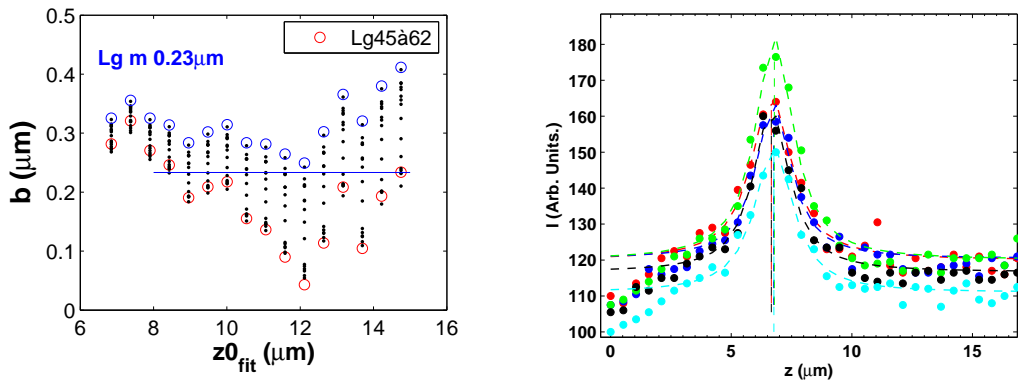
(c) Détermination de la position du mur pour ce film, par les pics d'intensités de traceurs adsorbés au sommet des plots. La précision sur z_w est estimée à 200 nm.

FIG. 7.3: Détermination de la longueur de glissement déduite d'une mesure sur la surface n°1, de $6 \mu\text{m}$ de période, et de fraction solide 15%. (a) Profil de vitesse, sa moyenne et exemples d'ajustements paraboliques. (b) Estimation de b et de son écart type en modifiant la zone du profil utilisée pour l'ajustement. (c) Mesure de l'altitude du mur correspondante.

La surface n° 2 est a priori un peu plus favorable à un glissement effectif important ; car la période des motifs est légèrement supérieure à celle de la surface n° 1, et la fraction surfacique solide un peu plus faible ($L = 7 \mu\text{m}$ et $\phi_s = 11\%$). La trentaine de mesures réalisées avec un canal de $60 \mu\text{m}$ d'épaisseur et des écoulements bien stationnaires sont moins dispersées. L'effet moyen mesuré semble plus faible, ce qui est surprenant vu les arguments précédents, et décevant puisque le but recherché est l'obtention d'un glissement effectif important. La valeur de la longueur de glissement effective déduite de ces mesures est $b_{ef} \approx 300 \pm 200 \text{ nm}$, à nouveau à la limite de la résolution. Un exemple des mesures obtenues sur ces surfaces est présenté sur la figure 7.4.



(a) Profil de vitesse, moyenne et ajustement du profil, pour la surface de $7 \mu\text{m}$ de période, et de fraction solide 11%.



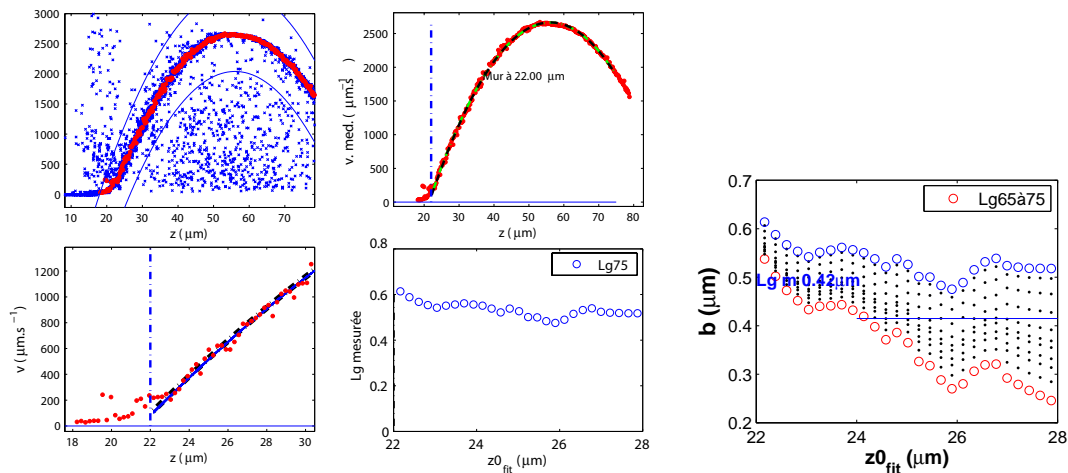
(b) Longueur de glissement effective par rapport à la surface des piliers pour la surface.

(c) Détermination de la position du mur. La précision sur z_w est estimée à 100 nm .

FIG. 7.4: Détermination de la longueur de glissement déduite d'une mesure sur une surface à 11% de fraction solide, de période $L = 7 \mu\text{m}$, et mesure de l'altitude du mur correspondante.

Remarques :

- (i) Dans le cas imprégné (état de Wenzel), on obtient par la même mesure le profil représenté sur la figure 7.5. Il peut sembler à première vue un peu similaire au cas «glissant» observé pour l'écoulement en état Fakir. Cependant, l'écoulement est en réalité très différent : des traceurs sont présents jusqu'au fond, une fraction importante du fluide n'est pas transportée, ou très lentement. L'altitude à considérer pour le glissement n'est de plus pas évidente à choisir entre le haut et le fond des piliers.
- (ii) Notons également le nombre important de points aberrants lors du calcul de champ de vitesse de la figure 7.5. Il sont liés à un réglage approximatif des conditions d'éclairage et de sensibilité de la caméra de cette expérience. Les moyennes sont alors prises entre les deux paraboles indiquées sur la figure, qui encadrent de façon bien plus large que le bruit l'allure du profil. Cette démarche n'introduit donc pas d'erreur dans la mesure, elle implique cependant un moins grand nombre de points considérés pour les moyennes, donc une perte de la statistique.



(a) Profil de vitesse au dessus d'une surface super-hydrophobe imprégnée.

(b) Longueur de glissement effective par rapport à la surface des piliers.

FIG. 7.5: Profil de vitesse pour une configuration où la surface est dans l'état Wenzel, imprégnée.

7.2.2 Glissement effectif : discussion

La longueur de glissement effective de piliers ronds n'a pas à notre connaissance de solution analytique ou numérique disponible dans la littérature². La géométrie pour laquelle b_{ef} est connue, et qui semble *a priori* se rapprocher le plus de celle des surfaces étudiées ici est un réseau de *trous*. Les résultats semi-analytiques de Cottin-Bizonne *et al.* [39], montrent pour cette topologie une longueur de glissement effective comparable à celle de bandes transverses à l'écoulement de même fraction surfacique solide [83], donnée par l'équation 5.9. Cependant la condition limite de cisaillement nul peut ici se développer le long de l'écoulement, comme pour un écoulement sur des bandes parallèles glissantes. Une comparaison avec cette configuration est tout aussi justifiée. La longueur de glissement effectif sur bandes parallèle est le double de celle de bandes transverses ; on ne peut comparer les résultats que de façon qualitative.

Le sens de variation de b_{ef} avec les paramètres géométriques (ξ et L) devrait cependant s'accorder avec les résultats d'autres géométries, une fraction libre importante et une grande périodicité augmentant la valeur de b .

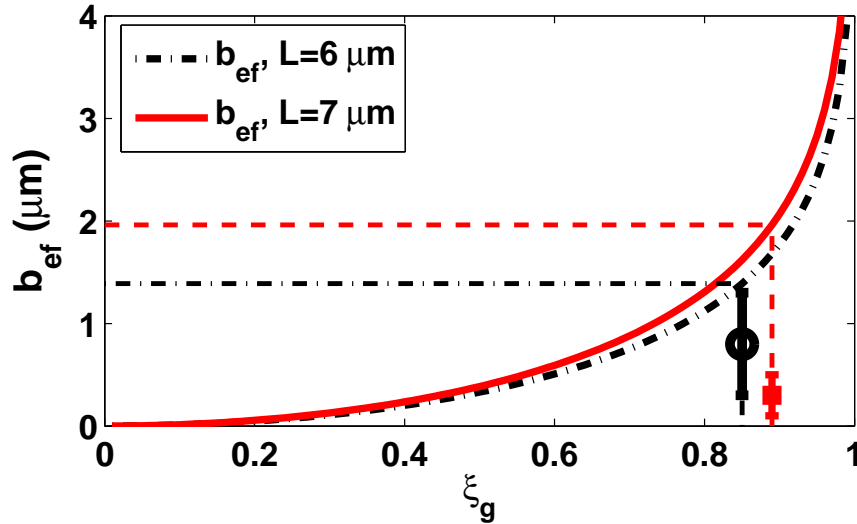


FIG. 7.6: Superposition du glissement effectif prévu par l'hydrodynamique (la géométrie représentée est celle de bandes transverses à l'écoulement, cas plutôt défavorable à l'obtention d'un fort glissement macroscopique) avec le bilan de nos expériences sur des micro-plots de caractéristiques : ($L=6 \mu\text{m}$, $\xi = 85\%$), rond noir, et ($L=7 \mu\text{m}$, $\xi = 89\%$), carré rouge.

La figure 7.6 présente les résultats obtenus (carrés rouge et noirs, et leur barres d'erreur respectives), auquel on a superposé le glissement effectif prédit par le calcul hydrodynamique de Lauga et Stone pour une configuration de bandes transverses, en fonction de la fraction surfacique libre (gaz). On obtient donc pour les deux surfaces un glissement effectif un peu plus faible que celui prédit par l'hydrodynamique ; la géométrie expérimentale n'est cependant pas la même que celle des calculs, les prédictions hydrodynamiques sont à prendre comme un ordre de grandeur. De façon plus surprenante, la surface n°2 présente une longueur effective plus faible que la surface n°1, alors que les deux paramètres qui contrôlent *a priori* le glissement, période et fraction surfacique libre, vont dans le sens d'une augmentation de b_{ef} .

²Nos écoulements sont réalisés selon une direction parallèle au réseau à maille carrée, de microplots. b_{ef} dépend probablement de l'angle de l'écoulement avec les axes du réseau.

Remarque – Nous avons essayé d’affiner les mesures de vitesse, en séparant les mesures de profils selon les zones situées à la verticale des plots, et celles au dessus du gaz, dans l’esprit des résultats du chapitre 6. La forme de l’interface mérite également d’être caractérisée, la déflexion est cependant ici de l’ordre du micron. Les deux mesures sont cependant à la limite de la résolution spatiale accessible par notre méthode.

On peut proposer les éléments d’analyse suivants pour interpréter la tendance observée :

- La présence de traceurs sur le sommet des piliers peut rajouter une rugosité aux surfaces. On ne constate cependant pas de différence marquée entre les mesures sur des plots où très peu de marqueurs sont adsorbés et celle sur des plots quasiment tapissés.
- Le résultat hydrodynamique suppose que la condition limite sur le gaz est un cisaillement nul, condition qui peut ne pas être vérifiée si l’interface n’est pas totalement libre. Cependant, la présence de surfactant ou d’une densité importante de colloïdes ne semble pas pertinente : la solution est très diluée et contient peu de tensio-actifs, et les images nous montrent une densité faible de traceurs près de l’interface. Il resterait pour cette effet l’éventuelle pollution des zones inter-plots par le polymère déposé sur le silicium (celui-là même qui leur confère leurs propriétés d’hydrophobie). Cette hypothèse est également improbable puisqu’elle ne semble pas perturber les valeurs élevées d’angle de contact mesurées par ailleurs par Mathilde Callies, une interface gaz-liquide importe est donc présente dans le système – ces mesures sont cependant réalisées sans écoulement.
- La plus grande distance inter-plot sur la deuxième surface permet peut-être une déflexion plus grande de l’interface, qui vient réduire b_{ef} . Notons toutefois que la phase gazeuse piégée est connexe, l’interface devrait être déformée vers le solide et non vers la solution.

Conclusions des mesures sur surfaces texturées

Les deux systèmes texturés étudiés aux chapitres 6 et 7 ont montré une grande richesse de comportement, dont les ingrédients suivants jouent un rôle sur le glissement effectif, direct par une perturbation, ou indirect en modifiant les conditions et la nature de l'écoulement.

- La géométrie est cruciale et le détail de l'ensemble de la topologie {surface, canal} peut modifier la structure de l'écoulement obtenu.
- La résistance à l'imprégnation est compatible avec les ordres de grandeur d'une analyse semi-quantitative (mouillage, compression du gaz piégé, accrochage de la ligne de contact). On parvient à des structures assez grosses (une trentaine de microns) dont la robustesse (quelques dizaines de millibars) est bien adaptée à des applications microfluidiques.
- La forme de l'interface, et sa nature (est-il vraiment libre du point de vue du glissement) apparaissent au vu de nos résultats jouer un rôle non-négligeable sur le glissement effectif, que l'on cherche à amplifier. Une description précise devra prendre en compte à la fois la condition limite et la morphologie de la surface où on l'applique, pour faire apparaître leur importance relative.

Les glissements obtenus dans les cas les plus favorables sont très prometteurs puisqu'ils approchent l'échelle micrométrique, et pourraient être utilisés de façon concrète dans des systèmes miniaturisés de taille classique (la dizaine de microns).

On peut également émettre l'idée d'une rugosité à deux échelles, de façon analogue au rôle important qu'elle semble jouer en terme de super-hydrophobie [32, 111, 115]. La plus petite servirait la cause de la robustesse à l'imprégnation lors de fluctuations de pression du liquide, et ne serait qu'occasionnellement en contact avec la solution, et la plus grande se consacrerait à définir une longue périodicité, favorable à un glissement effectif important.

Conclusion

Les expériences réalisées au cours de cette thèse portent sur l'étude du glissement d'un liquide simple sur une paroi solide, phénomène caractérisé par la longueur de glissement. Nous avons à cet effet développé une méthode originale de vélocimétrie à une échelle inférieure au micron, qui repose sur les éléments principaux suivants :

- Le **contrôle d'un écoulement** stationnaire dans des canaux de dix microns d'épaisseur est possible grâce au développement du jeune «outil» microfluidique maîtrisé au laboratoire.
- La **résolution axiale** inférieure au micron provient de l'utilisation en microscopie de fluorescence d'un objectif de forte ouverture numérique, associé à un contrôle nanométrique du plan de focalisation grâce à un élément piezo-électrique.
- La **vélocimétrie par images de particules (PIV)**, technique établie de l'hydrodynamique récemment adaptée à une situation miniaturisée, est implémentée pour une mesure résolue selon l'axe perpendiculaire aux images. En particulier, la statistique est utilisée pour réduire l'incertitude, et les effets propres aux traceurs de l'écoulement, inhérents à la PIV, sont minimisés.

Après plus d'un siècle d'accord expérimental avec le postulat de non-glissement de l'hydrodynamique, l'étude de la condition limite liquide—solide a connu ces dernières années un intérêt renouvelé. Si les nombreuses études théoriques, numériques et expérimentales ne sont pas encore arrivées à une description complète des phénomènes en jeu, il ressort néanmoins l'influence du mouillage et de la rugosité : une faible interaction liquide—solide est favorable à une forte longueur de glissement intrinsèque, alors que des corrugations nanométriques diminuent considérablement le phénomène.

Dans le cas particulier de l'écoulement de l'eau sur un substrat lisse – sans échelle de rugosité mésoscopique – hydrophobe, les résultats des différentes équipes sont cependant difficilement compatibles. Les longueurs de glissement mesurées varient de plusieurs ordres de grandeur, de quelques nanomètres à plusieurs microns. La présence éventuelle de structures sub-micrométriques gazeuses à l'interface solide hydrophobe—eau pourrait être à l'origine d'un glissement géant ; leur existence n'est cependant pas démontrée et constitue une problématique active parallèle à la seule détermination du glissement. La fragilité de leur formation avec le détail des conditions expérimentales pourraient expliquer en partie la disparité des mesures de la condition limite sur des substrats similaires.

Nous avons dans ce cadre déterminé la longueur de glissement de l'eau sur différents substrats hydrophiles et hydrophobes lisses, avec une précision de 100 nm, remarquable pour une méthode de mesure «directe». Nos résultats montrent une valeur – toujours inférieure à la centaine de nanomètres – compatible avec une partie des observations expérimentales, et avec les simulations de dynamique moléculaire et les estimations théoriques, sans qu'il soit nécessaire de supposer la présence de nanobulles.

Cependant l'idée d'une lubrification par des structures gazeuses, à l'origine invoquée pour justifier certains résultats expérimentaux sur surface lisse, peut être mise en

perspective avec les nombreux travaux actuels portant sur le mouillage composite de surfaces rugueuses hydrophobes. L'un des états de mouillage de tels substrats présente une interface mixte liquide—gaz, liquide—solide, on force la présence de bulles susceptibles d'induire un glissement important. La modification de la structure de l'écoulement provoquée par une condition limite modulée peut se traduire par un glissement effectif, dont l'amplitude n'est plus uniquement fixée par des effets intrinsèques liés au couple liquide—solide mis en jeu.

Pour préciser les conditions d'obtention d'un glissement macroscopique important, nous réalisons deux séries d'expériences sur des substrats piégeant de l'air à l'interface :

- Des mesures de profils tridimensionnels de vitesse sur des microcanaux texturés en PDMS montrent bien une influence en volume de la condition limite sur l'écoulement, la forme de l'interface jouant un rôle. Le glissement local obtenu est dans la gamme du micron.
- Des surfaces super-hydrophobes dont les textures ont une période petite à la fois devant la taille caractéristique de l'écoulement et devant la cellule de mesure amènent à une mesure du glissement effectif, également de l'ordre du micron.

Les expériences de cette thèse ont montré un glissement intrinsèque liquide—solide qui reste nanométrique sur des systèmes initialement choisis pour leurs caractéristiques «glissantes». D'autre part un comportement riche est observé, en présence de motifs micrométriques qui amplifient le phénomène effectif vers une échelle comparable à leur taille. Ces deux observations incitent à poursuivre le jeu des textures. En particulier dans une optique microfluidique appliquée, où l'on cherche un glissement maximal pour diminuer la perte de charge ou la dispersion hydrodynamique, la géométrie reste à optimiser sous de multiples aspects :

- La taille et la forme des canaux.
 - ▷ Elle doivent permettre un remplissage robuste sans imprégnation et amplifier les conséquences macroscopiques des motifs.
 - ▷ Les recirculations induites par les modulations surfaciques sont un élément nouveau par rapport à un glissement intrinsèque, on peut vouloir les amplifier pour induire un mélange ou les minimiser si l'on cherche à diminuer la dispersion.
- La topologie des motifs à l'origine du glissement.
 - ▷ Le recours à deux échelles de rugosité, la plus grande définissant la période et la plus petite permettant une stabilisation de l'état composite, semble une voie intéressante.
 - ▷ Par ailleurs le caractère connexe ou non de la phase piégée devrait influencer la forme de l'interface liquide—gaz, qui semble jouer un rôle dans nos mesures et n'est pas pris en compte dans les modèles.

Enfin, la méthode de mesure développée est un outil de caractérisation locale d'un écoulement, et son champ d'application ne se limite pas à la seule caractérisation du glissement : elle a par exemple permis la mesure quantitative d'un écoulement électroosmotique, et ainsi une détermination de potentiel zeta dont la connaissance est rarement immédiate. Son application à des études rhéologiques, dont une introduction est proposée dans l'annexe C, se place dans un contexte où la «rhéophysique» ne se contente plus des mesures globales des rhéomètres. La compréhension du comportement de certains fluides complexes, présentant par exemple des transitions induites par le cisaillement, dont l'origine microscopique n'est pas établie, a amené certaines équipes à se tourner vers des mesures *locales* de la structure de l'écoulement ; notre méthode peut sans doute contribuer à cette problématique.

Annexe A

Microfabrication des canaux

La réalisation de microcanaux est ici brièvement décrite. Si les détails de la microfabrication et le cheminement expérimental pour parvenir à un contrôle précis de la stationnarité ne représentent pas la problématique de cette thèse, ils composent cependant l'outil nécessaire de notre étude. La microfluidique a été développée en France depuis quelques années maintenant ; et les éléments techniques rassemblés dans ce paragraphe ont pour but d'explicitier quelques points précis qui ont pu poser problème pour nos expériences.

Les canaux sont fabriqués par photolithographie douce, inspirée des méthodes de la microélectronique et devenues ces dernières années [52, 75] un des outils standards de la microfluidique. Je rappelle les principales étapes d'une réalisation, dont le déroulement est schématisé sur la figure A.1.

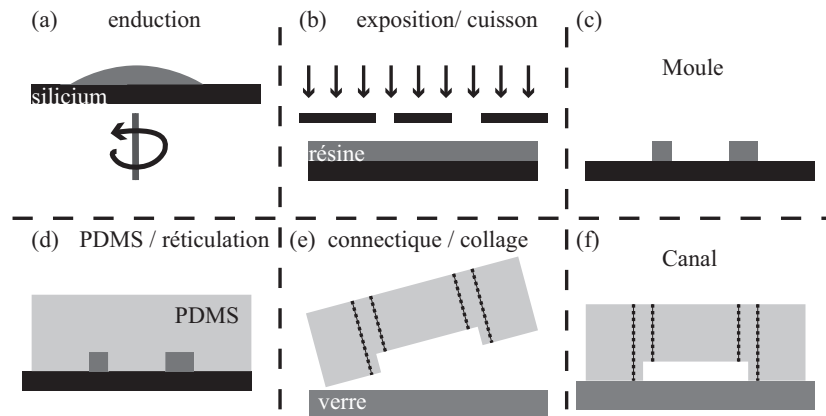


FIG. A.1: Étapes de fabrication d'un microcanal

Conception d'un moule

Le négatif des canaux est réalisé en résine sur un wafer de silicium par photolithographie. Le motif des canaux est dessiné sur un logiciel spécialisé (dont le principal atout est d'offrir un zoom variable de quelques microns carrés à la feuille A4), puis imprimé à haute résolution sur un film transparent, le masque. Pour la majorité des applications requises, une précision de 3600 dpi – *dots per inch*, points par pouce – à l'impression, qui se traduit par des motifs latéraux définis à 15 microns près, est suffisante. L'épaisseur des structures est fixée lors de l'enduction d'une résine photosensible, par la vitesse et la durée de rotation sur une tournette. Pour la résine négative utilisée ici (série SU8 2000,

pour des structures de quelques microns à la centaine de microns) la fabrication d'un microcanal se déroule selon les étapes décrites ci-dessous.

Préparation, enduction et pré cuisson.

La préparation du wafer a principalement pour but d'éliminer les contaminants – poussières et pollution de la surface – et de déshydrater la surface pour permettre une bonne adhésion de la résine. Le substrat est successivement nettoyée par un jet d'acétone, de toluène puis d'éthanol, séché par un flux d'air, puis est placé sur une plaque chauffante à 200°C pendant trente minutes pour déshydratation. On le laisse ensuite au repos quelques minutes pour thermalisation.

La résine est alors déposée par enduction, dont la vitesse et le temps de rotation contrôle l'épaisseur h selon la loi approchée suivante : $h = At^{1/2}/\Omega$, où A est une constante fonction de la température et de la résine.

On place alors le wafer sur deux plaques chauffantes à 65°C et 95°C pour évaporer une partie du solvant.

Exposition UV contrôlée

L'exposition à travers le masque crée sélectivement l'acide fort qui va catalyser la réaction de réticulation des parties exposées de la résine. Le temps d'exposition est dans une bonne approximation proportionnel à l'épaisseur de résine déposée. Une exposition trop faible empêche la bonne tenue des structures sur le silicium (la résine au contact du substrat n'est pas réticulée) ; une dose trop importante dégrade la résolution latérale des motifs par diffraction des UV lors de l'exposition et par diffusion de l'acide fort avant le développement, et induit également des contraintes dans la résine qui peut alors se désolidariser du wafer par la suite.

Cuisson après exposition et développement

C'est le Post Exposure Bake, qui permet la réticulation de la résine exposée : une fois la résine exposée sélectivement, le wafer est placé quelques minutes sur deux plaques chauffantes à 65°C puis 95°C pour la réaction de réticulation qui rendra les parties exposées insolubles au développeur. La succession des deux températures permet d'éviter les contraintes mécaniques après polymérisation.

Après thermalisation, Le substrat est enfin plongé dans un bain de développeur, un bon solvant de la résine non réticulée, qui est éliminée. On a obtenu le négatif des canaux.

Une couche moléculaire d'hexamethyldisilazane, qui limite l'adhésion du PolyDiMethylSiloxane (PDMS) sur le moule, est enfin déposée sur le wafer par enduction ou en plaçant le système dans une enceinte en présence de cet agent de démoulage.

Réplication des canaux

La deuxième partie d'une réalisation par lithographie douce comprend les éléments suivants : réticulation du matériau qui constituera les canaux et fermeture du canal après perçage des trous de connectique.

Le matériau : PolyDiMethylSiloxane ou PDMS

Le polymère, de formule chimique $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}-]$, est mélangé à un agent réticulant dans une proportion de l'ordre de un pour dix. Ce mélange est dégazé (des

bulles se forment lorsque l'on mélange) en le plaçant une trentaine de minutes dans une cloche à vide. L'ensemble est alors coulé sur le substrat puis mis à l'étuve à 80°C quelques heures pour réticulation. La composition exacte de l'ensemble {Polymère ; réticulant} varie légèrement d'un lot à l'autre, ce qui se traduit en particulier par des propriétés de mouillage et électrocinétiques présentant une certaine variabilité. La mobilité des chaînes présentes à l'interface liquide-élastomère a de plus pour conséquence une évolution du matériau au cours du temps. Ces éléments sont la contrepartie de la facilité de fabrication et de réplique d'un système pour un prototypage rapide et peu coûteux. Au sein de la communauté microfluidique, de nombreux groupes travaillent à une stabilisation et une modification contrôlée des caractéristiques du PDMS.¹

Démoulage et trous de connectique

Les trous de connectiques sont réalisés par un poinçon de diamètre très légèrement inférieur à celui des tubes métalliques utilisés pour les écoulements. Il est préférable de réaliser cette étape une fois que l'élastomère a refroidi, pour éviter la contraction des entrées et des structures par la suite. De plus, dans le cas des surfaces hydrophobes du chapitre 4, on évite le passage du système au plasma à oxygène pour ne pas dégrader la couche de silane déposée sur la lamelle. Il faut alors pour obtenir une adhésion raisonnable (résistance à une surpression de l'ordre de 100 mBar) attendre un temps le plus court possible (une minute typiquement) entre le décollage du polymère du wafer et la fermeture du canal.

¹Valessa Barbier a ainsi développé au MMN en collaboration avec M. Tatoulian une méthode de modification de surface par polymérisation plasma, ce qui permet de rendre le PDMS hydrophile de façon plus robuste qu'avec le plasma à oxygène couramment utilisé ; Hellmich *et al.* ont proposé tout récemment un traitement basé sur du Poly(oxyethylene) [63].

Annexe B

Mesure de potentiels Zeta par électroosmose / électrophorèse

Pour le système {colloïdes/solution/parois} utilisé, l'analyse quantitative de l'effet électrocinétique proposé et calculé par E. Lauga [79], discuté dans la partie I, nécessite la connaissance des potentiels Zeta des traceurs, du verre et du PDMS. Ils sont déterminés par les deux mesures suivantes :

- (1) Mobilité électrophorétique des colloïdes par Zetamétrie.
- (2) Profil de vitesse par micro-PIV dans le cas d'un écoulement induit par une différence de potentiel.

La mesure (1) donne la charge surfacique – ou le potentiel Zeta – des particules. On soustrait alors la composante électrophorétique de l'écoulement mesuré en (2), ce qui permet de déduire les potentiels du PDMS et du verre.

Zetamétrie

L'utilisation du Zetamètre du laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire a été possible grâce à Arnaud Bourdette, en thèse à l'ESPCI, que je remercie vivement.

L'instrument repose sur une mesure de mobilité électrophorétique en champ électrique alternatif, dans une géométrie confinée qui permet d'éliminer l'influence du potentiel Zeta des parois de la cellule. Un préréglage permet de choisir le plan de mesure pour que la recirculation, liée aux vitesses électroosmotiques sur les plans inférieur et supérieur, compense l'électroosmose. La vitesse des traceurs est mesurée par effet Doppler par un jeu de Lasers qui interfèrent dans la cellule de mesure. Après étalonnage de l'appareil avec une solution calibrée, on mesure les mobilités des traceurs fluorescents pour des solutions similaires à celles utilisées dans les expériences visant à caractériser le glissement.

Les valeurs expérimentales obtenues sont les suivantes : $\mu_{100} = -5 \pm 0.2 \mu\text{m.s}^{-1}/(\text{V.cm}^{-1})$ et $\mu_{200} = -4.5 \pm 0.1 \mu\text{m.s}^{-1}/(\text{V.cm}^{-1})$ pour les traceurs de 100 nm et 200 nm respectivement. On peut selon l'approximation de couche mince¹ en déduire le potentiel Zeta des particules, selon :

$$u_p = \mu_p E = \frac{\varepsilon \zeta_p}{\eta} E, \quad \implies \quad \zeta_p = \frac{\eta}{\varepsilon} \mu_p. \quad (\text{B.1})$$

¹Le rayon de courbure doit être grand devant la longueur de Debye, ce qui n'est pas vérifié ici, mais le coefficient correctif pour une couche épaisse est de l'ordre de l'unité, et l'on se contente d'un ordre de grandeur.

Les valeurs qui en résultent sont : $\zeta_{100} = -70$ mV et $\zeta_{200} = -64$ mV.

La densité surfacique de charge des traceurs peut aussi être estimée, selon $q_p = \zeta_p \varepsilon \kappa$. Si $\lambda_D = \kappa^{-1} \approx 100$ nm, $q_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-2}$ C.m⁻², soit environ 0.1 charges élémentaires par nanomètre carré.

Profil de vitesse en électrophorèse

La mesure

Pour la mesure (2) évoquée plus haut, l'expérience de mesure de profil de vitesse par μ -PIV a été adaptée au cas d'un écoulement électrocinétique pur, avec un gradient de pression nul. L'entrée et la sortie d'un microcanal, des réservoirs placés à la même hauteur, sont connectées aux bornes positives et négatives d'un générateur haute tension continu. La mesure de vitesse est faite avec le même dispositif {objectif, piezo, caméra} que pour les études de glissement. On vérifie avant d'imposer la tension que le système n'est soumis à aucun gradient de pression en s'assurant que la vitesse globale de la solution est nulle. On impose ensuite une différence de tension constante, de l'ordre de 100 Volts pour un canal de 2 centimètres de long. Le piezo balaye le profil de vitesse obtenu, qui est déterminé par la méthode de μ -PIV décrite dans la première partie.

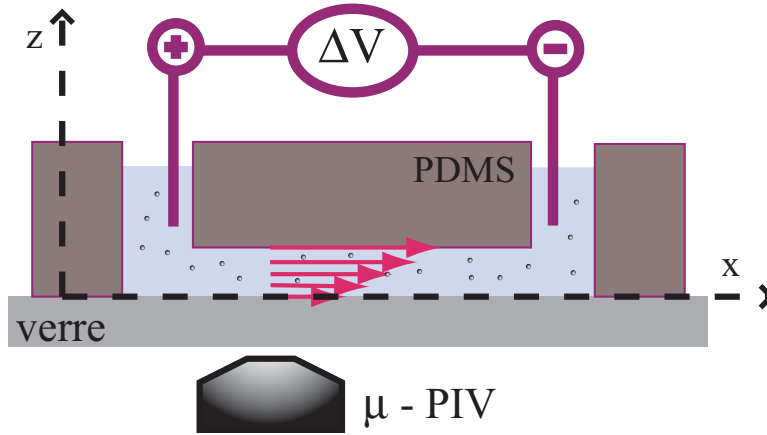


FIG. B.1: Montage de mesure d'écoulement en électroosmose.

Résultats : profil électroosmotique et potentiels zeta des parois

On note ζ_0 et ζ_h les potentiels zeta des parois situées en $z = 0$ (le verre) et $z = h$ (le PDMS). La résolution des équations de Stokes en l'absence de gradient de pression peut se traduire par une vitesse de glissement électroosmotique, si l'on se place à une échelle de résolution de l'écoulement grande devant la longueur de Debye². C'est l'approximation de couche mince, ou TDL pour *Thin Debye Layer*. On a donc pour le champ de vitesse du solvant $v_s(z)$ l'équation suivante :³

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = 0, \quad v_s(z = 0) = -\frac{\varepsilon \zeta_0}{\eta} E_{||}, \quad \text{et} \quad v_s(z = h) = -\frac{\varepsilon \zeta_h}{\eta} E_{||}. \quad (\text{B.2})$$

²Rappelons que le profil de vitesse est exponentiel au sein de la couche diffuse, et s'écrit $\mathbf{u} = -(\varepsilon \zeta_w / \eta) \mathbf{E}_{||} (1 - e^{-\kappa z})$ comme explicité au chapitre 3.

³Puisque la solution est neutre hors de la couche de Debye la force volumique liée au champ électrique est nulle en volume, même si elle est à l'origine de l'écoulement.

Comme la solution est neutre en volume, le champ électrique y est uniforme, et vaut $E_{||} = E_x = -\frac{\Delta V}{L}$, avec L la longueur du canal aux bornes duquel on impose la différence de potentiel ΔV . On obtient alors un profil linéaire pour le solvant :

$$v_s(z) = \frac{\varepsilon \Delta V}{\eta L} \left[\zeta_0 + \frac{z}{h} (\zeta_h - \zeta_0) \right]. \quad (\text{B.3})$$

Pour obtenir la vitesse des particules, on rajoute la composante électrophorétique $v_{ep} = \frac{\varepsilon \zeta_p}{\eta} E_{||}$, constante dans le volume puisque le champ y est uniforme. On mesure finalement la vitesse des traceurs :

$$v_p(z) = \frac{\varepsilon \Delta V}{\eta L} \left[\zeta_0 + \frac{z}{h} (\zeta_h - \zeta_0) - \zeta_p \right]. \quad (\text{B.4})$$

Ainsi, connaissant ζ_p grâce à la mesure (1), on peut à la lumière des mesures de $v_p(z)$ à différence de potentiel ΔV connue en déduire les potentiels respectifs du verre et du PDMS, $\zeta_0 = \zeta_v$ et $\zeta_h = \zeta_{\text{PDMS}}$.

Les mesures sont effectuées pour différentes tensions, on vérifie ainsi la linéarité. La figure B.2 est un exemple de profil obtenu pour une différence de potentiel de 800 Volts appliquée aux bornes d'un canal de 2 cm.

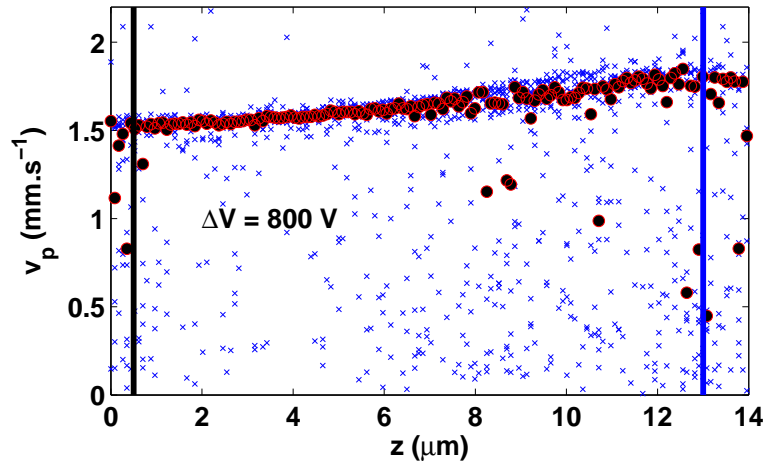


FIG. B.2: Profil de vitesse obtenus en électroosmose. La vitesse mesurée est celle des particules, comprenant une composante électrophorétique que l'on soustrait grâce aux mesures de leur potentiel Zeta réalisées par ailleurs. Les croix sont les mesures de vitesses brutes, et les ronds noirs et rouges sont les moyennes pour chaque position du piezo. Les traits verticaux symbolisent les positions respectives du verre (en $z = 0.5$ μm, ligne noire à gauche) et du PDMS (en $z = 13$ μm, ligne bleue à droite)

Les résultats pour une tension variant de 80 à 800 Volts sont résumés sur la figure B.3.

On constate une dispersion notable des résultats, que l'on peut sans doute attribuer à une évolution au cours du temps de la charge de surface des parois ou des traceurs (24 heures pendant lesquelles les surfaces sont immergées séparent certaines des mesures présentées ici ensemble). Comme le but est principalement d'obtenir un ordre de grandeur des potentiels zeta, nous n'avons pas approfondi cette problématique. Il est cependant connu que les propriétés physico-chimiques du PDMS évoluent lorsqu'il est placé au contact de l'eau, ses propriétés de mouillage dépendent par exemple de la concentration en eau dissoute au sein de la matrice réticulée.

L'écoulement se fait dans tout le canal vers les potentiels décroissants. Or, les traceurs portent une charge négative et leur électrophorèse se fait donc vers le potentiel

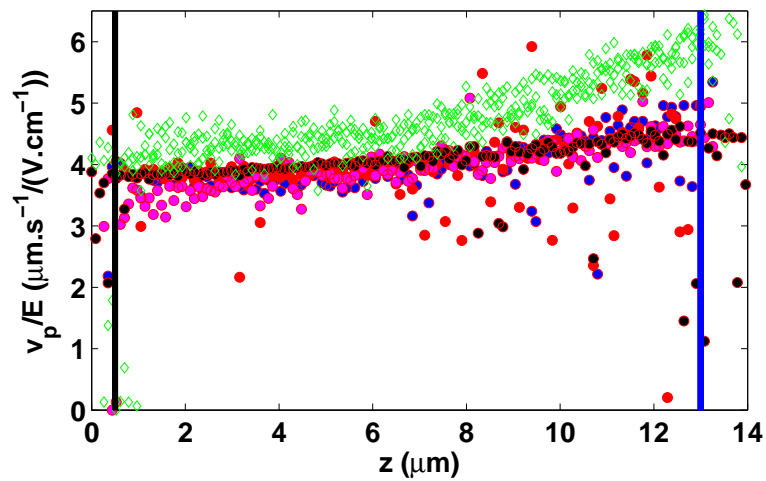


FIG. B.3: Bilan des profils de vitesse obtenus en électrosmose. Les vitesses sont normalisées par le champ électrique. Les trois courbes vertes (diamants ouverts) ont été réalisées après 24 heures d'immersion.

positif. On peut en déduire que les potentiels Zeta des parois sont tous deux négatifs et de valeur absolue supérieure à celle des marqueurs, puisque l'écoulement électrosmotique qu'elles induisent est supérieur à l'électrophorèse. De façon plus quantitative, les valeurs moyennes des potentiels Zeta du verre et du PDMS sont respectivement :

$$\zeta_v = 90 \pm 10 \text{ mV}, \quad \text{et} \quad \zeta_{\text{PDMS}} = 110 \pm 10 \text{ mV}. \quad (\text{B.5})$$

Ces valeurs de potentiels sont utilisés au chapitre 3 pour quantifier l'effet de glissement apparent dû à l'électrophorèse des marqueurs dans le potentiel d'écoulement.

Annexe C

Application à une étude rhéologique : profil de vitesse d'un fluide non Newtonien

La méthode de vélocimétrie mise en place peut être appliquée à des études rhéologiques. Cette thématique est développée par Guillaume Degré, en thèse au MMN [46], qui étudie par exemple le comportement de micelles géantes semi-diluées. Ces solutions peuvent présenter des transitions de phase induites par le cisaillement¹, et la connaissance globale de la relation cisaillement–contrainte ($\sigma(\dot{\gamma})$ ou $\eta(\dot{\gamma})$), seule quantité directement accessible par un rhéomètre n'est plus alors une caractérisation suffisante. On a en mesurant le profil de vitesse complet une image locale de la structure de l'écoulement, dont on peut déduire une loi de rhéologie macroscopique.

On illustre ici simplement la mesure de profils de vitesse sur une solution de PolyOxyEthylène (POE) en régime semi-dilué, un fluide rhéofluidifiant «simple», ce qui permet de remonter à la courbe d'écoulement sans utiliser de rhéomètre.

Profil de vitesse

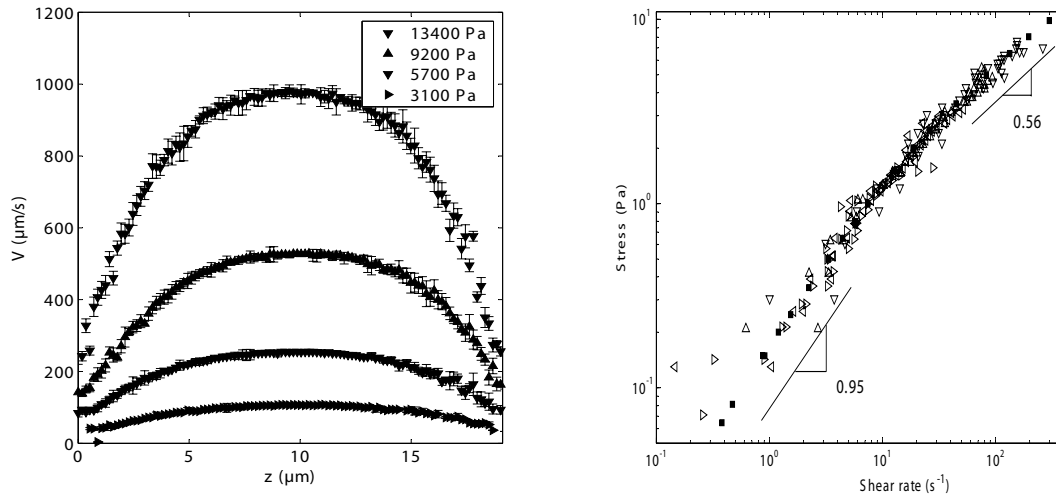
Les mesures² sont réalisées avec une solution aqueuse de POE³ à la concentration massique $w_m = 7.5 \text{ g.L}^{-1}$, et les polymères ont une masse molaire moyenne de $5.6 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, soit $N \approx 10^5$ monomères pour chaque chaîne. Dans ces conditions, la solution se trouve dans le régime semi-dilué, légèrement au dessus de la concentration C^* d'enchevêtrement, les chaînes de polymères se recouvrent. Les marqueurs fluorescents de 200 nm de diamètre sont à une fraction volumique de l'ordre de 10^{-4} et ont un rôle négligeable sur la rhéologie. Le comportement sous cisaillement de ce type de système est bien compris, la solution est rhéofluidifiante du fait d'un désenchevêtrement induit par le cisaillement. Deux caractéristiques des profils de vitesse présentés sur la courbe C.1(a) traduisent ces propriétés :

- l'aplatissement par rapport à une parabole : les parties les plus cisillées, près des murs, sont moins visqueuses.
- L'augmentation non-linéaire de la vitesse au centre avec la différence de pression appliquée.

¹Ce comportement est encore très étudié, son origine microscopique n'est pas complètement comprise, et des lois phénoménologiques amènent à des comportements complexes [29, 131] (plateau de contrainte et bandes de cisaillement).

²Les courbes présentées ici ont été obtenues par Guillaume Degré.

³De formule chimique $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_N-$.



(a) Profils de vitesse obtenus par Guillaume Degré pour la même solution de POE. La rhéofluidification se manifeste par le caractère non-parabolique, et la dépendance non-linéaire de la vitesse avec la différence de pression appliquée.

(b) Courbe d'écoulement contrainte/cisaillement déduite des mesures de la figure C.1(a). On constate un bon accord avec la rhéologie macroscopique (carrés pleins, mesures au rhéomètre).

FIG. C.1: Velocimétrie appliquée à des mesures de rhéologie.

Lien avec la rhéologie macroscopique

Chacune des courbes précédentes explore les cisaillements compris entre 0 (là où le profil est plat, vers le centre du canal) et sa valeur à la paroi. Pour l'écoulement unidimensionnel imposé par la géométrie, on peut remonter à la courbe d'écoulement sans connaître l'allure de la loi de rhéologie *a priori*. En effet la contrainte est donnée par $\partial_z \sigma = -\nabla P$ (∇P est le gradient de pression, imposé); elle s'annule là où le profil est plat, en z_0 . On obtient $\sigma(\dot{\gamma})$ en traçant $-\nabla P \cdot (z - z_0)$ en fonction de dv_x/dz , cette dernière grandeur étant obtenue par un lissage des points expérimentaux.

L'application de cette procédure aux profils de la figure C.1(a) amène à la courbe d'écoulement présentée sur la figure C.1(b). Les courbes se superposent selon la même loi rhéologique. En particulier le cisaillement au delà duquel la solution devient rhéofluidifiante est de l'ordre de 10 s^{-1} ; et les pentes, qui traduisent l'importance de la rhéofluidication (exposant dans la loi viscosité—cisaillement) coïncident pour un cisaillement supérieur. L'accord avec des mesures (symboles carrés noirs sur la figure) réalisées en utilisant un rhéomètre classique valident l'utilisation de la méthode pour remonter de façon quantitative aux paramètres rhéologiques.

Vers une caractérisation du glissement

Un autre point intéressant du système est l'accès local à la vitesse du fluide, on peut en particulier mesurer l'éventuel glissement de la solution sur chacune des deux parois (du verre et du PDMS), alors qu'il peut provoquer une erreur dans les données obtenues par un rhéomètre. Si le glissement a été bien étudié pour les fondus de polymère [24, 84, 124, 176], un nombre moins important de travaux ont été menés pour des solutions semi-diluées [67, 154].

On retrouve l'idée (suggérée ici par A. Ajdari) d'une lubrification par une couche de viscosité réduite. Une déplétion du polymère (sur une paroi hydrophile pour un polymère

assez hydrophobe par exemple) se traduit par une viscosité plus faible sur une taille de l'ordre de la maille ξ . Le rapport des viscosités de la solution de concentration c_0 à celle du solvant peut être très grand ; et induit potentiellement un glissement apparent important, que l'on peut estimer selon :

$$b_{app} \propto \xi \frac{\eta(c_0)}{\eta_0}. \quad (C.1)$$

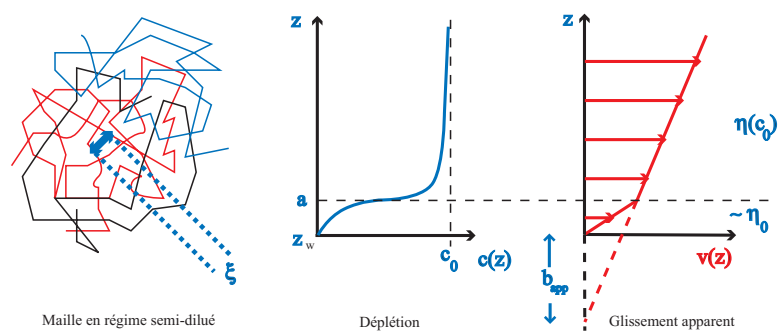


FIG. C.2: Glissement apparent $b_{app} \sim a\eta(c_0)/\eta_0$ dû à la déplétion d'un polymère sur une échelle a de l'ordre de la maille ξ .

Le travail de Guillaume Degré, en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit, devrait permettre de quantifier expérimentalement ces estimations.

Annexe D

Lois de glissement pour l'Helium et l'Azote

Second-order slip laws in microchannels for helium and nitrogen

Jean Maurer, Patrick Tabeling, Pierre Joseph, and Herve Willaime

Laboratoire de Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris, France
and Microfluidics, MEMS, Nanostructures, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

(Received 18 October 2002; accepted 12 June 2003; published 1 August 2003)

We perform gas flow experiments in a shallow microchannel, $1.14 \pm 0.02 \mu\text{m}$ deep, $200 \mu\text{m}$ wide, etched in glass and covered by an atomically flat silicon wafer. The dimensions of the channel are accurately measured by using profilometry, optical microscopy and interferometric optical microscopy. Flow-rate and pressure drop measurements are performed for helium and nitrogen, in a range of averaged Knudsen numbers extending up to 0.8 for helium and 0.6 for nitrogen. This represents an extension, by a factor of 3 or so, of previous studies. We emphasize the importance of the averaged Knudsen number which is identified as the basic control parameter of the problem. From the measurements, we estimate the accommodation factor for helium to be equal to 0.91 ± 0.03 and that for nitrogen equal to 0.87 ± 0.06 . We provide estimates for second-order effects, and compare them with theoretical expectations. We estimate the upper limit of the slip flow regime, in terms of the averaged Knudsen number, to be 0.3 ± 0.1 , for the two gases. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1599355]

I. INTRODUCTION

The possibility that ordinary gases slip against solid walls has been proposed long ago by Maxwell.¹ By assuming that a fraction σ of the gas molecules reflect diffusively against the walls (the rest undergoing specular reflection), Maxwell obtained the following expression for the boundary conditions:

$$u = \frac{2 - \sigma}{\sigma} \lambda \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (1)$$

in which u is the velocity at the walls, z the coordinate normal to the wall, and λ is the mean free path for the gas. This condition expresses that, in the average, the ultimate gas layers slip against the walls, a situation conceptually different from the one assumed in ordinary hydrodynamics. The statistical premises of Maxwell's theory are supported by a series of experiments carried out in ultravacuum, using molecular beam spectroscopy.² Values of accommodation factors, have been obtained, under these conditions, and they are currently available in the specialized literature. Typical values of σ , for a number of solid-gas interfaces (such as nitrogen-glass), range between 0.85 and 1,² indicating that, in such cases, most of the molecules undergo diffusive reflection against the walls. Formally, the structure of the Maxwell boundary conditions can be obtained by developing the Boltzmann equations into an infinite series of increasing power of the Knudsen number. At first order, one gets the Navier-Stokes equations, associated to the Maxwell boundary conditions written above. This framework defines the slip flow regime. Its range of existence is not ascertained at the moment. Expressed in terms of the Knudsen number (which is the ratio between the mean free path and a characteristic dimension of the system), and depending on the authors, the range seems to extend up to 0.2–0.6, for channel flows.^{2,10} At second order, the flow is—in general—no more governed

by Navier-Stokes equations, and the boundary conditions must be supplemented by another term, involving the second normal derivative of the velocity.³ This expression is called of second order; there is agreement on the structure of the boundary conditions at this order, but models differ about the precise values of the coefficients.^{3–5} With second-order terms taken into account, and the loss of Navier-Stokes equations, we enter a new regime called “transition regime.”⁶

What is the available experimental evidence, at the moment, concerning the form of the boundary conditions, for channel flows, and the domain of existence of the slip flow regime? Since the first experiments of Knudsen,⁷ several groups have studied gas flows in small channels (this work has been reviewed in Refs. 3, 8, and 9). As a whole, these experiments provided evidence for a slip effect, but, at the moment, the situation does not easily lend itself to sharp conclusions concerning the precise form of the boundary conditions. For long, the experiments have been made in capillaries, or through small orifices, focusing on pressure drop and flow-rate measurements. These experiments played a historical role for the development of the subject. In particular, they convincingly showed the existence of slip effects, providing support to Maxwell approach. Nonetheless, such experiments suffered from a poor definition of the channel geometry, and thereby, the experimental uncertainty on the measurements was substantially large. As a consequence, they hardly conveyed firm conclusions about the precise form of the boundary conditions. As soon as silicon based technologies became accessible, investigators used state of the art microfabricated channels to reconsider the problem, taking advantage of the improved control of the channel geometry.^{8,9} Further to the pioneering work of Pfahler *et al.*,¹¹ one finds a number of experiments performed in the recent years, using silicon technology. These experiments, however, have not yet produced a consensus about the form

of the boundary conditions. For the sole range of Knudsen numbers lying between 0 and 0.3, with essentially the same material and the same gases, estimates of the ratio $(2-\sigma)/\sigma$ vary by a factor of 2 typically, and opposite views are currently given concerning the importance of tangential accommodation and second-order effects.¹²⁻¹⁴ This puzzling situation seems to be due to several factors: First, the slip phenomenon may crucially depend on the physico-chemical characteristics of the wall surfaces, which may slightly or substantially differ from an experiment to the other. In this respect, it is not certain that the characteristics which are given in the literature are sufficient to fully characterize the experimental conditions, in all cases. Second, in general, several independent parameters are required to describe the phenomenon, which, in practice, may raise difficulties to confront the experiments. Third, provided there exists a general picture in this problem, limitations in measurement accuracy tend to blur the possible conclusions one may draw out from an experiment. One substantial source of uncertainty is the determination of the depth of the channel, an issue currently emphasized in the literature. Others are leakage and measurement accuracy, a critical issue when small Knudsen number (and then small deviations from no-slip hydrodynamics) are considered. As a consequence, for the time being, as mentioned above, there are controversies concerning the value of the accommodation factor,¹² and the importance of higher order effects,¹³ in the range of (averaged) Knudsen numbers investigators have addressed, i.e., between 0 and 0.3.

Despite the relative abundance of experimental results, and the considerable computational resources that are now available, information coming from direct numerical simulations, relevant to the problem of gas flows through rectangular microchannels, is, at the moment, rather limited. A few numerical studies, using DSMC (direct simulation Monte Carlo) have simulated gas flows through long microchannels, for several values of the Knudsen number, spanning the slip and transition regimes.^{3,15,16} These simulations showed that, as the outlet Knudsen number increases, velocity profiles increasingly deviate from parabolic shapes (Ref. 16). In the low Reynolds number context, this effect is a direct signature of nonapplicability of Stokes equations. The DSMC have also been used to test models in the transition regime (Ref. 3). Nonetheless, the amount of available data coming from DSMC is still scarce, and does not allow yet to perform a detailed comparison with experiment. There also exists a number of models, aimed to simplify Boltzmann equations; they are summarized in Ref. 17.

The objective of the present work is to convey additional experimental information on the subject, in an attempt to strengthen experimental input, and eventually elaborate a consistent picture of the problem, for a particular, generic geometry, we believe worth being investigated in depth. In the present paper, we first identify a parameter—the average Knudsen number—which can be used to plot data in universal diagrams, useful to make comparisons between different studies. We present new sets of accurate measurements, obtained in conditions where the channel is well characterized; the data are obtained for a well-resolved range of Knudsen

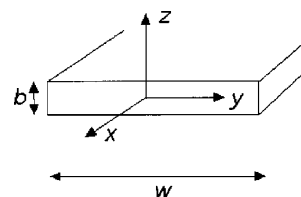


FIG. 1. Channel geometry, with the system of coordinates. Throughout the paper, we assume the channel is shallow, i.e., its depth b is much smaller than its width w , so that, except close to the sides, the fluid essentially sees two infinite parallel planes, separated by b .

numbers lying between 0.05 and 0.8, i.e., larger by a factor of slightly less than 3, compared to previous studies, performed with a comparable level of accuracy. In the present work, we bring a number of new experimental estimates, for the accommodation factor and the second-order effects, and we infer a boundary of the slip flow regime, defined as the upper limit in the averaged Knudsen number within which Maxwell conditions accurately hold.

II. FLUID MECHANICAL BACKGROUND: THE IMPORTANCE OF THE AVERAGED KNUDSEN NUMBER

A. First-order boundary conditions

Before describing the experimental findings, it is worth justifying the parameters we select to plot the data. We thus review some fluid mechanical results, which are not currently presented in the literature, at least in a directly available form. We consider here pressure-driven gas flows between two infinite parallel plates, distant of b . We consider here the “slip flow regime,” for which we assume the following condition holds at the walls:

$$u = \pm A_1 \lambda \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (2)$$

where the expression for A_1 is

$$A_1 = \frac{2-\sigma}{\sigma}. \quad (3)$$

In the slip flow regime, and for a channel of rectangular cross section, one may introduce a Reynolds number, defined by

$$\text{Re} = Q_m / w \mu, \quad (4)$$

where Q_m is the mass flow-rate, w the channel width, and μ is the dynamic viscosity. For the experiments reported in the present paper, the Reynolds is small (i.e., 10^{-3}). We thus may apply the Stokes approximation, which leads to

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) = 0, \quad (5)$$

where x and z are defined on Fig. 1.

The Stokes equations can be further integrated, under the following hypotheses:

- (i) the geometry is extended in the flow direction (so that the Laplacian operator reduces to the operator $\partial^2/\partial z^2$, in a way similar to lubrication theory);
- (ii) dynamic viscosity μ does not depend on pressure;
- (iii) the gas is perfect, i.e., that it satisfies the following relation:

$$p = \rho RT, \quad (6)$$

where ρ is the density, R the universal gas constant, and T the absolute temperature.

The result of the integration of Eq. (5), made at location x , leads to

$$Q_m = \rho q(x) = \rho \frac{Gb^3w}{12\mu} (1 + 6A_1Kn(x)), \quad (7)$$

in which $q(x)$ is the volumetric flow-rate at location x , $G = -dp/dx$ is the local pressure gradient, and $Kn(x)$ is the local Knudsen number, defined by the relation

$$Kn(x) = \frac{\lambda(x)}{b}, \quad (8)$$

in which $\lambda(x)$ is the local mean free path, defined by

$$\lambda(x) = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi p(x)a^2}, \quad (9)$$

where a is the molecular diameter, and k the Boltzmann constant. It is useful to introduce here the mean Knudsen number, i.e., the one calculated at the average pressure P_m , defined by

$$P_m = \frac{1}{2}(P_I + P_O), \quad (10)$$

where $P_I = p(0)$ and $P_O = p(L)$ are the pressures at $x=0$ and $x=L$, respectively. Thus, the local Knudsen number may be written as

$$Kn(x) = Kn \frac{P_m}{p(x)}, \quad (11)$$

where Kn is the mean Knudsen number, i.e., the one defined at pressure P_m . By using the previous relations, one obtains

$$(1 + 6A_1Kn(x)) \frac{\partial(p^2)}{\partial x} = - \frac{24\mu Q_m RT}{wb^3}, \quad (12)$$

which can be integrated exactly, and further transformed to give

$$Q_m = \frac{\Delta P P_m w b^3}{12\mu RT L} (1 + 6A_1Kn). \quad (13)$$

Another way to express the above result is to introduce a dimensionless number

$$S = \frac{12Q_v \mu P_O L}{\Delta P P_m w b^3}, \quad (14)$$

in which Q_v is the volumetric flow-rate at the outlet of the microchannel. According to the present analysis, this dimensionless number should satisfy the following relation:

$$S = 1 + 6A_1Kn. \quad (15)$$

One, therefore, has a way to check the form of the boundary conditions quite directly, by plotting S as a function of Kn , defined as the Knudsen number evaluated at the average pressure in the channel. Would a linear relationship be observed, one may conclude that Formula (1) is consistent with the experiment. If this happens, the measurement of the slope provides a determination of factor A_1 , and therefore, an estimate of the accommodation factor σ . Would the factor S be a nonlinear function of the mean Knudsen number, then, boundary condition (1) does not hold, and other expressions must be sought.

B. The case of second-order boundary conditions

The case of second-order boundary conditions is discussed in detail in Ref. 4. At second order in the expansion in series of increasing powers of Kn , Navier–Stokes equations no more apply, and one must solve the Burnett equations to determine the flow. This is a difficult task, and, we will use instead—as is often done—the Stokes equations to calculate the flow. There is no strong justification for this approach, although some arguments have been offered to support it.⁴ Operationally, taking Stokes equations makes the analytical problem solvable, and leads to define effective coefficients, helpful for comparing experiments, theories and models with each other. We thus assume Eq. (5) holds in the bulk, and consider the following boundary conditions:

$$u = \pm A_1 \lambda \frac{\partial u}{\partial z} - A_2 \lambda^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad (16)$$

in which A_2 is another dimensionless constant. By solving Eq. (5), with boundary conditions (16), and integrating, one obtains the following relation for S :

$$S = 1 + 6A_1Kn + 12A_2Kn^2 \frac{P_m Ln(\Pi)}{\Delta P}, \quad (17)$$

in which Π is given by

$$\Pi = \frac{P_I}{P_O}. \quad (18)$$

This expression is qualitatively different from relation (15), in the sense that it does not depend on Kn only. We thus have a quantity S which depends on several parameters, and this generates practical difficulties when two experiments are to be confronted. We emphasize here that this difficulty can be circumvented by noting that in all cases, the ratio $\Delta P/2P_m$ is smaller than one, and, therefore, a development of relation (17) into series of increasing powers of this quantity may be proposed. One eventually gets, to leading order

$$S \approx 1 + 6A_1Kn + 12A_2Kn^2, \quad (19)$$

which is now a function of the averaged Knudsen number Kn only, emphasizing the role of this parameter as a control parameter of the system. It is thus appropriate, in a given experiment, to plot quantities such as S as a function of the averaged Knudsen number Kn , in an attempt to establish universal plots. It is always possible to check that Formulas

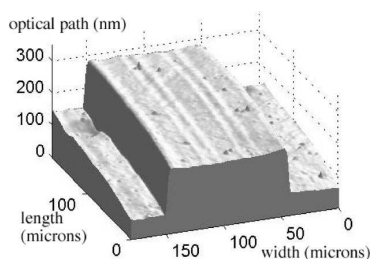


FIG. 2. Image of the channel, obtained by using microscopic interferometry. The units on the vertical axis are nm, and those on the horizontal axes are micrometers. Here, only a fraction of the total length of the channel is shown. To obtain the actual averaged channel depth, one must take into account that such a diagram represents the phase of the reflected light, multiplied by a representative wavelength.

(17) and (19) are indistinguishable in a given experiment. In our case, we made this check and found this property effectively holds.

III. CHARACTERIZATION OF THE CHANNEL

The experiment consists in driving gases through a shallow microchannel, microfabricated by standard techniques, in the clean room facilities of ESIEE. The channel is etched in glass, and is covered by a silicon wafer, using anodic bonding. The channel is characterized by profilometry, optical microscopy and microscope interferometry. The access to the channel is provided by two holes, etched in the silicon wafer by DRIE. Stainless steel tubes, 0.52 mm in inner diameter, are glued to the silicon wafer to provide connections with the outside world. Several attempts to avoid using glue provided complications rather than reliable improvements.

In the series of experiments we report, we focus on a particular channel, 1.14 μm deep, 200 μm wide, we could characterize in detail.

A first measurement of the channel depth is made using a profilometer, prior to anodic bonding. From these measurements, a first estimate of the channel depth could be ob-

tained. Also, the roughness of the glass walls and the homogeneity of the channel depth could be estimated to 20 nm.

The second characterization we used is based on interferometric microscopy. This method, possible to implement with mixed silicon glass surfaces (at the expense of exposing two distinct materials to the working fluid), offers the advantage that the channel is analyzed *after being covered by the silicon wafer*. At variance with electronic microscopy, it is a nondestructive method. Moreover, it does not require any calibration. We used an interferometric microscope built at ESPCI, in Laboratoire d'Optique Physique, by Boccar's group. An image produced of a portion of the type of microchannel used in the experiment, obtained by such a microscope, is shown in Fig. 2. One sees the field of optical path measured by the interferometric microscope, in a region encompassing the width of the channel (but not its entire length). From this image, one can estimate the wall roughness (essentially that of glass) and the channel depth, a quantity which must be accurately measured (i.e., within 20 nm) in the present case. From these measurements, we get the following estimates:

$$b = 1.14 \pm 0.02 \mu\text{m},$$

and the roughness is estimated to be 20 nm, consistent with the profilometer measurements. We thus have a precision of 2% for the depth. Most of the channels we used in the experiment are 1 cm long, and their width, measured by videomicroscopy, are estimated to be 200 μm (they are thus twice wider than that of Fig. 2). On both quantities, we have 1% accuracy. We thus have a shallow channel, for which the infinite parallel plane assumption considered in the previous section is expected to apply, within an accuracy roughly equal to twice the aspect ratio, i.e., on the order of 1%.

IV. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENT

The gas circuitry we used, for most of the data we report, is schematically shown on Fig. 3. The microchannel is enclosed in a chamber, filled with the working gas, at a prescribed pressure, which is the outlet pressure of the system,

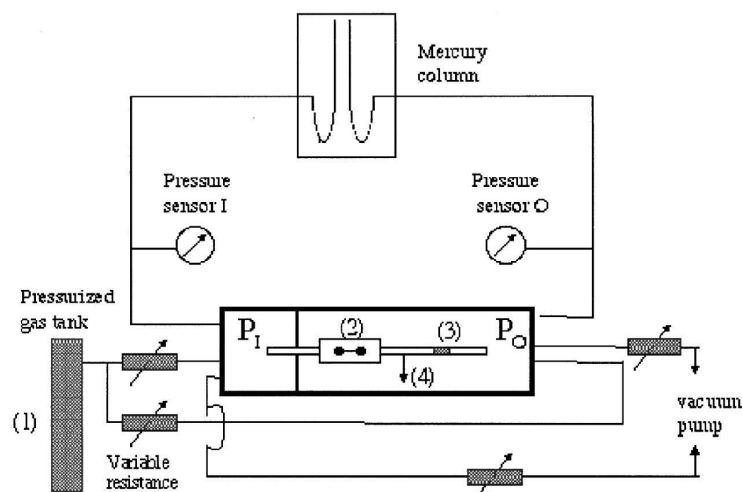


FIG. 3. Sketch of the experiment: (1) bottle of nitrogen or helium gas; (2) microchannel, etched in glass and covered by silicon; (3) tube used for the flow-rate measurements, with the oil blob inside; (4) towards the reinitialization system.

i.e., P_O . To impose the pressure in the chamber, we use a system, composed of the gas pressurized tank, a needle valve, placed between the chamber and the tank, the chamber itself, and a vacuum pump. These pieces are placed in series. The pressure P_O is finely tuned (within a few tens of millibars) by adjusting the needle valve. The entrance of the microchannel is connected to a second chamber, maintained at pressure P_I . This pressure is controlled by a system similar to the one used for the outlet pressure. Gas thus flows from the reservoir at pressure P_I , to the reservoir at pressure P_O through the microchannel.

We have tested a number of fluidic connections, using standard commercial equipment designed for microfluidics, and homemade systems. We came to the conclusion that the most reliable way to prevent leaks is to use homemade connections, and as much as possible, suppress any valve or T junction in the system, in the part where flow measurements are made. Evidence for the absence of leak in the downstream part is provided by a number of tests, made with helium. The test consisted in determining the lowest flow-rate we were able to measure in conditions where the inlet and outlet pressures are almost equilibrated. From these tests, we could conclude that the leaks, in the downstream section, are below 0.1 nl/min. Note that the system we devised has the advantage of minimizing leaks, in the crucial part of the system, i.e., between the microchannel outlet and the flowmeter. Minimization is ensured by the fact that there is no pressure difference between the downstream region and the chamber.

The flow-rate is measured by determining the speed of a small volume of pump oil (with low saturation vapor), in a calibrated capillary tube, at the outlet of the microchannel. We checked in all cases that the translation of the fluid volume is proportional to time, thus defining a well defined translational speed. The glass tube diameter is accurately measured (by using a weight method), and the system is calibrated independently using a syringe pump Harvard.

In the inlet part, pressure is measured by several ways. We mostly used a piezo-resistive sensor; this sensor is mounted in parallel with a mercury column, which provides a reference measurement system, free of any electrostatic perturbation, improving the reliability of the information gained from the piezo resistive sensor. The measurement system for the outlet pressure is similar to that of the inlet part. Additionally to the circuitry shown on Fig. 3 we have bypass systems equalizing pressures, useful to activate in order to perform various tests. We also have a system, in the outlet chamber, placed in derivation between the microchannel outlet and the flowmeter, we use to reinitialize the position of the oil blob, within the calibrated glass tube. The reinitializing system is itself composed of a microchannel (so as to have a large hydraulic resistance), of dimensions $2\ \mu\text{m}\times 200\ \mu\text{m}\times 20\ \text{mm}$, which can be connected either to the outlet chamber at pressure P_O , or to a vacuum pump. When it is connected to a vacuum pump, the meniscus can be returned to its initial position; afterwards, the reinitialization circuit can be switched to pressure P_O , and a new measurement can be performed.

Temperature is not imposed, but controlled. Since the

TABLE I. List of parameters characterizing the experimental conditions.

Gas	Quantity	Min.	Max.
Helium	Inlet pressure (bar)	0.26	5
	Outlet pressure (bar)	0.12	1
	Re	0.002	0.07
	Π	0.18	1.33
	Kn_o	0.17	1.46
	Kn (averaged)	0.06	0.8
Nitrogen	Inlet pressure (bar)	0.14	3.5
	Outlet pressure (bar)	0.048	1
	Re	0.001	0.05
	Π	0.14	1.52
	Kn_o	0.054	1.1
	Kn (averaged)	0.002	0.59

measurements are performed in a narrow range of temperatures (comprised between 20 and 24 °C), and the evolution of the various coefficients with the temperature is weak, we take 20 °C as the temperature of reference for all the quantities we use in the analysis of the measurements. In particular, we used the following values for the mean free paths of helium and nitrogen, under normal conditions: 62.5 and 177 nm, respectively.³ Let us note that in the literature, the helium mean free path is frequently overestimated—by 10% or so (Ref. 14). This may indeed lead to confusion when comparisons between several experiments are made.

As a whole, we estimate the accuracy on the pressure and the flow-rate measurement on the order of 2%.

V. EXPERIMENTAL RESULTS

Table I summarizes the experimental conditions we achieved, for helium and nitrogen.

The table shows that we explore ranges of averaged Knudsen number extending from 0.02 to 0.8; this extends previous studies, carried out with a comparable level of accuracy, by a factor of 3. In fact, we investigate a range of Knudsen numbers, generally considered to belong both to the slip flow and the transition regimes. Another remark is that, throughout this range, the Reynolds number is low, which is consistent with some of the assumptions made in the theoretical analysis of the paper.

Before working with dimensionless quantities, it is instructive to present bare results on Fig. 4, showing the mass-flow rate against the composite pressure drop $P_m\Delta P$, for helium. This plot can be compared to Tison's plot,¹⁰ used to delineate the boundaries between slip flow and transition regime. An intriguing phenomenon is observed: The scatter in the experimental data is well above estimates of error bars. One typically has 10% scatter (i.e., $\pm 5\%$), for extremely close experimental conditions, whereas estimates for experimental error bars are on the order of $\pm 2\%$. We do not have an explanation for this abnormally large scatter, for an experiment for which every stage of the experimental conditions and measurements seem under control. One may perhaps invoke random adsorption processes of impurities to suggest putative explanations.

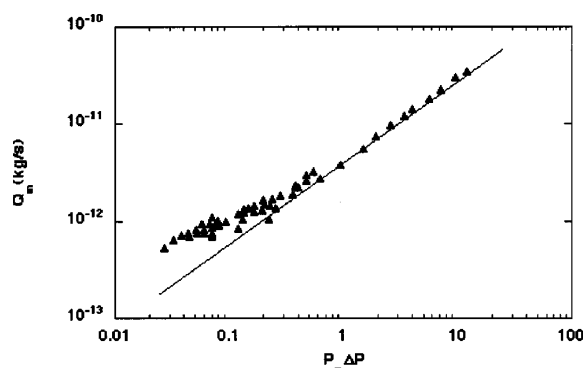


FIG. 4. Plot of the mass flow-rate as a function of the composite pressure drop $P_m \Delta P$, for helium. The full line is drawn to “guide the eyes;” it represents the evolution we expect at low Knudsen numbers.

Let us come now to the analysis of the measurements: According to relation (13), if there were no slip effect, the mass flowrate would be proportional to $P_m \Delta P$ (see the full line on Fig. 4). This is effectively the case, at the largest values of this parameter. However, as $P_m \Delta P$ is decreased, experimental data tend to lie above such a hydrodynamic line—by a factor of 5 or so in the lowest part, corresponding to the highest Knudsen numbers. We thus are in a comfortable position to analyze slip effects, which manifest as deviations from ordinary hydrodynamics. Note also that the data do not clearly show a well defined relation between the mass flow-rate and the quantity $P_m \Delta P$, in the lowest part of the graph. This suggests we have to plot the data differently, if one wishes to identify a single control parameter.

Let us use now the dimensionless quantities introduced earlier, and write again Eq. (14), which defines the slip factor S

$$S = \frac{12Q_v \mu P_O L}{\Delta P P_m w b^3}, \quad (20)$$

where μ , w , b , and L are known parameters, Q_v (the volumetric flow-rate holding at the outlet of the microchannel), P_O , ΔP , and P_m are measured. It follows that S can be determined experimentally. We thus plot, on Figs. 5–7, the

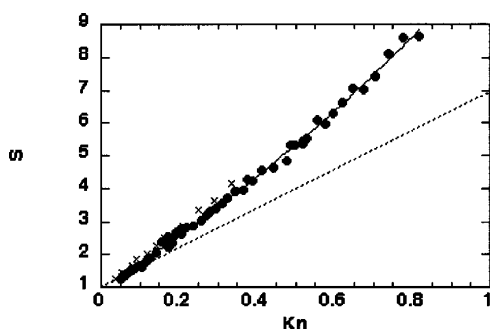


FIG. 5. Evolution of the slip coefficient S , for helium; the crosses represent Colin *et al.* data; the dashed line represents the full accommodation limit ($\sigma=1$), without second-order effects. The full line is the fit by a polynomial of degree 2.

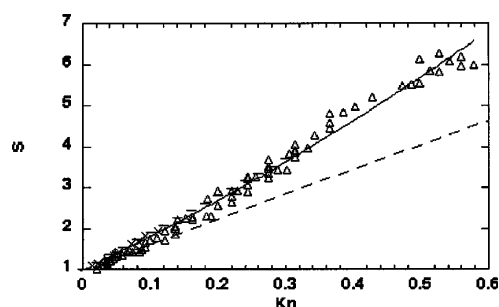


FIG. 6. Evolution of the slip coefficient S , for nitrogen. Crosses represent Colin *et al.* data, and horizontal segments are extracted from Arkilic *et al.*; the dashed line represents the full accommodation limit ($\sigma=1$), without second-order effects. The full line is the fit by a polynomial of degree 2.

slip factors S , as a function of the averaged Knudsen number Kn , for helium and nitrogen. On the same graphs, we represent data obtained by Arkilic *et al.* (Ref. 12), and Colin *et al.* (Ref. 13). One may make the following comments.

(1) In both cases (helium and nitrogen), factor S , extrapolated towards $Kn=0$, converges acceptably well (i.e., within the experimental scatter), towards unity. This provides a check for the consistency between the pressure measurements and the optical determination of the channel dimensions [in particular the depth, which appears at the third power in formula (13)].

(2) S appears as a well defined function of the averaged Knudsen number; this supports the idea that, in our situation, the framework of interpretation we presented in the preceding sections is acceptable.

(3) As suggested by Fig. 7, nitrogen slips slightly more than helium. However, the difference between the two fluids is close to being within the experimental scatter.

(4) Our measurements agree with those obtained by Arkilic *et al.* for nitrogen,¹² and Colin *et al.*¹³ for nitrogen and helium. Note the systems are not exactly the same: Arkilic *et al.*¹² exposed two atomically flat surfaces to the gases, while Colin *et al.*¹³ exposes one silicon etched surface on one side and glass on the other side. Despite these differences, all data agree with each other, within, say 10% (i.e., $\pm 5\%$), representing a typical scatter for such experiments. It is remarkable that the available measurements seem to agree

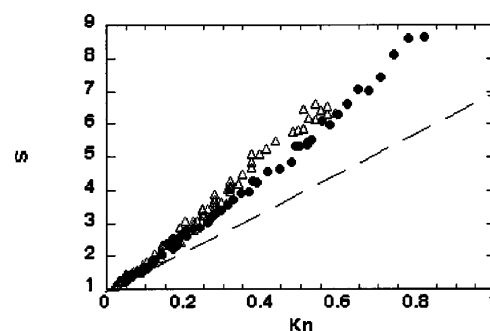


FIG. 7. Evolution of the slip coefficient S , for helium (disks) and nitrogen (triangles), displayed on the same plot, so as to compare measurements.

TABLE II. Experimental estimates for the first- and second-order coefficients of the boundary conditions, and the accommodation factors, for helium and nitrogen.

Gas	A_1	A_2	σ
Helium	1.2 ± 0.05	0.23 ± 0.1	0.91 ± 0.03
Nitrogen	1.3 ± 0.05	0.26 ± 0.1	0.87 ± 0.03

well with each other, and intriguing that the conclusions offered by the authors, are, at the moment, quite different.

Both for helium and nitrogen, one may fit the data by a polynomial of second order. We use here the theoretical expressions obtained in Sec. II, and therefore, write parameter S in the form

$$S = 1 + 6A_1Kn + 12A_2Kn^2. \tag{21}$$

By proposing to compare the measurements with the theory developed in Sec. II, we assume that the two walls (silicon and glass), defining the limits of the channel, behave identically, from the viewpoint of the boundary conditions. Under these conditions, we obtain experimental estimates for A_1 and A_2 (see Table II).

From the determination of A_1 , one infers accommodation factors for the two gases, by using the following formula:

$$\sigma = \frac{2}{A_1 + 1}.$$

The results are shown in Table II. For helium and nitrogen, the accommodation factors are slightly below unity. Although the accommodation factor depends on the nature of the wall surface (and thus, it is uncertain to perform compare our data to other experiments) one may nonetheless notice that the accommodation factors we find for helium and nitrogen, are comparable to those measured, under high vacuum conditions, by molecular spectroscopy technique, for glass and silicon surfaces.² It is difficult to go beyond this remark. It is known that the two situations (high vacuum and normal pressure) are different in a number of respects (for instance, the structure of adsorbed layers are not the same in the two cases). Also, in our analysis, we assume the two walls (silicon and glass) behave in the same way with respect to accommodation effects. This is indeed a simplification which weakens the conclusions we may draw out from the measurements.

Previous authors (Ref. 12) have used another method to determine an accommodation factor. It consists in using the following formula:

$$\sigma(Kn) = \frac{12Kn}{S - 1 + 6Kn}, \tag{22}$$

which is plotted against the averaged Knudsen number Kn . By using the expression of S given precedently [see (21)], one finds the quantity $\sigma(Kn)$ has the following expression:

$$\sigma(Kn) = \frac{\sigma}{1 + 2A_2Kn}. \tag{23}$$

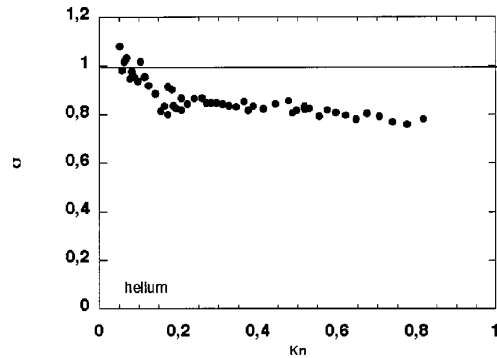


FIG. 8. Evolution of the “local” accommodation coefficient, as a function of the averaged Knudsen number, for helium.

If there was no second-order term, A_2 would be equal to zero, and this quantity would be a constant, equal to the accommodation factor. With second-order terms, only the value at the origin yields the accommodation factor of the system.

We have plotted $\sigma(Kn)$ as a function of Kn ; the data are represented in Figs. 8 and 9, for helium and nitrogen, respectively. At small Knudsen number, the data are scattered, and it is unsafe to draw out conclusions from the inspection of this range. The reason is that, for small Knudsen, the denominator of Eq. (22) is a small quantity, resulting from the cancellation of two quantities of much larger amplitudes. The error is thus substantial. For helium, we find there is a slow, but systematic decrease of the function $\sigma(Kn)$ with Kn . Consistently with Eq. (23), one may propose that such a decrease results from the fact that A_2 is nonzero. A similar comment can be made for nitrogen, although the trend is less clear. Assuming the existence of plateaus on such plots so as to determine σ leads to underestimate, systematically, this quantity. Although our data are consistent with those of Ref. 12, the estimate we propose here for the accommodation factor σ lies slightly above the one of Ref. 12 (which is close to 0.80), because we incorporate, in our analysis, the presence of second-order effects. We suggest that taking the second-order terms into account allows to reduce the uncertainty on the determination of the accommodation factor. The

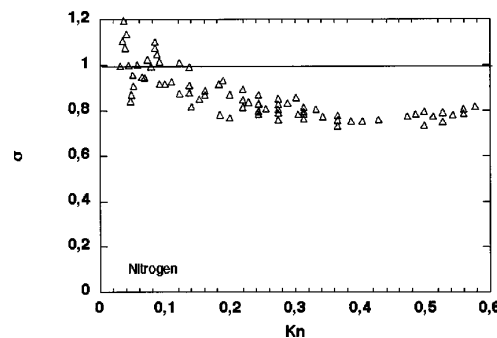


FIG. 9. Evolution of the “local” accommodation coefficient, as a function of the averaged Knudsen number, for nitrogen.

estimates for A_2 , for helium and nitrogen, are worth being commented.

(1) The measurement accuracy on these quantities is poor, and an uncertainty on the order of 40% is certainly realistic. Nonetheless, our experiment indicates second-order terms must be introduced to represent the measurements, throughout the range of Knudsen numbers we have considered.

(2) The estimates we obtain for A_2 seem inconsistent with available models, which predict an opposite sign or a different magnitude for this parameter (Refs. 3–5). We, however, have to be cautious that our analysis is based on the assumption that Stokes equation remains valid in the transition regime, with the fluid parameters unchanged. More work is probably needed to draw out firm conclusions about the validity of existing models.

(3) The polynomial of second-order fits well the data. One may thus say that introducing “effective” second-order terms leads to accurately represent the measurements. This remark may be useful to represent the experiment, in a range of Knudsen number extending up to 0.8.

VI. DISCUSSION AND CONCLUSION

From the present work, one can determine the upper boundary of the slip flow regime. We define this limit—with some arbitrariness—as delineating the range of averaged Knudsen numbers within which Maxwell conditions apply within 10% relative accuracy. With this definition, an averaged limiting Knudsen number Kn_s , we find for the two gases is

$$Kn_s \sim 0.3 \pm 0.1.$$

Beyond this number, second-order effects become significant (i.e., the deviation between the $1 + A_1 Kn$ line, and the experimental data, on the S plot, is larger than 0.10); above this value—according to the current definition of the slip flow regime—one enters the transition regime. It could nonetheless be useful to make further distinctions within the transition regime. In the present experiment, second order terms appear to accurately represent the measurements, up to an averaged Knudsen number equal to 0.8. One may thus suggest a domain can be singled out, within the transition regime, where first and second-order phenomena seem to control the system. It would be interesting indeed to investigate when (in terms of Knudsen number) this ceases to be true, so as to obtain a more detailed picture of the transition regime.

This type of analysis certainly needs to be supported by numerical simulations, such as DSNC. Numerical studies show that, as the Knudsen number increases, velocity profiles (we do not measure) tend to flatten out. This evolution is not captured by Stokes equation, which generates parabolic profiles at all Knudsen numbers. It would thus be interesting to determine in which range of Knudsen numbers velocity profiles remain parabolic. At the moment, some numerical data exists (Refs. 3, 15, and 16), but the question is not well documented.

To summarize, we may make the following remarks.

(1) We spanned a range of *averaged* Knudsen numbers ranging, roughly, from 0.05 to 0.8; compared to previous studies, carried out with comparable experimental accuracy, this represents an extension of the domain of investigation, by a factor slightly less than three.

(2) Our measurements agree with previous studies (Refs. 12 and 13); the fact that the interfaces exposed to the gases are not the same (they are either silicon or mixed silicon and glass) does not seem to have measurable consequences on the pressure drop/flow-rate relation.

(3) In order to interpret our experiment on a quantitative basis, we incorporated second order terms in the boundary conditions, assuming Stokes equation holds in the bulk. The set of A_2 we obtained here should be understood as “effective coefficients;” a relevant issue is how to translate these coefficients into quantities of theoretical interest and to what extent this approach is compatible with other aspects, that DSNC or experiments may reveal.

(4) This being said, the present experiment shows that, as one increases the Knudsen number, second-order effects do come into play. The estimates for the factors involved in the second-order term seems different from existing models (Refs. 3–5), in amplitude or sign. Since we deal with effective parameters, more work is required to draw a firm conclusion from this remark.

(5) Another outcome of the present paper is to provide estimates for accommodation factors σ ; we find σ close to 0.9, both for helium and nitrogen. These estimates are slightly above previous determinations (Ref. 12). This does not reflect a discrepancy in the measurements (the two experiments agree well with each other); it comes from the fact that we take, in our analysis, the presence of second-order effects into account—in an attempt to refine the method of determination of the accommodation factor—while Ref. 12 does not incorporate them.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to C. Boccara and his group for the microscopic interferometric measurements of the channels, to O. Francais and L. Rousseau (ESIEE) for the channel microfabrication. We thank S. Colin, E. Brunet, and C. Baroud for discussions. We are grateful to CNRS, Universities Paris VI and VII, the Ministry of Research, Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris and Ecole Normale Supérieure for their support.

¹J. Maxwell, “On stress in rarefied gases arising from inequalities of temperature,” *Philos. Trans. R. Soc. London* **170**, 231 (1879).

²S. Schaaf, in *Modern Developments in Gas Dynamics*, edited by W. Loh (Plenum, New York, 1969), p. 235.

³G. Karniadakis and A. Beskok, *Micro Flows* (Springer-Verlag, Berlin, 2002).

⁴C. Cercignani and A. Daneri, “Flow of a rarefied gas between two parallel plates,” *J. Appl. Phys.* **34**, 3509 (1963).

⁵R. Deissler, “An analysis of second-order slip flow and temperature jump boundary conditions for rarefied gases,” *Int. J. Heat Mass Transfer* **7**, 681 (1964).

⁶Y. Sone, in *Lecture Notes, Department of Aeronautics and Astronautics*,

- Graduate School of Engineering, Kyoto University* (1998); this work is accounted for in Ref. 3.
- ⁷M. Knudsen, "Die gesetze der molekularstromung und der inneren riebungsstromung der gaze durch rohren," *Ann. Phys. (Leipzig)* **28**, 75 (1909); **28**, 130 (1909).
- ⁸C. Ho and Y. Tai, "Microelectromechanical systems (MEMS) and fluid flows," *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30**, 579 (1998).
- ⁹M. Gad-El-Hak, "The fluid mechanics of microdevices," *J. Fluids Eng.* **12**(1), 5 (1999).
- ¹⁰S. Tison, "Experimental data and theoretical modeling of gas flows through metal capillary leaks," *Vacuum* **44**, 1171 (1993).
- ¹¹J. Pfahler, C. Harley, H. Bau, and J. Zemel, "Gas and liquid flows in small channels," *J. ASME* **32**, 49 (1991).
- ¹²E. Arkilic, K. Breuer, and M. Schmidt, "Mass flow and tangential momentum accomodation in silicon micromachined channels," *J. Fluid Mech.* **437**, 29 (2001).
- ¹³C. Aubert and S. Colin, "Second-order effects in gas flows through microchannels," *Microscale Thermophys. Eng.* **5**, 1, 41 (2001).
- ¹⁴Y. Zohar, S. Lee, W. Lee, L. Jiang, and P. Tong, "Subsonic gas flow in a straight and uniform microchannel," *J. Fluid. Mech.* (to be published).
- ¹⁵E. Piekos and K. Breuer, "Numerical modeling of micromechanical devices using the direct simulation Monte Carlo method," *J. Fluids Eng.* **118**, 464 (1996).
- ¹⁶H. Xue, A. Fan, and C. Shu, "Prediction of micro-channel flows using direct simulation Monte Carlo," *Probab. Eng. Mech.* **15**, 213 (2000).
- ¹⁷F. Sharipov and V. Seleznev, "Data on internal rarefied gas flows," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 657 (1998).

Bibliographie

- [1] R. J. Adrian. Particle-imaging techniques for experimental fluid mechanics. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 23 :261–304, 1991.
- [2] R. J. Adrian. Twenty years of particle image velocimetry. *Exp. Fluids*, 39(2) :159–169, 2005.
- [3] A. Ajdari, N. Bontoux, and H. A. Stone. Hydrodynamic dispersion in narrow microchannels : Shape matters. *submitted*, 2005.
- [4] B. M. Alexander and D. C. Prieve. A hydrodynamic technique for measurement of colloidal forces. *Langmuir*, 3(5) :788–795, 1987.
- [5] Y. Almeras, L. Bocquet, and J.-L. Barrat. Influence of wetting properties on diffusion in a confined fluid. *Journal de Physique*, IV :10–27, 2000.
- [6] D. Andrienko, B. Dünweg, and O. I. Vinogradova. Boundary slip as a result of a prewetting transition. *J. Chem. Phys.*, 119(24) :13106, 2003.
- [7] D. Andrienko, P. Patricio, and O. I. Vinogradova. Capillary bridging and long-range attractive forces in a mean-field approach. *J. Chem. Phys.*, 121 :4414, 2004.
- [8] R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *R. Proc. R. Soc. A*, 235 :67–77, 1956.
- [9] P. Attard. Thermodynamic analysis of bridging bubbles and a quantitative comparison with the measured hydrophobic attraction. *Langmuir*, 16 :4455–4466, 2000.
- [10] P. Attard. Nanobubbles and the hydrophobic interaction. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 104 :75–91, 2003.
- [11] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface. *Faraday Discussion*, 112 :119–127, 1999.
- [12] J.-L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82(23) :4671–4674, 1999.
- [13] J. Baudry, E. Charlaix, A. Tonck, and D. Mazuyer. Experimental evidence for a large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Langmuir*, 17 :5232–5236, 2001.
- [14] R. Benzi, L. Biferale, M. Sbragaglia, S. Succi, and F. Toschi. Mesoscopic modeling of heterogeneous boundary conditions for microchannel flows. *soumis*, 2005.
- [15] R. Benzi, L. Biferale, M. Sbragaglia, S. Succi, and F. Toschi. Mesoscopic two-phase model for describing apparent slip in micro-channel flows. *soumis*, 2005.
- [16] L. Bitsch, L. H. Olesen, C. H. Westergaard, H. Bruus, H. Klank, and J. P. Kutter. Micro particle-image velocimetry of bead suspension and blood flows. *Exp. Fluids*, DOI 10.1007/s00348-005-0967-7, 2005.

- [17] T. D. Blake. Slip between a liquid and a solid – D.M. Tolstoi (1952) theory reconsidered. *Colloids Surf*, 47 :135–145, 1990.
- [18] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :2726–2729, 1993.
- [19] L. Bocquet and J.-L. Barrat. Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. *Phys. Rev. E*, 49(4) :3079–3092, 1994.
- [20] U.-C. Boehnke, T. Remmler, H. Motschmann, S. Wurlitzer, J. Hauwede, and T. M. Fischer. Partial air wetting on solvophobic surfaces in polar liquids. *J. Colloid Interface Sci.*, 211 :243–251, 1999.
- [21] E. Bonaccorso, H.-J. Butt, and V. S. J. Craig. Surface roughness and hydrodynamic boundary slip of a newtonian fluid in a completely wetting system. *Phys. Rev. Lett.*, 90(14) :144501, 2003.
- [22] E. Bonaccorso, M. Kappl, and H.-J. Butt. Hydrodynamic force measurements : Boundary slip of water on hydrophilic surfaces and electrokinetic effects. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7) :076103, 2002.
- [23] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge U.P., New York,, 1999 [1959].
- [24] F. Brochard-Wyart and P.-G. de Gennes. Viscosity at small scales in polymer melts. *Eur. Phys. J. E.*, 1 :93–97, 2000.
- [25] J. B. Brzoska, I. B. Azouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates : a step toward reproducibility. *Langmuir*, 10 :4367–4373, 1994.
- [26] N. F. Bunkin, O. A. Kiseleva, A. V. Lobeyev, T. G. Movchan, B. W. Ninham, and O. I. Vinogradova. Effect of salts and dissolved gas on optical cavitation near hydrophobic and hydrophilic surfaces. *Langmuir*, 13 :3024–3028, 1997.
- [27] M. Callies, Y. Chen, F. Marty, A. Pépin, and D. Quéré. Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations. *Microelectronic Engineering*, 78-79 :100–105, 2005.
- [28] A. B. D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546–551, 1944.
- [29] M. Cates, D. Head, and A. Ajdari. Rheological chaos in a scalar shear-thickening model. *Phys. Rev. E*, 66 :025202, 2002.
- [30] C. Cheikh and G. Koper. Stick-slip transition at the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 91(15) :156102, 2003.
- [31] J.-T. Cheng and N. Giordano. Fluid flow through nanometer-scale channels. *Phys. Rev. E*, 65 :031206, 2002.
- [32] Y.-T. Cheng and D. E. Rodak. Is the lotus leaf superhydrophobic? *Appl. Phys. Lett.*, 86 :144101, 2005.
- [33] J.-H. J. Cho, B. M. Law, and F. Rieutord. Dipole-dependent slip of newtonian liquids at smooth solid hydrophobic surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 92(16) :166102, 2004.
- [34] C.-H. Choi, K. J. A. Westin, and K. S. Breuer. Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels. *Phys. Fluids*, 15 :2897, 2003.
- [35] N. Churaev, J. Ralstonb, I. Sergeeva, and V. Sobolev. Electrokinetic properties of methylated quartz capillaries. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96 :265–278, 2002.

- [36] N. V. Churaev, V. D. Sobolev, and A. N. Somov. Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 97(2) :574–581, 1984.
- [37] M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar. Boundary conditions at a fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 86(5) :803–806, 2001.
- [38] C. Cottin-Bizonne. *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.
- [39] C. Cottin-Bizonne, C. Barentin, E. Charlaix, and J. Barrat. Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces : molecular-dynamics simulations and hydrodynamic description. *Eur. Phys. J. E.*, 15 :427–438, 2004.
- [40] C. Cottin-Bizonne, J.-L. Barrat, L. Bocquet, and E. Charlaix. Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces. *Nature Mater.*, 2 :237, 2003.
- [41] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056102, 2005.
- [42] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, and E. Charlaix. Nanorheology : An investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *Eur. Phys. J. E.*, 9 :47–53, 2002.
- [43] V. S. J. Craig, C. Neto, and D. R. M. Williams. Shear-dependent boundary slip in an aqueous newtonian liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 87(5) :054504, 2001.
- [44] J. V. Davidovits. *Détermination des conditions d'obtention de films monomoléculaires organisés : application aux silanes auto-assemblés sur silice*. PhD thesis, Université Paris 6, 1998.
- [45] P.-G. de Gennes. On fluid/wall slippage. *Langmuir*, 18 :3413–3414, 2002.
- [46] G. Degré, P. Joseph, H. Willaime, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloître, J.-B. Fournier, and A. Ajdari. Complex fluids rheology in microchannels using a micro-PIV technique. *Proceedings de la conférence μ -TAS*, 2005.
- [47] B. V. Derjaguin and N. V. Churaev. Structure of water in thin layers. *Langmuir*, 3 :607–612, 1987.
- [48] S. Devasenathipathy, J. G. Santiago, W. T. Wereley, C. D. Meinhart, and K. Takehara. Particle imaging techniques for microfabricated fluidic systems. *Exp. Fluids*, 34 :504–514, 2003.
- [49] A. Dodge, M.-C. Jullien, Y. Lee, X. Niu, F. Okkels, and P. Tabeling. An example of a chaotic micromixer : the cross-channel micromixer. *C. R. Physique*, 5 :557–563, 2004.
- [50] B. Du, I. Goubaidouline, and D. Johannsmann. Effects of laterally heterogeneous slip on the resonance properties of quartz crystals immersed in liquids. *Langmuir*, 20 :10617–10624, 2004.
- [51] J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M. Chovelon, and N. Jaffrezic-Renault. Influence of the deposition process on the structure of grafted alkylsilane layers. *Langmuir*, 13 :2271–2278, 1997.
- [52] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [53] A. Dupuis and J. M. Yeomans. Modeling droplets on superhydrophobic surfaces : Equilibrium states and transitions. *Langmuir*, 21 :2624–2629, 2005.

- [54] D. Einzel, P. Panzer, and M. Liu. Boundary condition for fluid flow : curved or rough surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64(19) :2269–2272, 1990.
- [55] D. R. Evans, V. S. J. Craig, and T. J. Senden. The hydrophobic force : nanobubbles or polymeric contaminant? *Physica A*, 339 :101–105, 2004.
- [56] T. M. Galea and P. Attard. Molecular dynamics study of the effect of atomic roughness on the slip length at the fluid-solid boundary during shear flow. *Langmuir*, 20(8) :3477–3482, 2004.
- [57] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck. Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces. *J. Chem. Phys.*, 98(9) :7345–7360, 1993.
- [58] A. J. Goldman, R. G. Cox, and H. Brenner. Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - ii couette flow. *Chem. Eng. Sci.*, 22 :653–660, 1967.
- [59] M. Gosch, J. Holm, T. Heino, and R. Rigler. Hydrodynamic flow profiling in microchannel structures by single molecule fluorescence correlation spectroscopy. *Anal. Chem.*, 72 :3260–3265, 2000.
- [60] S. Granick, Y. Zhu, and H. Lee. Slippery questions about complex fluids flowing past solids. *Nature Mater.*, 2 :221–227, 2003.
- [61] B. He, N. A. Patankar, and J. Lee. Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 19 :4999–5003, 2003.
- [62] S. Hell, G. Reiner, C. Cremer, and E. H. Stelzer. Aberrations in confocal fluorescence microscopy induced by mismatches in refractive index. *Journal of Microscopy*, 169(3) :391–405, 1993.
- [63] W. Hellmich, J. Regtmeier, T. T. Duong, R. Ros, D. Anselmetti, and A. Ros. Poly(oxyethylene) based surface coatings for poly(dimethylsiloxane) microchannels. *Langmuir*, 21(16) :7551–7557, 2005.
- [64] S. C. Hendy, M. Jasperse, and J. Burnell. The effect of patterned slip on micro- and nanofluidic flows. *Phys. Rev. E*, 72 :016303, 2005.
- [65] C. Henry, C. Neto, D. R. Evans, S. Biggs, and V. S. J. Craig. The effect of surfactant adsorption on liquid boundary slippage. *Physica A*, 339 :60–65, 2004.
- [66] M. Honkanen and H. Nobach. Background extraction from double-frame PIV images. *Exp. Fluids*, 38(3) :348–362, 2005.
- [67] R. G. Horn, O. I. Vinogradova, M. E. Mackay, and N. Phan-Thien. Hydrodynamic slippage inferred from thin drainage measurements in a solution of non-adsorbing polymer. *J. Chem. Phys.*, 112(14) :6424–6433, 2000.
- [68] N. Ishida, T. Inoue, M. Miyahara, and K. Higashitani. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy. *Langmuir*, 16 :6377–6380, 2000.
- [69] K. M. Jansons. Determination of the macroscopic (partial) slip boundary condition for a viscous flow over a randomly rough surface with a perfect slip microscopic boundary condition. *Phys. Fluids*, 31(1) :15–17, 1988.
- [70] T. R. Jensen, M. O. Jensen, N. Reitzel, K. Balashev, G. H. Peters, K. Kjaer, and T. Bjornholm. Water in contact with extended hydrophobic surfaces : Direct evidence of weak dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 90(8) :086101, 2003.
- [71] S. Jin, P. Huang, J. Park, J. Yoo, and K. Breuer. Near-surface velocimetry using evanescent wave illumination. *Exp. Fluids*, 37 :825–833, 2004.
- [72] L. Joly, C. Ybert, and L. Bocquet. Probing the nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces using thermal motion. *soumis*, 2005.

- [73] L. Joly, C. Ybert, E. Trizac, and L. Bocquet. Hydrodynamics within the electric double layer on slipping surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :257805, 2004.
- [74] P. Joseph and P. Tabeling. A direct measurement of the apparent slip length. *Phys. Rev. E*, 53 :053013–053016, 2005.
- [75] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 376 :581–584, 1995.
- [76] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen. Molecular dynamics of fluid flow at solid surfaces. *Phys. Fluids. A*, 1(5) :781–794, 1989.
- [77] A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smirnov. Effect of water on silanization of silica by trimethoxysilanes. *Langmuir*, 18 :3181–3184, 2002.
- [78] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Mater.*, 2 :457–460, 2003.
- [79] E. Lauga. Apparent slip due to the motion of suspended particles in flows of electrolyte solutions. *Langmuir*, 20 :8924–8930, 2004.
- [80] E. Lauga and M. P. Brenner. Dynamic mechanisms for apparent slip on hydrophobic surfaces. *Phys. Rev. E*, 70 :026311, 2004.
- [81] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone. *Microfluidics : The no-Slip Boundary Condition*. Springer, New York, 2005.
- [82] E. Lauga and T. M. Squires. Brownian motion near a partial-slip boundary : a local probe of the no-slip condition. *soumis*, 2005.
- [83] E. Lauga and H. A. Stone. Effective slip in pressure-driven stokes flow. *J. Fluid Mech.*, 489 :55–77, 2003.
- [84] L. Léger. Friction mechanisms and interfacial slip at fluid-solid interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :S19–29, 2003.
- [85] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. en préparation. -, 2005.
- [86] S. Lichter, A. Roxin, and S. Mandre. Mechanisms for liquid slip at solid surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93(8) :086001, 2004.
- [87] Q. Lin, E. E. Meyer, M. Tadmor, J. N. Israelachvili, and T. L. Kuhl. Measurement of the long- and short-range hydrophobic attraction between surfactant-coated surfaces. *Langmuir*, 21 :251–255, 2005.
- [88] K. Lum, D. Chandler, and J. D. Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales. *J. Phys. Chem. B*, 103 :4570–4577, 1999.
- [89] D. Lumma, A. Best, A. Gansen, F. Feuillebois, J. O. Rädler, and O. I. Vinogradova. Flow profile near a wall measured by double-focus fluorescence cross correlation. *Phys. Rev. E*, 67 :056313, 2003.
- [90] M. Lundgren, N. L. Allan, and T. Cosgrove. Molecular dynamics study of wetting of a pillar surface. *Langmuir*, 19 :7127–7129, 2003.
- [91] S. Maiti, U. Haupts, and W. W. Webb. Fluorescence correlation spectroscopy : Diagnostics for sparse molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94 :11753–11757, 1997.
- [92] M. Mao, J. Zhang, R.-H. Yoon, and W. A. Ducker. Is there a thin film of air at the interface between water and smooth hydrophobic solids. *Langmuir*, 20 :1843–1849, 2004.
- [93] A. Marmur. The lotus effect : Superhydrophobicity and metastability. *Langmuir*, 20 :3517–3519, 2004.

- [94] C. Mattea and R. Kimmich. Flow-enhanced molecular reorientations and interfacial slip probed by field-cycling nmr relaxometry in microscopic pores. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :024502, 2005.
- [95] J. Maurer, P. Tabeling, P. Joseph, and H. Willaime. Second-order slip laws in microchannels for helium and nitrogen. *Phys. Fluids*, 15(9) :2613–2621, 2003.
- [96] J. C. Maxwell. On stresses in rarefied gases arising from inequalities of temperature. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, 170 :231–256, 1879.
- [97] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton. Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 20 :10146–10149, 2004.
- [98] S. P. McKenna and W. R. McGillis. Performance of digital image velocimetry processing techniques. *Exp. Fluids*, 32 :106–115, 2002.
- [99] A. Mechler and B. Piorek. Nanoscale velocity-drag force relationship in thin liquid layers measured by atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 85(17) :3881–3883, 2004.
- [100] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, and M. H. Gray. Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry. *Meas. Sci. Technol.*, 11 :809–814, 2000.
- [101] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, and J. G. Santiago. *Developments in Laser Techniques and Applications to Fluids Mechanics - Micron-Resolution Velocimetry Techniques*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [102] C. D. Meinhart, S. T. Wereley, and J. G. Santiago. PIV measurements of a microchannel flow. *Exp. Fluids*, 27 :414–419, 1999.
- [103] E. E. Meyer, Q. Lin, and J. N. Israelachvili. Effects of dissolved gas on the hydrophobic attraction between surfactant-coated surfaces. *Langmuir*, 21 :256–259, 2005.
- [104] N. Minc, P. Bokov, K. B. Zeldovich, C. Fütterer, J.-L. Viovy, and K. D. Dorfman. Motion of single long DNA molecules through arrays of magnetic columns. *Electrophoresis*, 26 :362–375, 2005.
- [105] N. Minc, J.-L. Viovy, and K. D. Dorfman. Non-markovian transport of DNA in microfluidic post arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :198105, 2005.
- [106] A. Mukhopadhyay and S. Granick. Micro- and nanorheology. *Current opinion in Colloid and Interf. Sci.*, 6 :423–429, 2001.
- [107] C. L. M. H. Navier. Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France*, VI :389–440, 1823.
- [108] C. Neto, S. Craig, and D. Williams. Evidence of shear-dependent boundary slip in newtonian liquids. *Eur. Phys. J. E.*, 12(s01) :s71–s74, 2003.
- [109] N.-T. Nguyen and S. Wereley. *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. Artech House, 2002.
- [110] M. G. Olsen and R. J. Adrian. Out-of-focus effects on particle image visibility and correlation in microscopic particle image velocimetry. *Exp. Fluids*, 29 :S166–S174, 2000.
- [111] A. Otten and S. Herminghaus. How plants keep dry : A physicist's point of view. *Langmuir*, 20 :2405–2408, 2004.
- [112] J. Ou, B. Perot, and J. P. Rothstein. Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluids*, 16(12) :4635–4643, 2004.
- [113] J. Ou and J. P. Rothstein. Drag reduction and μ -PIV measurements of the flow past ultrahydrophobic surfaces. *soumis a Phys. Fluids*, 2005.

- [114] J. S. Park, C. K. Choi, and K. D. Kihn. Optically sliced micro-PIV using confocal laser scanning microscopy (CLSM). *Exp. Fluids*, 37 :105–119, 2004.
- [115] N. A. Patankar. Mimicking the lotus effect : Influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir*, 20(19) :8209–8213, 2004.
- [116] N. A. Patankar. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. *Langmuir*, 20 :7097–7102, 2004.
- [117] E. Pavlovic, A. Quist, U. Gelius, and S. Oscarsson. Surface functionalization of silicon oxyde at room temperature and atmospheric pressure. *J. Colloid Interface Sci.*, 254 :200–203, 2002.
- [118] J. R. Philip. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 23 :353–371, 1972.
- [119] J. R. Philip. Integral properties of flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 23 :960–968, 1972.
- [120] R. Pit. *Mesure locale de la vitesse à l'interface Solide-Liquide simple : Glissement et Rôle des Interactions*. PhD thesis, Université Paris XI, 1999.
- [121] R. Pit, H. Hervet, and L. Leger. Direct experimental evidence of slip in hexadecane : solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :980–983, 2000.
- [122] I. V. Ponomarev and A. E. Meyerovich. Surface roughness and effective stick-slip motion. *Phys. Rev. E*, 67 :026302, 2003.
- [123] N. V. Priezjev, A. A. Darhuber, and S. M. Troian. Slip behavior in liquid films on surfaces of patterned wettability : Comparison between continuum and molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. E*, 71 :041608–1–041608–11, 2005.
- [124] N. V. Priezjev and S. M. Troian. Molecular origin and dynamic behaviour of slip in sheared polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 92(1) :018302, 2004.
- [125] D. Quéré, F. Brochart-Wyart, and P.-G. de Gennes. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
- [126] D. Quéré. Fakir droplets. *Nature Mater.*, 1 :14–15, 2002.
- [127] D. Quéré, A. Lafuma, and J. Bico. Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology*, 14 :1109–1112, 2003.
- [128] S. Richardson. On the no-slip boundary condition. *J. Fluid Mech.*, 59 :707, 1973.
- [129] A. G. Richter, C.-J. Yu, A. Datta, J. Kmetko, and P. Dutta. In situ and interrupted-growth studies of the self assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers. *Phys. Rev. E*, 61(1) :607–615, 2000.
- [130] R. Sadr, H. Li, and M. Yoda. Impact of hindered brownian diffusion on the accuracy of particle-image velocimetry using evanescent-wave illumination. *Exp. Fluids*, 38(1) :90–98, 2005.
- [131] J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 90(22) :228303, 2003.
- [132] J. G. Santiago, S. T. Wereley, C. D. Meinhart, D. J. Beebe, and R. J. Adrian. A particle image velocimetry system for microfluidics. *Exp. Fluids*, 25 :316–319, 1998.
- [133] T. Schmatko. *étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003.

- [134] T. Schmatko, H. Hervet, and L. Léger. Friction and slip at simple fluid-solid interfaces : The roles of the molecular shape and the solid-liquid interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :244501, 2005.
- [135] D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, and F. Schreiber. Interaction of water with self-assembled monolayers :neutron reflectivity of the water density in the interface region. *Langmuir*, 19 :2284–2293, 2003.
- [136] P. Schwille. Fluorescence correlation spectroscopy and its potential for intracellular applications. *Cell Biochem. and Biophys.*, 34 :383–408, 2001.
- [137] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserré, and J. J. Benattar. Silanation of silica surfaces. a new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7 :1647–1651, 1991.
- [138] H. Spikes and S. Granick. Equation for slip of simple liquids at smooth solid surfaces. *Langmuir*, 19 :5065–5071, 2003.
- [139] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews in Modern Physics*, to appear, July 2005.
- [140] M. Stanislas, J. Kompenhans, and J. Westerweel, editors. *Particle Image Velocimetry : Recent Improvements*. Springer : Berlin, 2004.
- [141] M. Stanislas, K. Okamoto, C. J. Kähler, and J. Westerweel. Main results of the second international PIV challenge. *Exp. Fluids*, 39(2) :170–191, 2005.
- [142] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Hauss, B. Klösgen, R. Krastev, S. Schemmel, A. C. Simonsen, and G. H. Findenegg. Nanobubbles and their precursor layer at the interface of water against a hydrophobic substrate. *Langmuir*, 19 :2409–2418, 2003.
- [143] M. J. Stevens. Thoughts on the structure of alkylsilane monolayers. *Langmuir*, 15 :2773–2778, 1999.
- [144] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295 :647–651, 2002.
- [145] S. Succi. Mesoscopic modeling of slip motion at fluid-solid interfaces with heterogeneous catalysis. *Phys. Rev. Lett.*, 89(6) :064502, 2002.
- [146] G. Sun, E. Bonaccorso, V. Franz, and H.-J. Butt. Confined liquid : Simultaneous observation of a molecularly layered structure and hydrodynamic slip. *J. Chem. Phys.*, 117(22) :10311–10314, 2002.
- [147] P. Tabeling. *Introduction à la microfluidique*. Belin, 2003.
- [148] P. Tabeling. Phénomènes de glissement à l’interface liquide-solide. *C.R Physique*, 5 :531–537, 2004.
- [149] G. Taylor. The dispersion of soluble matter in a solvent flowing through a tube. 219 :186–203. 1953. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 219 :186–203, 1953.
- [150] P. A. Thompson and S. M. Troian. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. *Nature*, 389 :360–362, 1997.
- [151] D. Tolstoi. Molecular theory for slippage of liquids over solid surfaces. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 85 :1089, 1952.
- [152] D. C. Tretheway and C. D. Meinhart. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Phys. Fluids*, 14(3) :L9–L12, 2002.
- [153] D. C. Tretheway and C. D. Meinhart. A generating mechanism for apparent fluid slip in hydrophobic channels. *Phys. Fluids*, 16(5) :1509–1515, 2004.

- [154] R. Tuinier and T. Taniguchi. Polymer depletion induced slip near an interface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17 :L9–L14, 2005.
- [155] J. W. G. Tyrrell and P. Attard. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :176104, 2001.
- [156] J. W. G. Tyrrell and P. Attard. Atomic force microscope image of nanobubbles on a hydrophobic surface and corresponding force-separation data. *Langmuir*, 18 :160–167, 2002.
- [157] O. I. Vinogradova. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 11 :2213–2220, 1995.
- [158] O. I. Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 56 :31–60, 1999.
- [159] O. I. Vinogradova, N. F. Bunkin, N. V. Churaev, O. A. Kiseleva, A. V. Lobeyev, and B. Ninham. Submicrocavity structure of water between hydrophobic and hydrophilic walls as revealed by optical cavitation. *J. Colloid Interface Sci.*, 173 :443–447, 1995.
- [160] O. I. Vinogradova and G. E. Yabukov. Dynamic effects on force measurements. 2. lubrication and the atomic force microscope. *Langmuir*, 19 :1227–1234, 2003.
- [161] K. Watanabe, T. Takayama, S. Ogata, and S. Isozaki. Flow between two coaxial rotating cylinders with a highly water-repellent wall. *AIChE J.*, 49 :1956–1963, 2003.
- [162] K. Watanabe, Y. Udagawa, and H. Udagawa. Drag reduction of newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall. *J. Fluid Mech.*, 381 :225–238, 1999.
- [163] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind. Eng. Chem.*, 28 :988–994, 1936.
- [164] S. T. Wereley, L. Gui, and C. D. Meinhart. Advanced algorithms for microscale particle image velocimetry. *AIAA Journal*, 40(6) :1047–1055, 2002.
- [165] S. T. Wereley and C. D. Meinhart. Second-order accurate particle image velocimetry. *Exp. Fluids*, 31 :258–268, 2001.
- [166] S. T. Wereley, C. D. Meinhart, J. G. Santiago, and R. J. Adrian. Velocimetry for mems applications. *DSC, MEMS 1998, ASME 1998*, 66 :453–459, 1998.
- [167] J. Westerweel. Efficient detection of spurious vectors in particle image velocimetry data. *Exp. Fluids*, 16(3-4) :236–247, 1994.
- [168] J. Westerweel. Fundamentals of digital particle image velocimetry. *Meas. Sci. Technol.*, 8 :1379–1392, 1997.
- [169] J. Westerweel, D. Dabairi, and M. Gharib. The effect of a discrete window offset on the accuracy of cross-correlation analysis of digital PIV recordings. *Exp. Fluids*, 23 :20–28, 1997.
- [170] J. Westerweel, P. F. Geelhoed, and R. Lindken. Single-pixel resolution ensemble correlation for micro-PIV applications. *Exp. Fluids*, 37 :375–384, 2004.
- [171] K. J. A. Westin, K. S. Breuer, C.-H. Choi, P. Huang, Z. Cao, B. Caswell, P. D. Richardson, and M. Sibilkin. Liquid transport properties in sub-micron channel flows. *ASME IMECE, New York, NY.*, 2001.
- [172] M. Wu, J. W. Roberts, and M. Buckley. Three-dimensional fluorescent particle tracking at micron-scale using a single camera. *Exp. Fluids*, 38(4) :461–465, 2005.

- [173] J. Yang and D. Y. Kwok. Microfluidic flow in circular microchannel with electrokinetic effect and Navier's slip condition. *Langmuir*, 19 :1047–1053, 2003.
- [174] C. Zettner and M. Yoda. Particle velocity field measurements in a near-wall flow using evanescent wave illumination. *Exp. Fluids*, 34(1) :115–121, 2003.
- [175] J. Zhang and D. Y. Kwok. Apparent slip over a solid-liquid interface with a no-slip boundary condition. *Phys. Rev. E*, 70 :056701, 2004.
- [176] X. Zhou, D. Andrienko, L. D. Site, and K. Kremer. Dynamic surface decoupling in a sheared polymer melt,. *Europhys. Lett.*, 70 :264–270, 2005.
- [177] Y. Zhu and S. Granick. Rate-dependent slip of newtonian liquid at smooth surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 87(9) :096105, 2001.
- [178] Y. Zhu and S. Granick. Limits of the hydrodynamic no-slip boundary conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 88(10) :106102, 2002.

Résumé

Les expériences réalisées au cours de cette thèse portent sur l'étude du glissement d'un liquide simple sur une paroi solide. Les trois éléments principaux de la méthode originale de mesure de vitesses, de résolution spatiale inférieure au micron, développée pendant ce travail sont le contrôle microfluidique d'un écoulement, une sélection optique du plan de mesure par un objectif de microscope de forte ouverture numérique, et l'adaptation de la vélocimétrie par images de particules au dispositif.

La longueur de glissement intrinsèque de l'eau est mesurée sur des substrats lisses hydrophiles et hydrophobes. Nos résultats sont en accord avec une valeur inférieure à 100 nanomètres, la résolution de la mesure.

Une possible amplification du phénomène par une modulation spatiale de la condition limite hydrodynamique est exposée : des substrats hydrophobes rugueux présentant sous certaines conditions un mouillage composite sont à l'origine des hétérogénéités. Le gaz piégé à l'interface liquide—solide modifie la structure de l'écoulement, et induit un glissement effectif.

Nous réalisons deux séries d'expériences mettant en évidence les caractéristiques hydrodynamiques de telles surfaces. Sur des substrats microtexturés par des bandes nous mesurons une modification en volume du champ de vitesse, sensible au détail de la géométrie ; des surfaces super-hydrophobes constituées de plots micrométriques amènent à un glissement effectif de l'ordre de 500 nanomètres.

Mots clés : glissement liquide—solide, Vélocimétrie par Images de Particules, microfluidique, hydrodynamique, super-hydrophobie.

Abstract

This work is an experimental study of the hydrodynamic boundary condition of a simple liquid flowing along a solid wall. The three main elements of the original sub-micrometer resolution velocimetry method developed are microfluidic flow control, optical selection of a slice thanks to a wide numerical aperture microscope objective lens, and adaptation of Micro-Particle Image Velocimetry to the setup.

The slip length is measured for water on smooth hydrophilic and hydrophobic surfaces. The results lead to a value inferior to 100 nanometers, the experiment's resolution.

A possible amplification of the phenomenon by way of a spatial modulation of the hydrodynamic boundary condition is then expounded : micron scale patterns trap gas at the liquid—solid interface, which changes the structure of the flow and induces an effective slip length.

The hydrodynamic properties of such surfaces are illustrated through two series of experiments. A volume modification of the velocity field is observed on striped microtextured substrates. A slip length of the order of 500 nanometers is measured on super-hydrophobic micropillar surfaces.

Key-words : liquid—solid slip, Particle Image Velocimetry (PIV), microfluidics, hydrodynamics, super-hydrophobicity.
