



HAL
open science

Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide : de la caractérisation expérimentale à l'équilibre aux conséquences sur la dynamique des systèmes chargés

Laurent Joly

► **To cite this version:**

Laurent Joly. Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide : de la caractérisation expérimentale à l'équilibre aux conséquences sur la dynamique des systèmes chargés. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT : . tel-00011583

HAL Id: tel-00011583

<https://theses.hal.science/tel-00011583>

Submitted on 10 Feb 2006

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

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

N° d'ordre : 207-2005

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON I
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

THÈSE

Pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat
Spécialité : Physique

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 17 novembre 2005 par

Laurent JOLY

**Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide :
de la caractérisation expérimentale à l'équilibre
aux conséquences sur la dynamique des systèmes chargés**

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Armand AJDARI	Rapporteur
Monsieur Lydéric BOCQUET	Directeur de thèse
Monsieur Ralf EVERAERS	Rapporteur
Madame Liliane LEGER	Présidente
Monsieur Pierre-Etienne WOLF	Examineur
Monsieur Christophe YBERT	Codirecteur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Je remercie Alain Perez de m'y avoir accueilli.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble des examinateurs, Armand Ajdari, Ralf Everaers, Liliane Léger et Pierre-Etienne Wolf, en particulier à Liliane Léger pour avoir présidé le jury, ainsi qu'à Armand Ajdari et Ralf Everaers pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Au cours de cette thèse, j'ai eu le grand plaisir de travailler sous la direction de Christophe Ybert et Lydéric Bocquet. Christophe m'a initié à l'art subtil de la physique expérimentale, et m'en a même donné le goût, me donnant le courage d'oser affronter moult produits ultra-toxiques et veillées tardives compromettant mon quota d'heures de sommeil. J'ai pu bénéficier de ses remarquables compétences expérimentales et de sa grande gentillesse. J'ai aussi eu le plaisir de partager cette découverte du monde des expériences avec Lydéric qui venait juste de s'échapper du clan des théoriciens. Lydéric qui m'a initié aux simulations moléculaires, lui aussi avec brio puisque j'en ai redemandé pour mon stage post-doctoral. Son agréable personnalité et sa grande vivacité d'esprit ont toujours assuré des échanges épanouissants. Mais il n'est pas possible de séparer ainsi les contributions respectives de chacun puisque mes deux directeurs ont activement participé aux deux aspects de cette thèse, me faisant bénéficier de leurs nombreuses idées et de leur profond sens physique. Ils ont toujours su me conseiller et m'encourager, et m'ont fait bénéficier de leur enthousiasme et de leur bonne humeur au jour le jour. Pour tout ce qu'ils m'ont apporté et tout le plaisir que j'ai pris à travailler auprès d'eux, j'exprime à Christophe et Lydéric mes chaleureux remerciements et ma profonde gratitude.

Je remercie Emmanuel Trizac que j'avais déjà eu le plaisir de rencontrer au cours de mes études, et qui nous a apporté son aide pour les aspects électrostatiques de ce travail.

Je remercie d'autre part Anthony Saugey et Yannick Alméras : l'étape de modélisation de la diffusion confinée, réalisée dans le cadre d'une collaboration fort agréable avec Anthony, s'appuie en effet sur un travail original de Yannick Alméras.

Un grand merci à Cécile Cottin-Bizonne pour son extraordinaire gentillesse et toute l'aide qu'elle m'a apporté au début et à la fin de cette thèse. Ce fut un réel plaisir de travailler (entre autres) avec une personne aussi sympathique.

Je remercie également chaleureusement Benjamin Cross et Audrey Steinberger avec lesquels j'ai eu la chance de partager le bureau, ainsi que de nombreuses et agréables conversations.

Je remercie Élisabeth Charlaix avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur des questions de mouillage hétérogène avant de me lancer sur le sujet de cette thèse, et qui nous a toujours fait profiter de ses nombreuses idées au cours de discussions à la fois agréables et enrichissantes.

Je souhaite aussi remercier tous les autres membres de l'équipe qui ont contribué à faire de ces années de thèse une expérience agréable au quotidien : Blandine Jérôme, Catherine Barentin, Hélène Delanoé-Ayari, Jean Colombani, Jean-Paul Rieu et Stella Ramos-Canut.

Je remercie vivement Michel Monchanin et Hervé Feret pour l'aide considérable qu'ils nous ont fourni, sans laquelle les expériences présentées dans ce manuscrit n'auraient certainement pas pu être menées à leur terme. Michel Monchanin a toujours été disponible avec le sourire pour concevoir de nouvelles pièces ou pour une petite discussion en salle de chimie, et Hervé Feret nous a sympathiquement fait bénéficier de son talent pour la réalisation de pièces difficiles.

Je remercie également pour leur aide et leur gentillesse Geneviève Carasco, Christelle Machebœuf, Jacques Chanel, Bruno Alexanian et Ruben Mascart. Je remercie aussi les personnes avec lesquelles j'ai le plaisir d'interagir au sein du laboratoire : Anne Tanguy, Catherine Journet-Gautier, Jean-Louis Barrat, Steve Purcell et Xavier Blase.

Je remercie par ailleurs les membres de LENAC, dirigé par Pierre Morin, avec lesquels j'ai eu l'occasion de collaborer pour certains aspects « microfluidique » de ce travail de thèse : Louis Renaud, Pascal Kleimann et Rosaria Ferrigno.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, par leur sympathie, par les échanges partagés au quotidien et par leur générosité ont contribué à créer une ambiance chaleureuse, vivante et accueillante : Alexandre, Carole, Cyril, David, Emmanuel, Fabien, François, Guillaume, Hélène, Kurt, Laetitia, Marie-Charlotte, Mihail, Nicolas, Pierre, Pierre-Yves, Sandeep, Sébastien, Séverine, Stéphane, Thomas, ainsi que tous les thésards et assimilés du LPMCN.

Ce fut un plaisir d'enseigner dans une équipe pédagogique aussi sympathique et accueillante, et je remercie les personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler à l'INSA ; en particulier je remercie chaleureusement Damien Brunel qui m'a accompagné dans cette première expérience de l'enseignement.

Un merci particulier à Anne-Sophie et Philippe pour leurs superbes illustrations, qui ont sans conteste donné une autre allure à ce manuscrit.

Un grand merci à toutes les personnes sans lesquelles je n'aurais très probablement pas survécu à cette expérience passionnante : Amandine, Amélie, Anne-Lyse, Anne-Sophie et Vincent, Benjamin, Bruno, Claire, Clémence et Jean-Marc, Faustine et Sébastien, Gaudeline et Tristan, Guillaume, Isabelle, Katia et Olivier, Lionel, Marie et Sylvain, Rénata et Vincent, Sandrine et Franck, Stéphanie et Olivier, Yuquin, Jean et Nicolas.

Je remercie tout particulièrement Albert, Anne-Sophie et Philippe, Émilie, Florence et Ghislain, et Guillaume qui ont toujours été présents, et avec lesquels on aura quand même bien ri. Pour tous ces bons moments passés ensemble, je ne vous remercierai jamais assez.

Je tiens enfin à remercier ma famille qui m'a toujours soutenu, et sans laquelle je n'aurais certainement pas eu la chance de pouvoir vivre cette expérience passionnante.

Merci encore à tous !

Table des matières

Introduction	7
I Condition limite hydrodynamique : état de l'art	9
Définitions	10
1 Quelques travaux théoriques et numériques	11
1.1 Glissement intrinsèque	11
1.2 Glissement effectif	14
1.3 Conclusions sur les études numériques et théoriques	16
2 Méthodes expérimentales	17
2.1 Vélocimétrie	17
2.2 Mesures de dissipation	24
3 Bilan et discussion	32
II Dynamique de diffusion de colloïdes confinés	35
1 Introduction : motivations et principe	36
1.1 Motivations	36
1.2 Principe et effets attendus	36
1.3 État de l'art	39
1.4 Configuration retenue	40
2 Spectroscopie de Corrélation de Fluorescence	41
2.1 Introduction	41
2.2 Théorie	42
2.3 Montage expérimental	46
3 Étude expérimentale de la diffusion confinée	56
3.1 Cellule de confinement	56
3.2 Systèmes étudiés	60
3.3 Protocole expérimental	65
4 Résultats expérimentaux	67
4.1 Nombre de billes	67
4.2 Temps de diffusion	70
5 Modélisation théorique	72
5.1 État de l'art et démarche adoptée	73
5.2 Système étudié	74
5.3 Approche numérique : éléments finis	76
5.4 Faibles confinements : méthode des réflexions	77
5.5 Forts confinements : lubrification	82
5.6 Bilan	88
6 Détermination quantitative de la condition limite	89
6.1 Plan lisse hydrophile	89

6.2	Influence des propriétés de mouillage	91
6.3	Influence de la rugosité	92
7	Conclusions et perspectives	92
III	Influence des propriétés de surface sur les effets électrocinétiques	95
1	Présentation du problème et motivations	96
1.1	La double couche électrique	96
1.2	Les effets électrocinétiques	101
1.3	Influence des propriétés de surface	106
2	Approche numérique : dynamique moléculaire	107
2.1	Introduction	107
2.2	Modèle et paramètres	108
2.3	Unités réduites de la simulation	110
2.4	Détails des simulations	110
3	Équilibre	111
3.1	Profils de densité de charge	111
3.2	Potentiel électrostatique	112
4	Dynamique	113
4.1	Mesures de courant d'écoulement	113
4.2	Potentiel Zêta	115
4.3	Écoulements électro-osmotiques	117
5	Robustesse des effets	118
5.1	Influence des propriétés de mouillage des ions	118
5.2	Influence des paramètres électriques	120
6	Applications	126
6.1	Potentiels ζ sur surfaces hydrophobes	126
6.2	Mobilité électrophorétique de bulles de gaz	127
7	Conclusion et perspectives	131
	Conclusion	133
A	Dynamique moléculaire	137
1	Intégration des équations du mouvement : algorithme de Verlet	137
2	Forces à longue portée : sommes d'Ewald	138
3	Simulations dans l'ensemble NVT : thermostat de Nosé-Hoover	141
B	Calcul du potentiel ζ sur une paroi glissante	143
1	Courant d'écoulement	143
2	Électro-osmose	145
C	Simulations sans électrolyte	147
	Bibliographie	149

Introduction

En hydrodynamique, un écoulement est décrit par l'équation d'évolution du champ de vitesse du fluide, défini comme un milieu continu. Selon les hypothèses faites sur la nature de l'écoulement, cette équation peut prendre différentes formes, comme par exemple l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un fluide newtonien. Lorsque le fluide évolue au voisinage d'une paroi, l'intégration de cette équation, en vue d'une détermination complète du mouvement du fluide, nécessite la donnée d'une condition limite décrivant les propriétés de la vitesse du fluide à la paroi. La condition de non-glissement à la surface solide, habituellement utilisée pour les fluides de viscosité non-nulle, est extrêmement robuste pour décrire les écoulements de liquides simples à l'échelle macroscopique [12]. Cette condition reste néanmoins un postulat de l'hydrodynamique, et on peut s'interroger sur sa pertinence aux petites échelles.

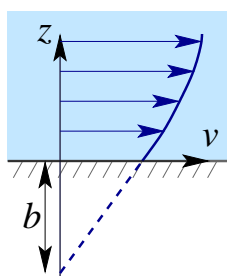


FIG. 1

Pour prendre en compte la possibilité d'un glissement du liquide sur la surface solide, on introduit alors une condition limite généralisée, dite de *glissement partiel*, qui relie la vitesse de glissement au taux de cisaillement à la paroi :

$$\left. \frac{\partial v_t}{\partial z} \right|_{z=z_w} = \frac{1}{b} v_t \Big|_{z=z_w}, \quad (1)$$

où v_t est la composante de la vitesse parallèle à la paroi, z_w est la position du mur et b est une longueur appelée *longueur de glissement* (figure 1). Dans cette expression, la longueur de glissement b s'interprète comme la profondeur (à l'intérieur du solide) à laquelle l'extrapolation linéaire du profil de vitesse vient s'annuler. La condition de non-glissement correspond ainsi à la limite $b = 0$.

De façon équivalente, la condition aux limites (1) peut être vue comme traduisant la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface : la contrainte de cisaillement $\eta(\partial v_t / \partial z)$ (où η est la viscosité du liquide) exercée par le liquide sur la paroi est égale par la contrainte de frottement exercée par la paroi sur le liquide, écrite sous la forme $\sigma_{xz} = \lambda v_t$, où λ est le coefficient de frottement interfacial reliant contrainte de frottement et vitesse de glissement. On retrouve alors la condition limite de glissement partiel avec $b = \eta / \lambda$.

De façon équivalente, la condition aux limites (1) peut être vue comme traduisant la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface : la contrainte de cisaillement $\eta(\partial v_t / \partial z)$ (où η est la viscosité du liquide) exercée par le liquide sur la paroi est égale par la contrainte de frottement exercée par la paroi sur le liquide, écrite sous la forme $\sigma_{xz} = \lambda v_t$, où λ est le coefficient de frottement interfacial reliant contrainte de frottement et vitesse de glissement. On retrouve alors la condition limite de glissement partiel avec $b = \eta / \lambda$.

Au-delà de l'aspect purement fondamental de l'étude de la condition limite en hydrodynamique, la compréhension et la maîtrise des phénomènes de glissement constituent un enjeu majeur inscrit dans le cadre de la récente évolution des micro et nanotechnologies. Les systèmes confinés aux échelles sub-microniques sont naturellement très sensibles aux effets de bords, dont le rôle reste essentiellement marginal aux échelles macroscopiques. Ainsi, la possibilité pour un liquide de glisser sur une surface solide

peut avoir des conséquences importantes pour des écoulements en microcanaux en terme non-seulement de perte de charge, mais également de profil de vitesse transverse. Dans les techniques d'analyse chimique ou biologique par exemple, la présence de glissement peut réduire la dispersion hydrodynamique due au gradient de vitesse entre le centre et la paroi du canal, cette dispersion étant *a priori* néfaste pour la séparation des espèces. La présence ou non de glissement à la paroi joue également un rôle important dans le cadre d'écoulements au sein de milieux nanoporeux, où la compréhension des effets de dissipation mécanique est essentielle en vue, par exemple, d'une application dans les amortissements de structures [102].

L'hypothèse de non-glissement à la paroi n'a jamais été mise en défaut à l'échelle macroscopique ; le glissement, s'il est présent, ne devrait donc se manifester qu'aux échelles micro ou nanométriques. L'étude de la condition limite hydrodynamique a par conséquent connu une très forte expansion depuis le début des années 2000 grâce au développement d'outils numériques et expérimentaux adaptés à ces échelles. Au niveau théorique un cadre relativement consensuel s'est dégagé, qui met en évidence le rôle crucial des propriétés de mouillage et de la rugosité. En revanche la situation expérimentale est beaucoup moins claire : si la possibilité d'un glissement liquide/solide est aujourd'hui attestée par de très nombreuses observations, les résultats quantitatifs sont très dispersés, et pas toujours compatibles avec le cadre théorique fixé. Dans le chapitre **I**, nous allons présenter une revue des études réalisées ; nous essaierons en particulier de comprendre l'origine de cette situation très confuse.

Ayant identifié les sources de difficultés potentielles pour la détermination de la condition limite hydrodynamique, nous avons développé une méthode originale fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. Cette méthode a été utilisée pour caractériser des surfaces ayant aussi fait l'objet d'une étude par SFA au sein de notre équipe [38]. L'utilisation de deux méthodes complémentaires sur les mêmes surfaces nous a ainsi permis de tester la robustesse des résultats obtenus, et de donner un poids particulier aux mesures réalisées pour la comparaison avec le reste de la littérature. Le chapitre **II** sera consacré à la présentation du dispositif développé et des résultats obtenus.

Il ressort des études réalisées dans notre équipe et d'un nombre important d'autres travaux expérimentaux que, sur des surfaces lisses, les longueurs de glissement ne dépassent pas la centaine de nanomètres. Cet ordre de grandeur, compatible avec les prédictions théoriques, est décevant vis-à-vis des applications microfluidiques : pour de telles longueurs de glissement, on ne s'attend pas à observer de modification significative des propriétés hydrodynamiques à l'échelle des microcanaux. L'étude que nous présenterons dans le chapitre **III** suggère cependant qu'un glissement nanométrique peut avoir des conséquences importantes à l'échelle macroscopique. Nous avons pour cela exploré, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, les conséquences d'une modification de la condition limite aux interfaces sur la dynamique des systèmes chargés. Ce travail nous a en particulier permis de montrer que les effets électrocinétiques, largement utilisés pour la manipulation de liquides ou de particules chargées dans les dispositifs microfluidiques [160], sont susceptibles d'être fortement affectés par la présence d'un glissement nanométrique.

Chapitre I

Condition limite hydrodynamique : état de l'art

Sommaire

	Définitions	10
1	Quelques travaux théoriques et numériques	11
1.1	Glissement intrinsèque	11
1.1.1	Rôle de l'interaction liquide-solide	11
1.1.2	Rôle des dimensions moléculaires	12
1.1.3	Linéarité de la condition limite	13
1.2	Glissement effectif	14
1.2.1	Rôle de la rugosité	14
1.2.2	Nanobulles	14
1.3	Conclusions sur les études numériques et théoriques	16
2	Méthodes expérimentales	17
2.1	Vélocimétrie	17
2.1.1	μ -PIV	17
2.1.2	Vélocimétrie Laser en Champ Proche	20
2.1.3	Corrélation de fluorescence	23
2.2	Mesures de dissipation	24
2.2.1	Perte de charge	25
2.2.2	Expériences de nanohydrodynamique	26
3	Bilan et discussion	32

Le problème de la condition limite hydrodynamique a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Si les travaux théoriques ont permis de dégager une vision claire et assez consensuelle du phénomène de glissement, les nombreux travaux expérimentaux ont aboutis à un ensemble de résultats très dispersés, à partir desquels il semble au premier abord difficile de dégager une vision expérimentale unifiée. Dans le cadre de cette revue, nous allons essayer de comprendre l'origine de cette situation apparemment très confuse.

Après avoir précisé quelques définitions importantes, nous allons dans un premier temps illustrer à l'aide de travaux représentatifs le cadre théorique qui a récemment émergé pour la description du glissement de liquides simples aux parois (section 1).

Nous tenterons dans un deuxième temps d'exposer de manière aussi représentative que possible l'ensemble des travaux expérimentaux et des résultats obtenus (section 2). Nous mettrons l'accent sur les techniques utilisées, afin de mettre en évidence leurs avantages et leurs limites potentielles. Nous proposerons alors une lecture critique des résultats expérimentaux (section 3), en nous appuyant d'une part sur les connaissances théoriques actuelles présentées au début du chapitre, et d'autre part sur les spécificités des techniques expérimentales mises en œuvre.

Le lecteur souhaitant trouver des informations complémentaires et des bibliographies exhaustives pourra se référer aux articles de revue parus sur le sujet [174, 162, 99], sur lesquels nous nous sommes appuyés pour réaliser cette synthèse.

Définitions

Nous introduisons tout d'abord la terminologie qui sera utilisée dans la suite de cette revue. Nous ferons en particulier la distinction entre glissement intrinsèque, glissement effectif et glissement apparent.

La notion de glissement *intrinsèque*, ou moléculaire, se rapporte à la situation expérimentale idéale d'un liquide en présence d'une paroi atomiquement lisse et parfaitement homogène. Dans cette situation, la seule échelle caractéristique est la taille des molécules, et le glissement —s'il est présent— résulte uniquement des interactions moléculaires entre le liquide et le solide. D'un point de vue expérimental, cette situation correspond par exemple au glissement sur une surface de mica clivée, exempte de tout défaut. Les approches théoriques et numériques sont par nature bien adaptées à l'étude du glissement intrinsèque.

En revanche, les mesures expérimentales ne donnent accès qu'à un glissement *effectif*. Les propriétés de glissement sont en effet caractérisées sur une zone de mesure dont la taille varie selon les dispositifs (de quelques μm^2 à quelques mm^2), mais qui reste toujours très supérieure à l'échelle moléculaire. S'il existe une échelle caractéristique intermédiaire, les hétérogénéités de glissement sont donc inévitablement moyennées à l'échelle de la zone de mesure. On note que, si la surface sondée est parfaitement homogène sur la zone de mesure, le glissement effectif s'identifie avec le glissement intrinsèque (cette situation étant d'autant plus difficile à réaliser que la zone de mesure est étendue).

Enfin, certaines techniques expérimentales permettent de déterminer directement la vitesse de glissement, mais avec une résolution largement supérieure à l'échelle moléculaire. Cette faible résolution peut alors conduire à l'observation d'un glissement *apparent*, pouvant trouver son origine dans des phénomènes prenant place à une échelle inférieure à la résolution, sans que la condition de non-glissement ne soit mise en défaut à l'échelle moléculaire (par exemple le phénomène d'électro-osmose est à l'origine d'un glissement apparent du liquide aux parois si celui-ci est observé avec une résolution supérieure à l'épaisseur de la double couche électrique). Le glissement apparent n'est donc que le symptôme d'un problème de résolution, et ne donne aucune indication sur la véritable condition limite hydrodynamique.

1 Quelques travaux théoriques et numériques

Nous allons dans cette section illustrer, à l'aide de quelques travaux représentatifs, le cadre théorique qui a émergé récemment pour la description du glissement de liquides simples (newtoniens) sur une paroi solide.

1.1 Glissement intrinsèque

La plupart des études théoriques et numériques se sont attachées à la caractérisation des propriétés de glissement intrinsèque. Ces études ont permis de dégager un certain nombre de paramètres clés (rôle de l'interaction liquide-solide, rôle des dimensions moléculaires), ainsi que de préciser les limites de la description en terme de condition de glissement partiel (linéarité de la condition limite).

1.1.1 Rôle de l'interaction liquide-solide

Il est assez naturel de penser que l'importance des frottements à l'interface dépend de l'importance des interactions moléculaires entre le liquide et le solide, qu'il est possible de caractériser au travers des propriétés de mouillage du liquide sur le solide.

Dès 1952, Tolstoy [166] essaye de quantifier l'importance de l'énergie interfaciale sur le glissement intrinsèque (cette étude a été reprise plus tard par Blake [19]). En utilisant des concepts de thermodynamique macroscopique à l'échelle moléculaire, Tolstoy considère la relation entre les énergies de surface et les mobilités moléculaires près d'une surface solide en calculant le travail que doit fournir une molécule pour créer le volume nécessaire à son déplacement, et comment ce travail est modifié près d'une surface. Le coefficient de diffusion d'une molécule est le produit de la taille moléculaire par une vitesse typique. Cette vitesse est donnée par $v = \sigma/\tau$, où τ est l'échelle de temps typique nécessaire pour passer d'une position moléculaire à une autre. Ce temps est relié à l'énergie nécessaire pour former un vide de taille σ , de l'ordre de l'énergie de surface $\gamma\sigma^2$, où γ est la tension de surface du liquide. Près d'un solide, cette énergie met en jeu les énergies de surface du liquide et du solide, d'où une éventuelle différence de mobilité près d'une paroi. Dans les situations de mouillage total, le modèle de Tolstoy prédit l'absence de glissement, la condition limite s'appliquant à environ 1 taille moléculaire à l'intérieur du liquide. Dans les situations de mouillage partiel en revanche, la mobilité des molécules augmente. On peut en déduire une expression pour la longueur de glissement :

$$\frac{b}{\sigma} = \exp\left(\frac{\alpha\sigma^2\gamma(1 - \cos\theta_c)}{k_B T}\right) - 1, \quad (\text{I.1})$$

où α est un paramètre sans dimension de l'ordre de 1 et θ_c est l'angle de contact à l'équilibre. Dans le cadre de ce modèle, la longueur de glissement augmente donc avec l'angle de contact, et peut largement dépasser la taille moléculaire.

Cette première description très qualitative a ensuite été complétée par un certain nombre de travaux théoriques et numériques plus quantitatifs. Nous citerons en particulier une approche combinée théorique et numérique développée par Bocquet et Barrat [21, 10, 11], dans laquelle une expression de la longueur de glissement est dérivée à partir de l'analyse des fluctuations autour de l'équilibre. D'après la théorie de la réponse

linéaire d'Onsager, la dynamique des petites fluctuations autour d'un état d'équilibre peut être décrite par les équations de Navier-Stokes et des conditions aux limites associées. Il est alors possible de déterminer les coefficients de transport du liquide en volume et à l'interface, et donc en particulier la longueur de glissement. Pour cela la fonction de corrélation temporelle de la quantité de mouvement d'un liquide confiné entre deux surfaces solides est déterminée par des simulations de dynamique moléculaire à l'équilibre.

Il est montré que la condition limite s'applique à environ une taille moléculaire à l'intérieur du liquide, indépendamment de la présence de glissement. Dans les situations mouillantes, une rugosité de la paroi de l'ordre de quelques pourcents de la taille moléculaire suffit à empêcher le glissement du liquide. Dans les situations non-mouillantes en revanche, le liquide glisse sur la paroi. La longueur de glissement augmente avec l'angle de contact, mais diminue avec la pression. Les longueurs de glissement mesurées peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres.

Ces prédictions théoriques sont en très bon accord avec les résultats de simulations de dynamique moléculaire hors-équilibre d'un liquide de Lennard-Jones. Ces résultats signifient en particulier qu'une même longueur de glissement peut être utilisée pour un taux de cisaillement strictement nul (équilibre) et pour un taux de cisaillement typique des simulations de dynamique moléculaire hors équilibre ($\dot{\gamma} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$), ce qui suggère que la longueur de glissement ne dépend pas du taux de cisaillement pour les valeurs intermédiaires. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la section 1.1.3.

1.1.2 Rôle des dimensions moléculaires

Les travaux présentés dans la section précédente montrent l'importance des propriétés de mouillage du liquide sur le solide. Néanmoins des systèmes modèles très simples ont été utilisés pour ces études dont le but était de mettre en évidence des comportements génériques. Nous allons maintenant présenter quelques travaux considérant des effets plus fins liés aux détails moléculaires du liquide et du solide.

En 1990, Thompson et Robbins [164] ont montré à l'aide de simulations de dynamique moléculaire que le glissement était lié à la structuration du liquide parallèlement à la paroi, induite par le potentiel périodique du solide. Celui-ci est donc en particulier influencé par la commensurabilité des densités du liquide et du solide. Cet effet, compréhensible dans le cadre de l'analyse théorique de Barrat et Bocquet [10], a été mis en évidence par une étude de Galea et Attard [56]. Toutefois les modifications du glissement détectées sont très faibles, et n'apparaissent que pour des valeurs extrêmes des paramètres, pas forcément représentatives de situations expérimentales réalistes.

Plus récemment, Jabbazadeh *et al.* [80] ont simulé par dynamique moléculaire l'écoulement d'alcanes entre des parois rugueuses. Il est montré que la taille relative des molécules par rapport à la rugosité des parois conditionne la présence de glissement.

Les structures moléculaires du liquide et de la paroi influencent ainsi les propriétés de frottement à l'interface, et donc le glissement intrinsèque. Néanmoins, ces effets sont faibles et ne modifient pas les grands traits de la description théorique du glissement. En particulier, ni le rôle crucial des propriétés de mouillage, ni l'amplitude nanométrique des longueurs de glissement ne sont remis en cause.

1.1.3 Linéarité de la condition limite

La condition limite de glissement partiel (1) définit une relation de proportionnalité entre le taux de cisaillement à la paroi $\dot{\gamma} = \partial_z v_t$ et la vitesse de glissement : $v_g = b\dot{\gamma}$, où b est la longueur de glissement.

L'hypothèse de réponse linéaire qui sous-tend cette relation est cependant susceptible de perdre sa validité pour les trop fortes sollicitations (taux de cisaillements trop importants). Le cas échéant, la longueur de glissement dépendra elle-même du taux de cisaillement, et on parlera de condition limite non-linéaire. D'un point de vue pratique, il est donc important de déterminer la valeur du taux de cisaillement critique, au delà duquel la condition limite cesse d'être linéaire.

Dans la plupart des études numériques du glissement, il a été vérifié que la condition limite était bien linéaire. Pourtant, du fait des forts confinements utilisés et de la faible durée des simulations moléculaires, la condition limite est sondée pour des taux de cisaillement très importants ($\dot{\gamma} > 10^8 \text{ s}^{-1}$) en comparaison de ceux accessibles expérimentalement ($\dot{\gamma} < 10^6 \text{ s}^{-1}$). On s'attend donc à ce que le régime linéaire soit valide dans toute la gamme de taux de cisaillements accessibles aux mesures expérimentales.

Pour aller au delà de cette argumentation, Thompson et Troian [165] ont spécifiquement étudié, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, les écarts à la linéarité de la condition limite. Ils ont ainsi montré qu'il pouvait exister, pour un fluide newtonien, une relation non-linéaire entre le taux de cisaillement au niveau de la paroi solide et la longueur de glissement. Pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ élevés, la longueur de glissement augmente avec le cisaillement et diverge même au-delà d'une valeur critique $\dot{\gamma}_c$. Il est également possible d'identifier une condition limite universelle : la figure I.1 représente l'évolution de b/b^0 en fonction de $\log(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)$, où b est la longueur de glissement et b^0 est sa valeur limite pour les faibles taux de cisaillement. Thompson et Troian proposent la loi d'évolution suivante : $b = b^0 \cdot \left(1 - \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{-\frac{1}{2}}$.

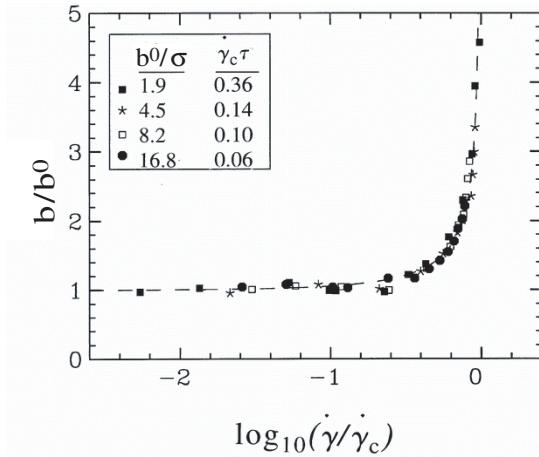


FIG. I.1 : Évolution de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement (les grandeurs sont adimensionnées) pour un liquide monoatomique (d'après [165]).

Le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ dépend des différents paramètres d'interaction entre le liquide et le solide; néanmoins, dans toutes les situations considérées, celui-ci reste de l'ordre de l'inverse du temps de relaxation des molécules de liquide, ce qui correspond pour des liquides simples à $\dot{\gamma}_c \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$; cette valeur est très largement supérieure aux taux de cisaillement rencontrés dans les expériences, qui ne dépassent

jamais 10^6 s^{-1} . En conséquence, lors de la caractérisation expérimentale du glissement intrinsèque, seul le régime linéaire devrait être mis en évidence.

1.2 Glissement effectif

L'essentiel des travaux théoriques et numériques ont été consacrés au glissement intrinsèque. Pourtant les mesures expérimentales ne donnent accès qu'à un glissement effectif, moyenné sur la zone de mesure. Nous présentons dans cette section un certain nombre d'études qui ont considéré l'influence de cet effet de moyenne sur la condition limite effective. Ces travaux ont permis de dégager le rôle important de la rugosité, qui peut nuire au glissement (voir 1.2.1), ou au contraire l'exacerber lorsqu'elle favorise la présence de poches de gaz à l'interface (voir 1.2.2).

1.2.1 Rôle de la rugosité

La rugosité de la surface solide joue un rôle très important pour la condition limite. D'après les travaux de Richardson [144], la présence de rugosités microscopiques suffit en général à rendre pertinente la condition limite de non-glissement pour un écoulement macroscopique, même si localement la surface solide est parfaitement glissante. Richardson résout pour cela l'équation hydrodynamique de Stokes pour un écoulement bidimensionnel soumis à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé et évoluant au voisinage d'une paroi présentant un motif périodique de rugosité. La dimension caractéristique de la rugosité ϵ est choisie très inférieure à l'échelle typique L de l'écoulement volumique. En admettant que la paroi est partout mouillée par le fluide, Richardson montre alors qu'en présence de rugosité, la longueur de glissement $b = v_t/\dot{\gamma}$ reste toujours de l'ordre de ϵ , et ce quelque soit la nature locale de la condition limite hydrodynamique considérée (non-glissement ou glissement parfait).

1.2.2 Nanobulles

Le calcul réalisé par Richardson suppose que le liquide est partout en contact avec la paroi. Sur des surfaces hydrophobes cependant, la rugosité peut favoriser l'apparition de poches de gaz nanométriques (nanobulles). En première approximation, le liquide glisse sans frottement sur ces nanobulles qui agissent alors comme des hétérogénéités chimiques, caractérisées par une longueur de glissement infinie. Nous allons discuter tout d'abord de l'existence des nanobulles et des facteurs pouvant favoriser leur apparition, puis nous nous appuierons sur quelques travaux représentatifs pour discuter de leur influence sur le glissement effectif.

a. Existence Depuis quelques années, les nanobulles font l'objet de nombreuses études expérimentales. Nous nous contenterons de citer les deux premiers travaux faisant état de l'observation de nanobulles, ainsi que quelques travaux présentant un intérêt particulier (pour une liste plus complète de ces études, se reporter à l'article de revue de Lauga *et al.* [99]).

Ishida *et al.* [77], puis Tyrrell et Attard [171, 172] ont mis en évidence, par AFM en mode tapping, la présence de bulles de gaz sur des surfaces hydrophobes plongées dans l'eau (figure I.2). Ces bulles apparaissent sous une forme assez aplatie, avec une hauteur

typique de quelques dizaines de nanomètres pour une largeur de l'ordre d'une centaine de nanomètres (d'où le nom de nanobulles).

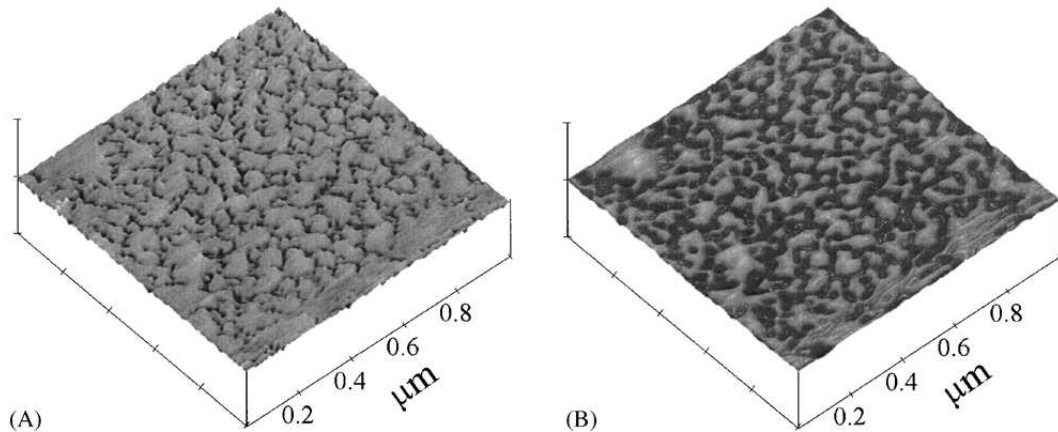


FIG. I.2 : Images d'AFM en mode tapping d'une surface de verre rendue hydrophobe, immergée dans l'eau (d'après [9]). L'image A correspond à une image en phase (échelle verticale : 10°) ; l'image B correspond à une image en hauteur (échelle verticale : 30 nm).

Plus récemment Steitz *et al.* [158] ont étudié la structure de l'interface eau/polystyrène par des expériences de réflectivité de neutrons. Aucune bulle de gaz n'est observée par cette méthode, mais une couche de déplétion de 2 à 5 nm est détectée, qui pourrait agir comme un précurseur pour la nucléation des nanobulles. Les mêmes surfaces, observées à l'AFM, révèlent effectivement la présence de nanobulles.

L'existence des nanobulles, attestée par de très nombreuses observations expérimentales, suscite toutefois un certain nombre de questions théoriques, concernant en particulier leur origine : les nanobulles existent-elles de manière native, ou apparaissent-elles comme une conséquence du forçage ? Le fait que celles-ci ne puissent être observées que par AFM semble en effet suggérer que l'interaction avec l'écoulement joue un rôle important.

b. Influence sur la condition limite Vinogradova *et al.* [175] ont été parmi les premiers à suggérer que la présence de nanobulles au niveau de parois hydrophobes pourrait modifier de manière importante le glissement sur ces surfaces. De manière qualitative, on s'attend en effet à ce qu'une couche de gaz intercalée entre le solide et le liquide agisse comme un coussin d'air, sur lequel le liquide pourra glisser très fortement. Un certain nombre d'études ont décrit l'influence sur le glissement d'une couche de gaz [41] ou d'une couche de liquide de faible viscosité [173, 7] *homogènes* sur le glissement. Nous nous contenterons d'en retenir que les longueurs de glissement calculées sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux longueurs de glissement intrinsèques.

En présence de nanobulles, la surface peut alors être modélisée comme « chimiquement hétérogène », avec une alternance de zones faiblement glissantes (solide) et de zones très fortement glissantes (gaz). Dès 1972, ce problème a été résolu analytiquement par Philip [134] dans le cas simple d'un canal circulaire présentant des rainures parallèles à l'écoulement, alternativement non-glissantes ($b_1 = 0$) et parfaitement glissantes

($b_2 = \infty$). La longueur de glissement effective dépend de la fraction de canal parfaitement glissante, et est limitée par la périodicité L des rainures. Ce calcul a été étendu au cas de rainures perpendiculaires à l'écoulement par Lauga et Stone [101] : la longueur de glissement est alors simplement réduite de moitié par rapport au cas parallèle.

Plus récemment Cottin-Bizonne *et al.* [36] ont résolu numériquement le cas plus général d'une surface plane pour un motif et des longueurs de glissement arbitraires. La méthode développée a en particulier été appliquée à une situation représentative d'une surface glissante recouverte de nanobulles. Dans ce cas la longueur de glissement sur le solide correspond à un glissement intrinsèque ($b_1 = b_0$ de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) ; en première approximation, la longueur de glissement b_2 sur les nanobulles est choisie infinie (frottements négligés). La périodicité des motifs est de l'ordre de l'extension latérale des nanobulles, soit L de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Il est montré que la longueur de glissement effective est alors limitée par la plus grande des longueurs b_0 et L . Ainsi, même en présence de nanobulles la valeur du glissement effectif ne devrait pas pouvoir dépasser quelques centaines de nanomètres (on a de plus négligé dans cette description l'effet de la recirculation du gaz au sein des nanobulles et l'effet de rugosité lié à leur courbure, qui tous deux vont détériorer les propriétés de glissement).

En conclusion, les études théoriques montrent que la présence de nanobulles peut être à l'origine de glissements effectifs importants, mais ne dépassant toutefois pas quelques centaines de nanomètres. Ces mêmes nanobulles pourraient d'autre part donner lieu à une condition limite effective non-linéaire [101, 98], résultant de la déformation dynamique des bulles en réponse au forçage extérieur.

1.3 Conclusions sur les études numériques et théoriques

Les études théoriques et numériques du glissement ont permis de faire émerger un cadre consensuel bien défini. Dans cette description, il est en particulier nécessaire de distinguer le glissement intrinsèque, directement relié aux interactions moléculaires entre le liquide et le solide, et le glissement effectif, qui résulte d'un processus de moyenne à une échelle grande devant la taille moléculaire.

Le glissement *intrinsèque* de liquides simples est principalement contrôlé par les propriétés de mouillage du liquide sur le solide. Sur des surfaces mouillantes, la rugosité atomique des surfaces suffit à empêcher le glissement du liquide. Sur des surfaces non-mouillantes en revanche, un glissement peut apparaître. Les longueurs de glissement mises en évidence sont de l'ordre de la dizaine de tailles moléculaires. Enfin la condition limite hydrodynamique intrinsèque reste linéaire pour toute la gamme de taux de cisaillement accessibles expérimentalement.

Le glissement *effectif* est très sensible à la rugosité de surface, qui augmente les frottements et nuit au glissement. Cependant, sur des surfaces non-mouillantes, la rugosité peut promouvoir l'existence de nanobulles de gaz. Dans cette situation, le glissement effectif est exacerbé, et la condition limite effective peut devenir non-linéaire pour les taux de cisaillement expérimentaux.

Bien que la relative simplicité des modèles moléculaires utilisés limite *a priori* la possibilité de comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux, on ne s'attend pas à ce que les conclusions qualitatives et les ordres de grandeur mis en évidence soient remis en cause par l'utilisation de modèles plus raffinés.

2 Méthodes expérimentales

Contrairement à la situation théorique, une vision expérimentale nette peine à émerger des nombreux résultats obtenus, ce qui souligne au passage la difficulté des mesures de glissement.

Dans un souci d’objectivité, nous allons dans cette section exposer de manière aussi représentative que possible de l’ensemble des travaux expérimentaux consacrés *a priori* à la caractérisation du glissement *intrinsèque*. Afin de bien comprendre l’origine des difficultés expérimentales, nous essaierons de mettre en évidence les avantages et les faiblesses des différentes techniques utilisées. Celles-ci peuvent être classées en deux grandes catégories : nous présenterons tout d’abord les méthodes de vélocimétrie (sous-section 2.1), qui semblent les plus naturelles pour l’étude de la condition limite. Nous présenterons ensuite d’autres méthodes plus indirectes, fondées sur des mesures de dissipation (sous-section 2.2). Nous verrons en effet que celles-ci pourront permettre d’obtenir des résolutions plus adaptées à la caractérisation du glissement intrinsèque.

Nous proposerons ensuite dans la section 3 une lecture critique de l’ensemble de ces résultats en nous appuyant d’une part sur les connaissances théoriques actuelles — présentées dans la section précédente—, et d’autre part sur les spécificités des techniques expérimentales que nous allons détailler dans cette section.

Afin de ne pas alourdir cette présentation, nous avons essayé de mettre en évidence les résultats qualitatifs importants des études présentées. Les données quantitatives concernant les caractéristiques des systèmes utilisés et les résultats obtenus ont ainsi été reportées dans plusieurs tables, associées aux différentes techniques expérimentales.

2.1 Vélocimétrie

La manière la plus naturelle, et *a priori* la plus directe, d’accéder à la longueur de glissement consiste à déterminer la vitesse du liquide au voisinage de la paroi, soit par une mesure complète du profil de vitesse, soit par une mesure locale de la vitesse à la paroi (complétée par la connaissance du taux de cisaillement). Nous présentons dans cette partie les différentes méthodes employées ainsi que les résultats obtenus.

2.1.1 μ -PIV

Lorsqu’un liquide s’écoule dans un canal, la présence de glissement aux parois modifie l’ensemble du champ de vitesse, car la vitesse de glissement s’ajoute dans tout le canal à la vitesse de Poiseuille. La mesure du profil de vitesse complet permet donc de caractériser la condition limite hydrodynamique. La méthode de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV pour *Particle Image Velocimetry*) permet de déterminer le champ de vitesse dans un liquide grâce à l’observation de particules fluorescentes entraînées par l’écoulement. On remarque qu’au voisinage des parois, la vitesse des particules peut différer de celle du liquide, du fait des interactions hydrodynamiques entre les particules et les parois. Néanmoins les mesures de vitesse étant aussi effectuées loin des parois, cet effet —s’il est bien pris en compte— n’affecte pas la précision des mesures. Nous allons maintenant présenter les travaux de deux équipes qui ont étudié l’influence des propriétés de mouillage sur la condition limite à l’aide de cette technique.

Tretheway et Meinhart [167] ont utilisé la technique de PIV pour réaliser des profils de vitesse de l'eau s'écoulant dans des canaux de $30 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m} \times 8,25 \text{cm}$, lorsqu'un débit constant est imposé. Le liquide utilisé est de l'eau désionisée contenant des billes fluorescentes de 300nm de diamètre. Ces billes servent de marqueurs et permettent de remonter au profil de vitesse de l'écoulement : elles sont excitées par un faisceau laser (elles absorbent la lumière verte et réémettent de la lumière rouge) pendant une durée de 10ns qui correspond à la durée d'une impulsion Laser combinée au temps de décroissance de la fluorescence. Une deuxième impulsion Laser est envoyée $150 \mu\text{s}$ plus tard. Les deux images correspondant à ces excitations sont capturées par une caméra CCD qui reçoit la lumière émise par les sondes fluorescentes. Les images sont analysées par un logiciel de PIV, qui permet de remonter au profil de vitesse. La figure I.3 représente le système de mesures μ -PIV utilisé.

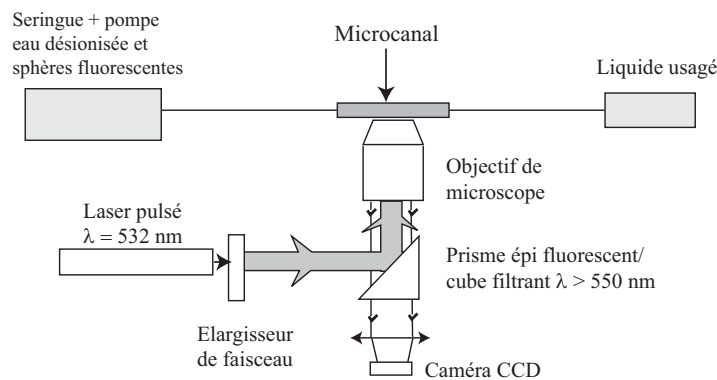


FIG. I.3 : Schéma de principe du système μ -PIV.

Les mesures sont réalisées dans une nappe de liquide perpendiculaire à la paroi d'intérêt (voir figure I.4), de dimensions latérales $25 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ et d'épaisseur $1,8 \mu\text{m}$, déterminée par la profondeur de champ de l'optique de détection. La résolution spatiale du dispositif est limitée par la taille des zones d'interrogations utilisées par le logiciel de PIV et par la profondeur de champ. Celle-ci est ainsi de $14,7 \mu\text{m}$ dans la direction de l'écoulement, $0,9 \mu\text{m}$ dans la direction perpendiculaire à la paroi et $1,8 \mu\text{m}$ dans la troisième direction. Le profil de vitesse est alors réalisé avec un pas de 450nm afin de satisfaire le critère de Nyquist pour l'échantillonnage. La position de la paroi est déterminée en repérant le plan de mesure de la vitesse au niveau duquel les marqueurs disparaissent, ce qui se traduit par l'échec de la méthode de PIV¹. La position de la paroi est en conséquence déterminée avec une précision de 450nm , qui limite la résolution des mesures de longueur de glissement.

Pour des canaux hydrophiles (en verre), les mesures sont compatibles avec l'hypothèse de non-glissement. Pour des canaux hydrophobes en revanche, une vitesse de glissement apparente est mesurée. Cette vitesse est d'environ 10% de la valeur de la vitesse de l'écoulement, ce qui correspond à une longueur de glissement de l'ordre du

¹Cette méthode suppose que les marqueurs occupent tout le volume de liquide, jusqu'au contact de la paroi : il a cependant été montré, dans le cadre d'une étude de vélocimétrie par corrélation de fluorescence réalisée par Lumma *et al.* [109], que cette hypothèse pouvait être mise en défaut. Cette étude sera présentée par la suite (page 23).

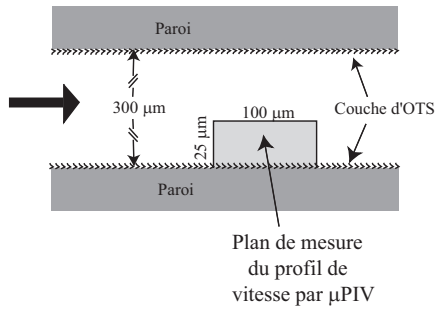


FIG. I.4 : Schéma d'une coupe de microcanal étudié par Tretheway et Meinhart. La zone sur laquelle le profil de vitesse est déterminé par μ -PIV apparaît en gris clair.

micromètre. La linéarité de la condition limite n'a pas été testée dans cette étude.

Le glissement apparent mesuré dans ces premières expériences est très grand devant les prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque. Dans le but de clarifier la situation expérimentale, P. Joseph et P. Tabeling [82] ont tenté de reproduire les mesures de Tretheway et Meinhart [167]. La technique de PIV a été utilisée pour mesurer des profils de vitesse de l'eau dans des microcanaux de $10\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 1\ \text{cm}$ en verre et PDMS. Le liquide utilisé est de l'eau désionisée contenant des billes fluorescentes de 100 ou 200 nm de diamètre. Les mesures sont cette fois-ci effectuées dans une nappe de liquide parallèle à la paroi d'intérêt, et les profils de vitesse sont réalisés en déplaçant l'objectif à l'aide d'un piézoélectrique. Cette modification du montage permet de connaître la position verticale de la nappe avec une excellente précision relative (10 nm), et de déterminer le profil de vitesse avec un pas de mesure beaucoup plus fin (50 nm). Les dimensions latérales de la nappe sont de $12\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ pour une épaisseur de 0,5 μm , définie par la profondeur de champ. La vitesse est déterminée avec une précision de 1 %. La position de la paroi est fixée avec une précision de 30 nm, grâce au repérage de billes adsorbées (en très faible quantité) à la paroi. Finalement, l'ajustement parabolique du profil de vitesse loin des parois permet de déterminer la longueur de glissement avec une précision de 100 nm, sans précédent pour la méthode employée.

Sur des surfaces de verre hydrophiles et des surfaces rendues hydrophobes par silanisation, aucun effet de glissement significatif au vu des incertitudes de mesures n'est observé.

Ainsi, dans le cadre de cette nouvelle étude bénéficiant d'une sensibilité notablement améliorée, aucune longueur de glissement supérieure à 100 nm n'a été observée, quelles que soient les propriétés de surface considérées. Ces mesures sont compatibles avec les prédictions numériques pour le glissement intrinsèque, et nettement inférieures à celles reportées par Tretheway et Meinhart.

Ceux-ci ont d'ailleurs récemment suggéré [168] que les glissements importants reportés dans leur première étude [167] seraient dus à la présence de nanobulles au niveau des parois, et ne correspondraient donc pas à une mesure du glissement intrinsèque. Pour mettre en évidence le mécanisme suggéré, de nouvelles mesures de longueur de glissement ont été effectuées [169] en faisant varier la quantité et le type de gaz dissout dans le liquide en écoulement, ainsi que la pression. Les premiers résultats montrent qu'une augmentation de la pression détruit l'effet de glissement géant, ce qui semble confirmer le rôle important des nanobulles.

Conclusions sur la technique de PIV Les mesures de glissement réalisées par PIV sont résumées dans la table I.1. Cette technique présente l'avantage de donner accès au profil de vitesse et de permettre ainsi une mesure *directe* des vitesses de glissement. Cependant, sa résolution limitée ne lui permet pas de détecter des longueurs de glissement nanométriques, correspondant aux prédictions théoriques pour le glissement intrinsèque.

On note qu'en effet aucun glissement supérieur à 100 nm n'a été détecté par Joseph et Tabeling [82] pour de l'eau sur des surfaces lisses hydrophiles et hydrophobes. D'autre part, les glissements importants reportés par Tretheway et Meinhart [167] ont été attribués à la présence de poches de gaz au niveau des parois [168, 169], et ne correspondraient donc pas à une mesure du glissement intrinsèque.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Tretheway [167]	eau	verre	total	—	10^2 s^{-1}	non	—
	eau	verre+OTS	120°	0,2 nm	"	$900 \pm 450 \text{ nm}$	—
Joseph [82]	eau	verre	total	0,5 nm rms	10^2 s^{-1}	$50 \pm 100 \text{ nm}$	—
	eau	verre+OTS	95°	"	"	$-35 \pm 100 \text{ nm}$	—
	eau	verre+CDOS	95°	"	"	$57 \pm 100 \text{ nm}$	—

TAB. I.1 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode de PIV. Signification des abréviations : OTS : octadécyltrichlorosilane : CDOS : chlorodiméthylchlorosilane.

2.1.2 Vélocimétrie Laser en Champ Proche

Pit, Hervet et Léger [135, 136, 137] ont développé une technique originale, dite de vélocimétrie Laser en champ proche (VLCP), fondée sur la réflexion totale et la récupération de fluorescence après photoblanchiment (FRAP pour *Fluorescence Recovery After Photobleaching*), qui permet de déterminer la vitesse d'un liquide au voisinage d'une paroi. Pour cela, un liquide est cisailé entre deux disques parallèles sur une piste circulaire de 32 mm de rayon moyen et 5 mm de large (voir figure I.5). L'épaisseur de fluide est d'environ 190 μm . Le taux de cisaillement peut être ajusté entre 10^2 et 10^4 s^{-1} . Des sondes fluorescentes de taille comparable à celle des molécules du fluide simple étudié sont utilisées comme traceurs de l'écoulement. Ces sondes fluorescentes sont photoblanchies à l'intérieur d'un cylindre (de diamètre 60 μm) perpendiculaire aux faces du disque, par l'impulsion courte (20 ms) d'un faisceau Laser focalisé de forte intensité (phase d'écriture). Un second faisceau Laser arrive alors sur la surface en réflexion totale. L'onde évanescente associe la fluorescence au voisinage de la surface sur une profondeur de pénétration d'environ 80 nm (phase de lecture). L'intensité de ce faisceau est beaucoup plus faible que celle du faisceau de photoblanchiment, ce qui permet d'exciter la fluorescence sans produire de photoblanchiment additionnel. L'intensité de fluorescence croît au cours du temps à cause du transport par convection et par diffusion des sondes non photoblanchies dans la zone éclairée par l'onde évanescente. La cinétique de récupération de fluorescence après photoblanchiment reflète la vitesse du fluide au voisinage de la paroi. Pour résumer, l'expérience peut être décomposée en trois étapes comme indiqué sur la figure I.6 :

1. l'onde évanescente, associée au Laser de faible puissance en réflexion totale, excite les sondes fluorescentes pour donner une valeur d'intensité de référence ;

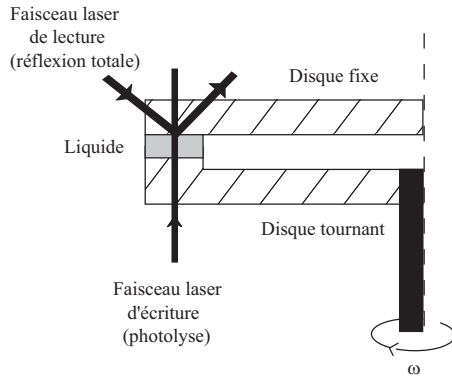


FIG. I.5 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour les expériences de VLCP.

- le Laser de grande puissance photoblanchit les marqueurs pendant 50 ms (phase d'écriture) ;
- l'onde évanescente, associée au laser de faible intensité, excite sur la même zone les sondes fluorescentes non photoblanchies (phase de lecture). Au début l'intensité de fluorescence est faible, puis l'écoulement du liquide emmène de nouvelles sondes dans la zone de lecture, tout en évacuant les sondes photoblanchies. On observe donc une augmentation de l'intensité, jusqu'à retrouver la valeur de référence.

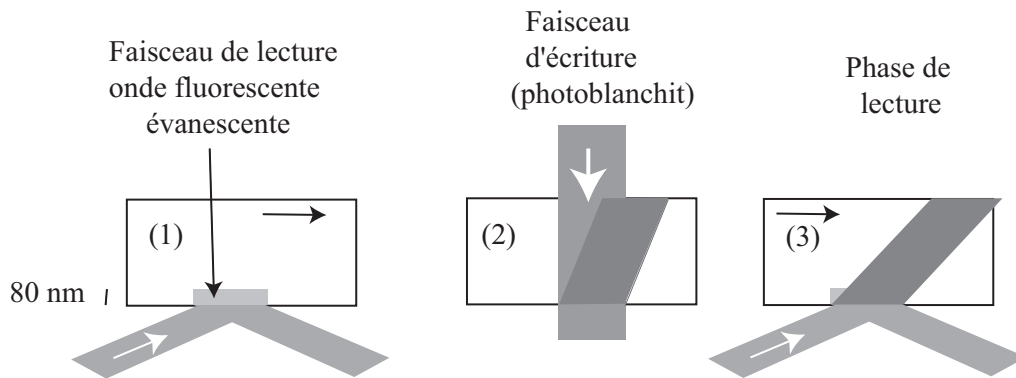


FIG. I.6 : Schéma de principe de la procédure utilisée pour les mesures de FRAP.

Les signaux sont ensuite analysés en tenant compte du transport des marqueurs par convection et par diffusion. Les longueurs de glissement sont déterminées avec une résolution d'environ 20 %.

Cette méthode a été utilisée pour étudier l'écoulement de l'hexadécane sur une surface de saphir très lisse (rugosité de 0,4 nm rms mesurée par réflectivité de rayons X). La surface a été traitée chimiquement afin de présenter différentes caractéristiques de mouillabilité. De plus, la réalisation de greffages incomplets permet de conférer une certaine rugosité à la surface.

Les résultats obtenus (résumés dans la table I.2) montrent que le glissement dépend à la fois des propriétés de mouillage du liquide sur le solide et de la rugosité de la surface : ainsi une interaction non-mouillante favorise le glissement ; au contraire, la présence de rugosité nuit au glissement, jusqu'à éventuellement le supprimer, même sur une surface hydrophobe. Les longueurs de glissements mises en évidence sont de l'ordre

de la centaine de nanomètres, et ne dépendent pas du taux de cisaillement. On note qu'un glissement est observé sur la surface de saphir nue, totalement mouillante pour l'hexadécane.

Dans une étude plus récente, Schmatko *et al.* [151] étudient le rôle des propriétés de mouillage et de la forme des molécules du liquide sur le glissement. Grâce à l'utilisation d'une procédure d'analyse rationalisée, les longueurs de glissement sont déterminées avec une résolution de 50 nm. Les deux liquides utilisés sont le squalane et l'hexadécane. Les tensions de surface de ces liquides étant très similaires, ceux-ci présentent donc les mêmes propriétés de mouillage sur des surfaces identiques. Ainsi la principale différence entre ces deux liquides provient de la forme des molécules : tandis que la molécule d'hexadécane est linéaire et peut être assimilée à un « cigare » allongé, la molécule de squalane est ramifiée et de forme plutôt sphérique. Les propriétés de glissement sont caractérisées sur la même surface de saphir, traitée chimiquement afin d'obtenir différentes propriétés de mouillage.

Pour les deux liquides considérés, la longueur de glissement augmente sur les surfaces de moins en moins mouillantes (et de rugosités identiques). Par ailleurs, le squalane glisse systématiquement moins que l'hexadécane sur les mêmes surfaces (un glissement est observé pour l'hexadécane sur le saphir nu, donc pour une interaction mouillante). Il est suggéré que la forme des molécules, en affectant leur organisation près des parois, facilite ou au contraire empêche le glissement. Cette hypothèse est supportée par des simulations de dynamique moléculaires comparant la structure d'alcane linéaires ou ramifiés confinés [59, 66]. Ces nouveaux résultats montrent que le glissement ne dépend pas uniquement des propriétés de mouillage et de rugosité de surface, mais qu'il peut aussi être affecté par la forme et la taille des molécules de liquide.

Enfin le rôle de la rugosité a été exploré [150]. Pour cela, des nanoparticules de polymères branchés sont greffées sur des surfaces hydrophobes. Dans le cadre de l'étude principale, les particules greffées ont une hauteur de l'ordre de 30 nm, et différents taux de couverture sont étudiés. Le liquide utilisé est l'hexadécane, puisque celui-ci a démontré de meilleures propriétés de glissement que le squalane. Un taux de couverture de 5 % suffit à diminuer la longueur de glissement d'un tiers, et dès 22 % la condition de non-glissement est retrouvée. Il est d'autre part montré, en utilisant des particules de différentes tailles, que le glissement diminue avec la hauteur des rugosités.

Conclusions sur la méthode de VLCP Les résultats des expériences de VLCP sont résumés dans la table I.2.

Cette technique présente l'avantage de donner accès à la vitesse du liquide au niveau de la paroi sans qu'il soit nécessaire d'en déterminer la position (cette étape limitant en général la résolution des méthodes de vélocimétrie). Néanmoins la mesure de la vitesse de glissement n'est pas directe, puisqu'il faut analyser le retour de fluorescence par convection et diffusion des marqueurs. Cette analyse est rendue délicate pour les liquides simples étudiés car la diffusion des marqueurs est dans ce cas importante : l'évolution de la fluorescence dans le volume d'étude est alors affectée par la dynamique du liquide sur une échelle plus grande que celle associée à l'onde évanescence, pouvant aller jusqu'au micromètre.

Les conclusions des études de VLCP sur les rôles respectifs des propriétés de mouillage et de la rugosité valident les prédictions théoriques. On note toutefois deux points de

désaccord du point de vue quantitatif : d'une part les ordres de grandeurs mis en évidence sont supérieurs aux attentes théoriques pour le glissement intrinsèque ; d'autre part un glissement est observé dans une situation mouillante, pour l'hexadécane sur une surface de saphir lisse.

Enfin, les expériences de Schmatko *et al.* [151] montrent que la géométrie des molécules de liquide peut jouer un rôle. Ce dernier point motive l'utilisation de modèles plus réalistes de liquides dans les simulations, qui permettraient de comprendre plus finement les mécanismes à l'origine du glissement, et de comparer de manière plus quantitative les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux.

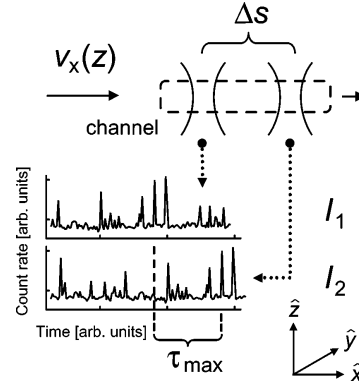
	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Pit [137]	hexadécane	saphir	total	0,4 nm rms	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$175 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+FDSi	65°	$> 0,4 \text{ nm rms}$	"	non	—
	"	saphir+OTS	40°	0,4 nm rms	"	$400 \pm 100 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTSi	—	$> 0,4 \text{ nm rms}$	"	$100 \pm 50 \text{ nm}$	L
Schmatko [151]	hexadécane	saphir	total	0,4 nm rms	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$115 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+SiH	20°	"	"	$200 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTS	40°	"	"	$350 \pm 50 \text{ nm}$	L
	squalane	saphir	total	"	"	$50 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+OTS	40°	"	"	$175 \pm 50 \text{ nm}$	L
Schmatko [150]	hexadécane	saphir+SiH+214Pbut.015	—	30 nm pp	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	$140 \pm 50 \text{ nm}$	L
	"	saphir+SiH+214Pbut.22	—	"	"	non	—

TAB. I.2 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode de VLCP. Signification des abréviations utilisées : FDS : perfluorodécane-trichlorosilane ; OTS : octadécyltrichlorosilane ; i : greffage incomplet ; SiH : chlorodiméthyltrisiloxane ; 214Pbut, suivi du taux de recouvrement : particules de 214-50-50-70 polybutadiène.

2.1.3 Corrélacion de fluorescence

Lumma *et al.* [109] ont réalisé des mesures de vitesse dans des micro-canaux par une méthode de corrélation de fluorescence. La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*) est un outil fondé sur la mesure des fluctuations d'intensité de la fluorescence émise dans un volume réduit, généralement obtenu par la focalisation d'un faisceau Laser (nous aurons l'occasion de présenter plus en détail cette technique dans le chapitre suivant). La FCS permet de mesurer les propriétés dynamiques locales de marqueurs fluorescents. Si ces marqueurs sont entraînés par un liquide en mouvement, il est ainsi possible d'accéder à la vitesse locale du liquide (en supposant que celle-ci s'identifie à la vitesse des marqueurs). Selon les auteurs, l'utilisation de la FCS pour mesurer des vitesses présente cependant un certain nombre d'inconvénients : le signal de convection est couplé à la diffusion des marqueurs, la direction de l'écoulement n'est pas connue, et il n'est pas possible réaliser les mesures très près de surfaces car le volume confocal est alors mal caractérisé. Afin de s'affranchir de ces limitations, un dispositif utilisant deux spots Laser distincts est utilisé (le principe de la mesure est détaillé sur la figure I.7). Le signal de convection peut ainsi être découplé de la diffusion des marqueurs, seule la composante de la vitesse dans une direction connue est mesurée, et la distance entre les deux spots reste inchangée au voisinage d'une paroi.

FIG. I.7 : Principe de la vélocimétrie par corrélation de fluorescence. Deux spots Laser sont séparés d'une distance Δs ; la corrélation temporelle des signaux provenant de chaque spot fournit le temps mis par les marqueurs pour passer d'un spot à l'autre, ce qui permet de déterminer leur vitesse (d'après [109]).



Grâce à ce dispositif, la condition limite est testée pour des solutions aqueuses de NaCl sur des parois de verre (de rugosité 3 nm rms) et de mica (atomiquement lisses). Des longueurs de glissement *apparentes* de l'ordre d'une fraction de micromètre sont observées, qui varient avec la taille des marqueurs utilisés et la concentration en sel.

Il est cependant montré que ces mesures ne correspondent pas à un glissement réel, mais trouvent leur origine dans un biais de la méthode utilisée pour la localisation des parois. Celle-ci est en effet fondée sur l'étude du profil d'intensité moyenne, et suppose que les marqueurs occupent tout le volume du canal. Il existe cependant une zone d'exclusion au niveau des parois due à la répulsion électrostatique. En tenant compte de cet effet dans l'interprétation des données, les mesures sont finalement compatibles avec une condition de *non-glissement du liquide* à la paroi.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence un artefact possible des mesures de vélocimétrie utilisant des billes comme marqueurs, lié à la répulsion électrostatique des billes par les parois. Cet effet permet cependant de contrôler et d'accélérer le transport de nano-particules dans les micro-canaux, simplement en jouant sur la concentration en électrolyte.

2.2 Mesures de dissipation

Les mesures de vélocimétrie semblent au premier abord les mieux adaptées à la mesure du glissement puisque la vitesse du liquide et le taux de cisaillement sont mesurés directement au voisinage de la paroi. Néanmoins ces méthodes souffrent d'une résolution limitée (au mieux 50 nm), *a priori* insuffisante pour la caractérisation du glissement intrinsèque.

Nous allons maintenant présenter une deuxième catégorie de méthodes, fondées sur la mesure de la dissipation liée aux frottements à l'interface liquide/solide. Ces techniques sont *a priori* plus indirectes et nécessitent une étape d'analyse. Nous allons cependant montrer que celles-ci sont potentiellement plus précises, avec des résolutions nanométriques adaptées à la caractérisation du glissement intrinsèque.

Nous présenterons tout d'abord les mesures « macroscopiques » de perte de charge pour leur intérêt historique, puis nous nous intéresserons aux expériences de nanohydrodynamique par SFA et AFM.

2.2.1 Perte de charge

Il est possible de caractériser la condition limite hydrodynamique en étudiant la relation entre le débit et la pression dans un canal de petite taille. En effet, en présence de glissement à la paroi le débit mesuré pour une différence de pression donnée est plus important. Le facteur d'amplification dépend de la géométrie du canal, mais il met en jeu le rapport de la longueur de glissement et de la taille caractéristique du canal. La sensibilité des mesures est donc limitée en particulier par la taille des canaux.

La méthode de perte de charge est historiquement la première à avoir été utilisée pour l'étude du glissement hydrodynamique de liquides simples. Néanmoins celle-ci souffre de plusieurs faiblesses qui limitent sa pertinence pour l'étude du glissement intrinsèque. Tout d'abord les propriétés de glissement sont moyennées sur une zone très grande, pouvant atteindre plusieurs mm^2 . De plus il est très difficile de réaliser des traitements de surface homogènes à l'intérieur des canaux, ainsi que de caractériser les surfaces obtenues *in situ*. Enfin les incertitudes liées à la détermination des dimensions du canal limitent la résolution des mesures.

Les caractéristiques des systèmes étudiés ainsi que les résultats quantitatifs obtenus par les différents groupes sont détaillés dans la table I.3. Nous allons maintenant présenter de manière plus qualitative les travaux effectués.

Dès 1956, Schnell [152] observe le glissement de l'eau sur des surfaces hydrophobes, par des expériences de perte de charge dans des capillaires de verre millimétriques. Une augmentation du débit est observée lorsque les capillaires sont rendus hydrophobes par silanisation. Cette augmentation peut aller jusqu'à 5 % de la valeur mesurée sur du verre nu, ce qui correspond à une longueur de glissement de plusieurs micromètres (Schnell suppose que l'hypothèse de non-glissement est vérifiée sur le verre nu). Lorsque l'écoulement devient turbulent, l'écart de débit entre le cas mouillant et le cas non-mouillant disparaît.

Cette étude préliminaire a depuis été complétée par un certain nombre de travaux qui ont mis en évidence le rôle des propriétés de mouillage et de la taille des molécules de liquide.

En 1984, Churaev *et al.* [33] ont caractérisé le glissement du mercure dans des capillaires de quartz et de l'eau dans des capillaires de quartz silanisés. Les rayons des capillaires utilisés (de 0,3 à 8 μm) sont déterminés avec une précision de 0,5 % par des mesures de perte de charge et de pression capillaire pour des liquides mouillant totalement les parois (benzène et CCl_4) ; l'accord des résultats des deux méthodes indique l'absence de glissement pour ces liquides. Les angles de contact de l'eau sur les surfaces silanisées sont assez dispersés, ce qui est attribué à une couverture non-homogène (la notion de glissement effectif prend dans ce cas tout son sens). Dans les deux situations non-mouillantes, un glissement à la paroi est mis en évidence, avec des longueurs de glissement effectives de quelques dizaines de nanomètres.

Plus récemment, Cheng et Giordano [28] ont étudié le glissement de différents liquides dans des canaux lithographiés. Tandis que les mesures confirment l'absence de glissement pour l'eau, des longueurs de glissement de quelques dizaines de nanomètres sont mesurées pour les alcanes testés. En particulier une augmentation de la longueur de glissement avec la taille des molécules de liquide est observée.

Enfin Choi *et al.* [31] ont mesuré le glissement effectif de l'eau dans des canaux hydrophiles et hydrophobes de 1 et 2 μm de hauteur. L'incertitude liée à la détermination de la hauteur des canaux rend l'interprétation des résultats délicate. Néanmoins un comportement différent est observé dans le cas hydrophile et dans le cas hydrophobe. Sur les surfaces hydrophobes, il semble que les longueurs de glissement mesurées varient linéairement avec le taux de cisaillement, avec une valeur maximale d'environ 30 nm pour un taux de cisaillement de 10^5 s^{-1} . La présence de glissement sur les surfaces hydrophiles reste incertaine.

Bilan des expériences de perte de charge Les résultats des expériences de perte de charge sont résumés dans la table I.3.

Les contraintes importantes liées à la méthode de perte de charge limitent sa pertinence pour la caractérisation du glissement intrinsèque. De plus, peu d'informations sont disponibles sur les erreurs et les propriétés de surface des canaux, ce qui rend difficile la comparaison des résultats issus de cette méthode avec les autres.

Malgré ces différentes limitations, les expériences présentées montrent l'importance cruciale des propriétés de mouillage, ainsi que le rôle de la taille des molécules de liquide. Hormis l'expérience historique de Schnell, les longueurs de glissement mises en évidence sur des surfaces lisses hydrophobes sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Canal	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Schnell [152]	eau	verre+DDS	—	—	0,25 – 0,8 mm	$10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$	2 – 8 μm	L
Churaev [33]	eau	quartz+TMS	70 – 90°	—	0,3 – 7,2 μm	$\sim 1 \text{ s}^{-1}$	30 \pm 10 nm	—
	mercure	quartz	$\sim 115 - 130^\circ$	—	"	$10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	70 \pm 40 nm	—
	CCl_4	quartz+TMS	total	—	"	$\sim 1 \text{ s}^{-1}$	non	—
	Benzène	quartz	total	—	"	—	non	—
Cheng [28]	eau	verre+résine	—	0,5 nm	40 – 200 nm	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	hexane	"	—	"	"	"	~ 9 nm	L
	décane	"	—	"	"	"	~ 14 nm	L
	hexadécane	"	—	"	"	"	25 – 30 nm	L
Choi [31]	eau	silicium	$\approx 0^\circ$	1,1 nm rms	1 – 2 μm	$10^3 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	< 10 nm	—
	eau	silicium+OTS	$\gtrsim 90^\circ$	0,3 nm rms	"	"	5 – 30 nm	NL ?

TAB. I.3 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par des méthodes de perte de charge. Signification des abréviations : DDS : diméthylchlorosilane ; TMS : triméthylchlorosilane ; OTS : octadécyltrichlorosilane.

2.2.2 Expériences de nanohydrodynamique

Dans un dernier type d'expériences, les mesures de dissipation sont réalisées à l'aide d'appareils de mesures naturellement adaptés aux échelles nanométriques, et permettant *a priori* d'obtenir une résolution suffisante pour caractériser le glissement intrinsèque.

Il s'agit de mesurer la force visqueuse associée à l'écoulement d'un liquide confiné entre une sphère et un plan ou entre deux cylindres, connaissant la distance entre ces surfaces (voir figure I.8). Les résultats sont alors comparés à une expression théorique prenant en compte la condition limite sur les deux parois² [173].

²Cette expression théorique suppose que la longueur de glissement est indépendante de la distance entre la sphère et le plan, et donc du taux de cisaillement. Il ne devrait donc pas être possible d'ajuster

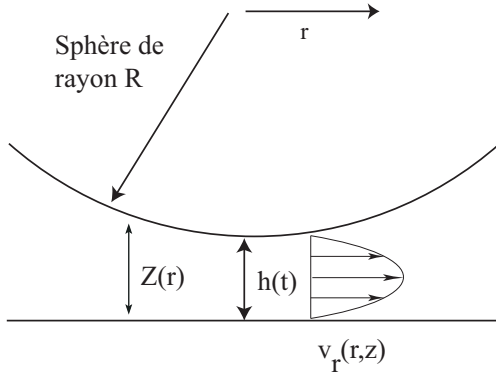


FIG. I.8 : Représentation schématique de l'écoulement sondé lors d'une expérience de nanohydrodynamique, pour une géométrie sphère-plan.

Deux appareils de mesure ont été utilisés pour réaliser ces expériences : les microscopes à force atomique (notés AFM par la suite pour *Atomic Force Microscope*) et les machines à forces de surfaces modifiées (notés SFA pour *Surface Force Apparatus*). Dans le cas de l'AFM, une sphère micrométrique est collée sur la pointe, d'où le nom parfois donné à ce type d'expériences : « technique de la sonde colloïdale ».

Pour réaliser les mesures, la sphère est mise en mouvement par rapport au plan ; la force et la distance sont alors mesurées. Pour obtenir la force visqueuse subie par la sphère, il est nécessaire de retirer les contributions parasites à la force. Dans le cas de l'AFM, ces contributions parasites sont principalement dues à la force de traînée du levier, et dans le cas du SFA cette contribution est due aux dissipations mécaniques de l'appareil.

Bien que le principe des mesures soit le même, ces deux appareils possèdent des avantages et des limites qui leurs sont propres. Ainsi dans le cas de l'AFM, le rayon des sphères utilisées est micrométrique, et la condition limite est sondée par un écoulement très local. Cependant l'analyse des expériences d'AFM est délicate : d'une part les distances sont assez mal contrôlées (difficulté liée à la localisation du contact), et d'autre part la contribution du levier à la dissipation est très importante, et doit être prise en compte précisément. Au contraire dans le cas des mesures de SFA, le rayon de la sphère est millimétrique et les mesures sont moins locales. Par contre les distances sont mieux contrôlées et il est plus facile de soustraire les contributions parasites à la force.

Nous allons maintenant présenter les études de nanohydrodynamique consacrées à la condition limite hydrodynamique ; pour cela nous commencerons par les études de SFA avant de nous intéresser aux études d'AFM.

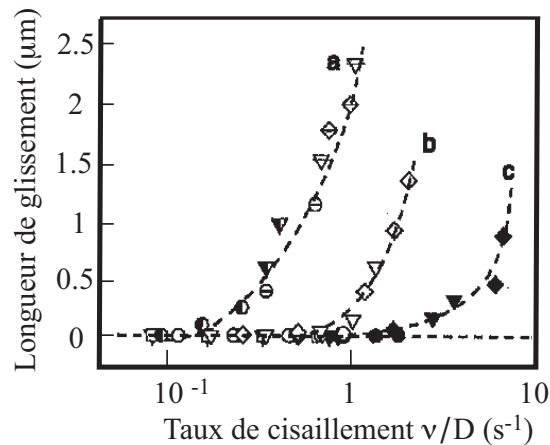
a. SFA Initialement développé pour la caractérisation des forces d'interaction entre deux surfaces, le SFA s'est révélé un outil de choix pour l'étude des fluides confinés. En particulier, un certain nombre de travaux ont été consacrés au comportement dynamique de liquides simples (newtoniens) fortement confinés entre des surfaces plutôt mouillantes [26, 79, 60]. Les mesures réalisées sont compatibles avec les lois de l'hydrodynamique macroscopique jusqu'à des épaisseurs de liquide de quelques couches moléculaires, ainsi qu'avec la condition limite de *non-glissement*.

les courbes expérimentales avec cette expression en présence d'une condition limite non-linéaire (nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans le cadre de la présentation des expériences d'AFM).

Plus récemment, motivées par les travaux théoriques sur le glissement et par quelques travaux expérimentaux précurseurs, notre équipe à Lyon ainsi que l'équipe de S. Granick de l'université de l'Illinois se sont consacrées à l'étude de l'influence des propriétés de surface sur la condition limite hydrodynamique par SFA. Nous présenterons tout d'abord les travaux réalisés au sein de l'équipe de S. Granick, puis nous nous intéresserons aux travaux réalisés à Lyon.

Dans l'équipe de S. Granick, Zhu *et al.* [181] ont étudié en 2001 la condition limite hydrodynamique pour l'eau et le tétradécane sur des surfaces de mica, éventuellement rendues non-mouillantes par silanisation ou adsorption de surfactants. Aucun glissement n'est observé pour le tétradécane sur des surfaces de mica (situation totalement mouillante). En revanche dans toutes les situations de mouillage partiel considérées, des longueurs de glissement dépendant très fortement du taux de cisaillement sont obtenues. Comme indiqué sur la figure I.9, les longueurs de glissement mesurées varient jusqu'à plus de 2 μm .

FIG. I.9 : Évolution de la longueur de glissement observée avec un « taux de cisaillement » effectif. La courbe (a) correspond à l'angle de contact de 110° , la courbe (b) à l'angle de 44° et la courbe (c) à celui de 12° . La correspondance des différents symboles ainsi que la détermination du taux de cisaillement sont expliqués dans la référence [181].



Zhu *et al.* [182] et Granick *et al.* [64] ont par ailleurs étudié l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique en considérant des surfaces de mica recouvertes de silanes polymérisés ou d'une distribution non homogène de polystyrène. Dans ce dernier cas les surfaces sont rendues hydrophobes par silanisation (ce traitement de surface sera noté PPO suivi du taux de recouvrement dans la table bilan). Ils observent que la rugosité a tendance à diminuer le glissement, et déterminent pour chaque rugosité une valeur critique du taux de cisaillement au-delà de laquelle la condition limite hydrodynamique de non-glissement n'est plus valable. Ce taux de cisaillement critique augmente quasiment de façon exponentielle avec la rugosité : pour une rugosité de 6 nm rms, il faut déjà atteindre des taux de cisaillement supérieurs à 10^5 s^{-1} pour observer du glissement.

Enfin, Granick *et al.* [64] ont étudié l'influence de la présence et de la nature d'un gaz dissout sur la condition limite. Ils trouvent ainsi que selon la nature du gaz dissout il est possible d'observer une condition limite de glissement, même pour un liquide mouillant le solide.

On note cependant que le groupe de S. Granick [106] a récemment reporté la contamination par des nanoparticules de platine des surfaces de mica utilisées pour leur précédentes études. En particulier les résultats présentés par Zhu *et al.* [181, 182] et Granick *et al.* [64] sont donc susceptibles d'avoir été affectés par la présence de ces particules.

À Lyon, Baudry *et al.* [13] ont étudié en 2001 l'influence de la nature chimique des parois sur la condition limite pour du glycérol confiné entre une sphère de verre et un plan de silicium. Différents dépôts sont réalisés sur la sphère et le plan afin de modifier leur propriétés de mouillage. Lorsque la sphère et le plan sont recouverts de cobalt (configuration partiellement mouillante), aucun glissement n'est observé. En revanche lorsque la sphère est recouverte d'or et le plan de thiols (configuration non-mouillante), une longueur de glissement de 38 nm est mesurée sur le plan, indépendamment du taux de cisaillement (la condition limite est linéaire).

Plus récemment, Cottin-Bizonne *et al.* [38] ont étudié par SFA l'écoulement de deux liquides newtoniens (eau et dodécane) entre une sphère et un plan de Pyrex. Le plan de Pyrex, très lisse (rugosité de 1 nm pic-à-pic), est éventuellement rendu hydrophobe par greffage d'OTS. Dans les situations mouillantes (eau et dodécane sur Pyrex) et partiellement mouillantes (dodécane sur Pyrex+OTS), les mesures sont compatibles avec les lois de l'hydrodynamique macroscopiques et une condition de non-glissement aux parois. En revanche dans les situations non-mouillantes (eau sur Pyrex+OTS, $\theta_c = 105^\circ$), une longueur de glissement de 19 ± 2 nm est mesurée. Dans une première série d'expériences, les longueurs de glissement mesurées dans les situations hydrophobes étaient beaucoup plus importantes, mais très peu reproductibles d'une expérience à l'autre. Ce glissement « apparent » a été attribué à la contamination des surfaces hydrophobes par des particules nanométriques, faussant la détermination de la position du contact. En effet, après la mise en place d'un environnement de type « salle blanche », les mesures, devenues très reproductibles, conduisent à des longueurs de glissement beaucoup plus modérées. Les auteurs concluent sur la nécessité de s'assurer de l'absence de toute particule contaminante dont l'adsorption, spécifique aux surfaces hydrophobes, peut donner l'illusion d'un glissement. La présence de particules, reportée dans un article récent de Lin et Granick [106], pourrait aussi expliquer la dépendance des longueurs de glissement mesurées par Zhu *et al.* [181, 182] avec le taux de cisaillement. En effet, pour de faibles cisaillements les particules devraient limiter le glissement car elles augmentent la rugosité des surfaces ; par contre, pour de forts cisaillements ces particules pourraient faciliter la nucléation de nano-bulles de gaz qui au contraire amplifieraient le glissement.

Bilan des expériences de SFA Les résultats des expériences de SFA sont résumés dans la table I.4.

L'excellente résolution du SFA en fait *a priori* un outil de choix pour la caractérisation du glissement intrinsèque. On note toutefois que la mesure des propriétés de glissement n'est pas directe, et qu'une étape d'analyse relativement délicate est nécessaire.

L'ensemble des études s'accordent sur la validité de la condition de non-glissement dans les situations mouillantes, ainsi que sur la présence de glissement dans les situations non-mouillantes. Il reste toutefois d'importantes différences quantitatives entre les résultats obtenus dans le groupe de S. Granick et les résultats obtenus dans notre équipe, tant au niveau de l'amplitude qu'au niveau de la linéarité du glissement. Lors d'un échange personnel entre les deux équipes, il est cependant apparu que, dans le cadre de la méthode d'analyse utilisée par l'équipe de S. Granick, de faibles erreurs expérimentales pouvaient conduire à une interprétation en terme de glissement non-linéaire et microscopique, telle que reportée par Zhu *et al.* [181].

Enfin, les études consacrées au rôle de la rugosité observent un effet négatif sur le glissement, comme attendu théoriquement.

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillement	Glissement	Linéarité
Chan [26]	OMCTS	mica	—	—	$10 - 10^3 \text{ s}^{-1}$	non	—
	tétradécane	"	—	—	"	non	—
	hexadécane	"	—	—	"	non	—
Israelachvili [79]	eau	mica	—	—	$10 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	tétradécane	"	—	—	"	non	—
Georges [60]	3 liquides	3 métaux	mouillant	1-2 nm pp	$1 - 10 \text{ s}^{-1}$	non	—
Zhu [181]	tétradécane	mica	total	atomique	$10 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	non	—
	"	mica+HDA	$\approx 12^\circ$	"	"	0-1 μm	NL
	"	mica+OTE	$\approx 44^\circ$	"	"	0-1,5 μm	NL
	eau	mica+OTE	$\approx 110^\circ$	"	"	0-2,5 μm	NL
Zhu [182]	eau	mica+OTS	$75 - 105^\circ$	6 nm rms	$10 - 10^5 \text{ s}^{-1}$	non	—
	tétradécane	"	$12 - 35^\circ$	"	"	non	—
	eau	mica+PPO.8	$85 - 110^\circ$	3,5 nm rms	"	0 - 5 nm	NL
	tétradécane	"	$21 - 38^\circ$	"	"	0 - 5 nm	NL
	eau	mica+PPO.2	$90 - 110^\circ$	2 nm rms	"	0 - 20 nm	NL
	tétradécane	"	—	"	"	0 - 20 nm	NL
	eau	mica+OTE	110°	0,2 nm rms	"	0 - 40 nm	NL
	tétradécane	"	38°	"	"	0 - 40 nm	NL
Baudry [13]	glycérol	cobalt	$20 - 60^\circ$	1 nm pp	$1 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non	—
	"	or+thiols	$92 - 94^\circ$	1 nm pp	"	40 nm	L
Cottin-Bizonne [38]	dodécane	Pyrex	total	1 nm pp	$10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$	non (< 2 nm)	—
	eau	"	total	"	"	non (< 2 nm)	—
	dodécane	Pyrex+OTS	—	1-2 nm rms	"	non (< 2 nm)	—
	eau	"	105°	"	"	19±2 nm	L

TAB. I.4 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par SFA. Signification des abréviations : HDA : 1-hexadécylamine ; OTE : octadécyltriéthoxysiloxane ; OTS : octadécyltrichlorosilane ; PPO, suivi du taux de recouvrement : voir le texte associé.

b. AFM De même que le SFA, l'AFM permet de réaliser des expériences de nano-hydrodynamique, grâce à l'utilisation d'une sonde colloïdale. Nous allons maintenant présenter les travaux des quatre groupes qui ont utilisé cette outil pour caractériser le glissement.

Dans l'équipe de D.R.M. Williams, Craig *et al.* [40] ont étudié la force de traînée subie par une sphère (collée sur une pointe d'AFM) s'approchant d'un plan. La sphère (de rayon 10,4 μm) et le plan sont rendus hydrophobes par un dépôt de thiols. Pour les faibles vitesses d'approche, aucun glissement n'est observé. Pour les vitesses plus importantes, des longueurs de glissement d'environ 15 nm sont reportées. Les auteurs concluent à une dépendance de la longueur de glissement avec le taux de cisaillement. On note cependant que, pour une vitesse d'approche donnée, les courbes force–distance sont correctement ajustées avec une longueur de glissement unique. Le taux de cisaillement au niveau des parois variant fortement avec la distance entre la sphère et le plan, ceci semble indiquer que, pour une vitesse donnée, la longueur de glissement est indépendante du taux de cisaillement. Il nous paraît ainsi difficile de conclure sur la linéarité de la condition limite

à partir des résultats présentés. Un travail plus récent de Neto *et al.* [120] sur le même système confirme les conclusions de cette étude.

Dans la même équipe, Henry *et al.* [69] ont étudié l'influence de la présence d'un surfactant cationique sur l'écoulement de l'eau entre une sphère de silice et un plan de mica. Lorsque des surfactants sont ajoutés en faible concentration, ceux-ci forment une monocouche hydrophobe sur les surfaces. À plus haute concentration, une bicouche se forme et les surfaces redeviennent hydrophiles. L'ajout de surfactants supprime la dépendance précédemment reportée de la longueur de glissement avec la vitesse d'approche. De plus, en présence de surfactants adsorbés, les longueurs de glissement mesurées sont comparables sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes.

Dans l'équipe de H.-J. Butt, Bonaccorso *et al.* [23] et Sun *et al.* [161] ont étudié le glissement de l'eau et du propanol entre une sphère de verre (de rugosité inférieure à 1 nm rms) et un plan de mica (atomiquement lisse). Les deux surfaces sont totalement mouillantes pour les deux liquides. Des longueurs de glissement de l'ordre de 10 nm sont observées, qui ne dépendent pas du taux de cisaillement.

Les deux groupes dont nous venons de présenter les travaux se sont associés [22] dans le cadre d'une étude de l'influence de la rugosité sur la condition limite hydrodynamique. Pour cela ils utilisent une sphère de borosilicate et un plan de silicium traité pendant une durée variable avec une solution aqueuse de KOH, de manière à créer une rugosité comprise entre 0,7 nm rms et 12,2 nm rms. Pour une solution de sucrose mouillant les surfaces utilisées, ils mesurent une longueur de glissement augmentant avec la rugosité.

Récemment, deux autres groupes ont utilisé l'AFM pour caractériser la condition limite hydrodynamique. En 2003, Vinogradova et Yakubov [177] ont développé une analyse des expériences d'AFM utilisant une sonde colloïdale, tenant compte de la géométrie du cantilever (sur lequel est fixée la sphère) et des forces résiduelles agissant sur celui-ci. Ils ont d'autre part réalisé des expériences avec une sonde en forme de « bonhomme de neige » : une sphère de rayon environ 5 μm est collée sur une sphère de plus grand rayon (environ 10 μm). Pour une solution aqueuse de NaCl confinée entre une sphère de verre et un plan de silicium (les deux surfaces étant totalement mouillantes et de rugosité inférieure à 0,3 nm rms), aucun glissement n'est observé avec une résolution de 1 nm. En revanche lorsque le liquide est confiné entre un plan de polystyrène très lisse (0,3 nm rms) et une sphère de polystyrène de rugosité plus importante (3 nm rms), un glissement est observé. Les longueurs de glissement sont de l'ordre de grandeur de la taille des aspérités. On note enfin que ces longueurs de glissement ne dépendent ni de la distance séparant les surfaces, ni de la vitesse d'approche (condition limite linéaire).

Enfin, Cho *et al.* [30] ont publié en 2004 une étude de l'écoulement de nombreux liquides non-polaires et polaires entre deux surfaces de silice très lisses (rugosité de 0,3 nm rms), rendues hydrophobes par silanisation. Pour les liquides non-polaires, le glissement dépend des propriétés de mouillage du liquide sur les parois. Par contre dans le cas de liquides polaires, le glissement semble plutôt influencé par le moment dipolaire des molécules de liquide, la longueur de glissement diminuant lorsque le moment dipolaire augmente. Les auteurs attribuent cet effet à l'organisation des molécules polaires au voisinage des parois. La cohésion de la structure formée est d'autant plus grande que les moments dipolaires sont importants, et le glissement en est d'autant diminué.

Ces expériences ont été effectuées pour une seule vitesse d'approche. Néanmoins les courbes force–distance sont correctement ajustées en utilisant une longueur de glissement unique : ces mesures sont donc compatibles avec une condition limite linéaire.

Bilan des expériences d'AFM Les résultats des expériences d'AFM sont résumés dans la table I.5.

L'utilisation de sondes colloïdales micrométriques permet de caractériser les propriétés de glissement sur des surfaces inférieures au μm^2 . Les mesures réalisées par AFM sont donc certainement les plus locales, ce qui en fait *a priori* un outil de choix pour la caractérisation du glissement intrinsèque.

Pourtant ce sont les études fondées sur cette méthode qui ont aboutis aux résultats les plus surprenants vis-à-vis du cadre fixé par la description théorique actuelle. En particulier, l'observation par Bonaccorso *et al.* [22] d'un glissement qui augmente avec la rugosité sur des surfaces mouillantes est contraire à toutes les attentes théoriques. D'autre part le comportement mixte de la longueur de glissement en fonction du cisaillement observé dans les équipes de Williams et de Butt [40, 120, 69, 22] est difficile à justifier physiquement. Pour comprendre une origine possible de cette grande diversité de résultats, nous nous appuyerons sur une discussion des expériences d'AFM proposée par Vinogradova et Yakubov [176]. Ceux-ci montrent que certains points critiques de la délicate étape d'analyse n'ont pas forcément été considérés dans les études précédentes, ces oublis pouvant donner lieu à une interprétation erronée des données brutes.

Tout d'abord il est montré que la contribution à la déflexion due à la traînée visqueuse du levier d'AFM n'est absolument pas négligeable et doit être prise en compte explicitement dans l'analyse des mesures, ce qui n'a pourtant été effectué que par Vinogradova et Yakubov [177]. D'autre part, il est montré que les résultats dépendent de manière cruciale de la détermination du zéro, qui est particulièrement difficile en présence de rugosités [22]. Enfin il semble que les piézoélectriques utilisés dans les études [40, 120, 69, 22] pour approcher la sphère ne fonctionnent plus linéairement pour les grandes vitesses d'approches utilisées. Cette non-linéarité conduisant à une erreur dans la détermination expérimentale de la vitesse, elle pourrait expliquer le comportement singulier du glissement vis-à-vis du cisaillement reporté dans le cadre de ces expériences.

En conclusion, l'AFM est un outil potentiellement très puissant pour l'étude du glissement intrinsèque ; cependant l'analyse des données expérimentales, plus délicate encore que celle des expériences de SFA, doit être réalisée avec un soin tout particulier pour obtenir une information fiable sur la condition limite hydrodynamique.

3 Bilan et discussion

Le problème de la condition limite hydrodynamique a été abondamment abordé, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Les travaux théoriques et numériques ont permis de dégager un cadre clair et consensuel pour la description du glissement intrinsèque d'un liquide simple sur un solide atomiquement lisse et chimiquement homogène, ainsi que pour la description des effets de moyenne (glissement effectif) sur les hétérogénéités du solide (rugosité, défauts « chimiques »). En revanche, les nombreuses études expérimentales du glissement, s'appuyant sur une grande variété de techniques, et visant *a priori* à caractériser le glissement intrinsèque du liquide sur

	Liquide	Surface	Mouillage	Rugosité	Cisaillage	Glissement	Linéarité
Craig [40]	sucrose	or+thiol	40 – 70 °	0,6 nm rms	10 – 10 ⁶ s ⁻¹	0 – 15 nm	?
Neto [120]	sucrose	or+thiol	40 – 70 °	0,6 nm rms	10 – 10 ⁶ s ⁻¹	0 – 18 nm	?
Henry [69]	eau	verre/mica	total	—	10 ² – 10 ⁵ s ⁻¹	80 – 140 nm	?
	eau+CTAB 10 ⁻⁵ M	verre/mica+CTABmc	hydrophobe	—	"	~ 60 nm	L
	eau+CTAB 10 ⁻² M	verre/mica+CTABbc	hydrophile	—	"	~ 80 nm	L
Bonaccorso [23]	eau+NaCl	verre/mica	total	1 nm rms	10 ² – 10 ⁴ s ⁻¹	8 – 9 nm	L
Sun [161]	propanol	verre/mica	total	1 nm rms	10 ² – 10 ⁶ s ⁻¹	10 – 14 nm	L
Bonaccorso [22]	sucrose	verre/silicium	total	0,7 nm rms	10 ² – 10 ⁴ s ⁻¹	non	—
	"	verre/silicium+KOH	"	4 nm rms	"	1 – 135 nm	?
	"	verre/silicium+KOH	"	12 nm rms	"	4 – 900 nm	?
Vinogradova [177]	eau+NaCl	verre/silicium	total	0,3 nm rms	10 – 10 ⁵ s ⁻¹	non (< 1 nm)	—
	"	polystyrène	90 °	0,3/3 nm rms	"	0,5/10 ±1 nm	L
Cho [30]	octane	verre+HTS	14 °	0,3 nm rms	10 ² – 10 ⁵ s ⁻¹	non	—
	dodécane	"	32 °	"	"	non	—
	tridécane	"	35 °	"	"	10 nm	L
	tétradécane	"	37 °	"	"	15 nm	L
	pentadécane	"	39 °	"	"	10 nm	L
	hexadécane	"	39 °	"	"	20 nm	L
	cyclohexane	"	26 °	"	"	10 nm	L
	benzène	"	33 °	"	"	50 nm	L
	aniline ($p = 1,13$ D)	"	64 °	"	"	50 nm	L
	eau ($p = 1,85$ D)	"	98 °	"	"	30 nm	L
	benzaldéhyde ($p = 3,00$ D)	"	62 °	"	"	20 nm	L
	nitrobenzène ($p = 4,22$ D)	"	63 °	"	"	10 nm	L
	2-nitroanisole ($p = 4,83$ D)	"	70 °	"	"	non	—

TAB. I.5 : Comparaison des différents résultats expérimentaux obtenus par la méthode de la sonde colloïdale. Signification des abréviations : CTAB : céthyltriméthylammonium bromide ; mc/bc : monocouche/bicouche ; HTS : hexadécyltrichlorosilane. p représente le moment dipolaire des molécules de liquide.

le solide, ont de ce point de vue abouti à une grande diversité de résultats, pas toujours compatibles avec le cadre théorique fixé. Concernant cette situation expérimentale apparemment confuse, il ressort de cette étude que la détermination des longueurs de glissement nécessite presque toujours une étape d'analyse des données expérimentales brutes, en général délicate, et qui, de notre point de vue, pourrait ainsi expliquer une partie des disparités et des écarts au cadre théorique fixé. On pourra en particulier se référer à la discussion du récent article de Vinogradova et Yakubov [176] concernant les expériences d'AFM, ou à la réponse de C. Cottin-Bizonne *et al.* au commentaire de S. Granick sur la lettre [38] concernant les expériences de SFA. Au delà des problèmes d'analyse, le seul cadre théorique qui permet d'expliquer l'observation de longueurs de glissement supérieures à la centaine de nanomètres et de conditions limites non-linéaires concerne la présence de poches de gaz (nanobulles) au niveau des surfaces.

Les difficultés d'analyse, et de manière plus générale les difficultés expérimentales spécifiques aux différentes techniques utilisées, mettent en évidence le besoin de croiser différentes méthodes complémentaires, ne présentant pas les mêmes sources d'artefact potentielles, afin de dégager des résultats fiables. En ce qui concerne le rôle d'éventuelles nanobulles, il a été suggéré que celles-ci pouvaient interagir, voir résulter de la présence de l'écoulement hydrodynamique utilisé pour sonder la condition limite. De ce point de vue il semble important d'essayer de réduire au maximum le risque d'apparition des nanobulles ; dans cette perspective, une mesure de glissement sans forçage extérieur présenterait les meilleures garanties.

Dans le chapitre suivant, nous proposerons une nouvelle méthode de mesure à l'équilibre ; cette méthode a été utilisée pour caractériser des surfaces ayant déjà fait l'objet

d'une étude par SFA au sein de notre équipe [38]. L'utilisation de deux méthodes complémentaires sur les mêmes surfaces nous permettra ainsi de tester la robustesse des résultats obtenus et de donner un poids particulier aux mesures réalisées par rapport au reste de la littérature.

Chapitre II

Dynamique de diffusion de colloïdes confinés

Sommaire

1	Introduction : motivations et principe	36
1.1	Motivations	36
1.2	Principe et effets attendus	36
1.3	État de l'art	39
1.4	Configuration retenue	40
2	Spectroscopie de Corrélation de Fluorescence	41
2.1	Introduction	41
2.2	Théorie	42
2.3	Montage expérimental	46
2.3.1	Présentation	46
2.3.2	Performances	51
3	Étude expérimentale de la diffusion confinée	56
3.1	Cellule de confinement	56
3.1.1	Présentation	56
3.1.2	Mesure de l'épaisseur	57
3.1.3	Profils d'épaisseur	58
3.1.4	Volume d'observation en géométrie confinée	59
3.2	Systèmes étudiés	60
3.2.1	Solutions utilisées	60
3.2.2	Surfaces	61
3.3	Protocole expérimental	65
3.3.1	Préparation du système	65
3.3.2	Étape de mesure	66
3.3.3	Traitement statistique	66
4	Résultats expérimentaux	67
4.1	Nombre de billes	67
4.1.1	Traitement du fond	67
4.1.2	Résultats	68
4.1.3	Zones d'exclusion électrostatiques	68
4.2	Temps de diffusion	70

4.2.1	Plan lisse hydrophile	70
4.2.2	Influence des propriétés de surface	71
4.2.3	Conclusions	72
5	Modélisation théorique	72
5.1	État de l’art et démarche adoptée	73
5.2	Système étudié	74
5.3	Approche numérique : éléments finis	76
5.4	Faibles confinements : méthode des réflexions	77
5.4.1	Une paroi glissante	77
5.4.2	Coefficient de diffusion en géométrie confinée	82
5.5	Forts confinements : lubrification	82
5.5.1	Une paroi glissante	83
5.5.2	Coefficient de diffusion en géométrie confinée	86
5.6	Bilan	88
6	Détermination quantitative de la condition limite	89
6.1	Plan lisse hydrophile	89
6.2	Influence des propriétés de mouillage	91
6.3	Influence de la rugosité	92
7	Conclusions et perspectives	92

1 Introduction : motivations et principe

1.1 Motivations

Nous présentons dans cette partie une approche expérimentale originale permettant d’explorer la nanohydrodynamique de liquides au voisinage de parois solides *en l’absence de forçage extérieur*. Cette particularité nous permet de nous affranchir des problèmes liés, dans les expériences précédentes, à l’écoulement du liquide.

Plutôt que de mesurer la dissipation interfaciale ou la vitesse du liquide à l’interface, nous tirons parti des informations contenues dans la réponse du système aux fluctuations thermiques [47] pour caractériser les propriétés dynamiques à l’interface. Cette technique est analogue, pour des surfaces, à la technique de micro-rhéologie utilisée pour la caractérisation des fluides en volume [116].

Cette nouvelle méthode s’est révélée extrêmement sensible à la condition limite à l’interface, et nous a permis de mesurer des longueurs de glissement avec une résolution de quelques nanomètres.

1.2 Principe et effets attendus

Dans un premier temps, nous allons montrer que l’étude du mouvement thermique de colloïdes confinés peut permettre de caractériser la condition limite hydrodynamique au niveau des parois confinantes. À partir d’un modèle simple, nous estimerons l’amplitude des effets attendus, afin de spécifier les caractéristiques du système expérimental et de justifier la méthode utilisée.

Nous rappelons tout d'abord que le coefficient de diffusion D d'une particule en suspension dans un liquide est relié à sa mobilité μ par la relation d'Einstein [47] :

$$D = \mu k_B T. \quad (\text{II.1})$$

Pour déterminer le coefficient de diffusion d'une particule, il suffit donc de déterminer sa mobilité. Lorsqu'une particule sphérique, de rayon a , se déplace dans un liquide illimité de viscosité η , celle-ci subit une force de traînée, proportionnelle à sa vitesse \mathbf{U} , et qui s'oppose à son mouvement. Pour les faibles nombres de Reynolds et lorsque la condition de non-glissement s'applique à la surface de la sphère, l'expression de la force \mathbf{F}_0 subie par la sphère a été déterminée par Stokes [67] :

$$\mathbf{F}_0 = -6\pi\eta a \mathbf{U}. \quad (\text{II.2})$$

Pour mettre en mouvement la particule à la vitesse \mathbf{U} , il faut lui appliquer une force opposée $\mathbf{F}_{\text{ext}} = -\mathbf{F}_0$; la mobilité de la particule s'écrit donc : $\mu_0 = U/F_{\text{ext}} = 1/(6\pi\eta a)$. On en déduit l'expression du coefficient de diffusion de la sphère en utilisant la relation d'Einstein (II.1) :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (\text{II.3})$$

En présence d'une paroi, l'écoulement du liquide autour de la sphère est modifié; la force de frottement et les propriétés de diffusion sont affectées en conséquence. Nous allons montrer que ces modifications dépendent de la condition limite hydrodynamique au niveau de la paroi. On note par ailleurs que la paroi rompt la symétrie du problème; il faut alors distinguer les propriétés de diffusion dans le plan parallèle à la paroi (caractérisées par le coefficient de diffusion parallèle D_{\parallel}) et les propriétés de diffusion dans la direction perpendiculaire à la paroi (caractérisées par le coefficient de diffusion perpendiculaire D_{\perp}). Dans la suite nous nous concentrerons sur la diffusion parallèle.

Pour comprendre et estimer l'influence de la condition limite hydrodynamique sur les propriétés de diffusion d'une particule sphérique placée au voisinage d'une paroi, nous présentons un modèle simple s'appuyant sur la méthode des images : pour cela nous considérons une sphère de rayon a , située à une distance z d'une paroi et se déplaçant avec une vitesse constante \mathbf{U} parallèle à celle-ci. On souhaite estimer la correction à apporter à la force de traînée subie par la sphère due à la présence de la paroi. Une fois la force calculée on pourra en déduire la mobilité de la sphère et déterminer son coefficient de diffusion à partir de la relation d'Einstein.

Pour calculer le champ de vitesse dans le liquide, il est possible de remplacer la paroi par une particule image symétrique de la particule considérée par rapport à la paroi (figure II.1). Lorsque les deux particules sont très éloignées ($a/z \ll 1$), on peut considérer que :

- les champs de vitesse dus à chacune des particules ne sont pas perturbés par la présence de l'autre particule; le champ total est alors donné par la superposition des champs dus à chaque particule;
- en première approximation, la variation spatiale du champ dû à la particule image est négligeable au niveau de la particule.

Or le champ de vitesse loin d'une sphère en translation décroît comme $1/r$, où r est la distance au centre O de la sphère : $v(r) = v(O)\mathcal{O}(a/r)$.

Dans le cas d'une paroi non-glissante, la particule image se déplace avec une vitesse opposée à celle de la particule originale (figure II.1.a) : $v'(O') = -U$. Au niveau de

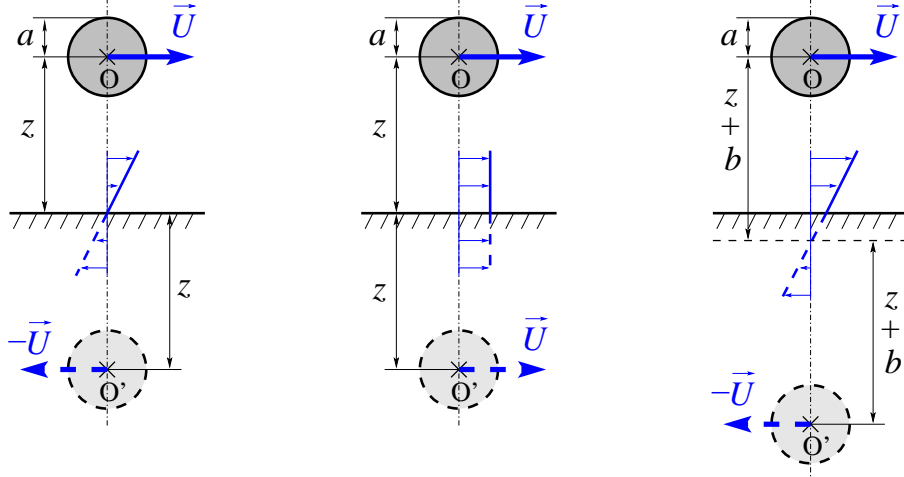


FIG. II.1 : Méthode des images. (a). Cas d'une paroi non-glissante : la particule image se déplace dans le sens opposé à la particule. (b). Cas d'une paroi parfaitement glissante : la particule image se déplace dans le même sens que la particule. (c). Cas d'une paroi partiellement glissante : en première approximation, ce cas se ramène à celui d'une paroi non-glissante, localisée à une profondeur b à l'intérieur du solide (voir le texte associé).

la particule originale, la particule image entraîne par conséquent le liquide à la vitesse $v'(O) = -U\mathcal{O}(a/2z)$. Du point de vue de la particule originale, tout se passe donc comme si celle-ci se déplaçait à la vitesse $v = U - v'(O) = U + U\mathcal{O}(a/2z) = U\{1 + \mathcal{O}(a/2z)\}$ dans un liquide au repos. La force de Stokes est alors plus importante qu'en l'absence de paroi : $F_{\parallel} = 6\pi\eta av(O) = F_0\{1 + \mathcal{O}(a/2z)\}$, et le coefficient de diffusion plus faible : $D_{\parallel} = D_0/\{1 + \mathcal{O}(a/2z)\} = D_0\{1 - \mathcal{O}(a/2z)\}$. Un calcul plus rigoureux [67] fournit la valeur du préfacteur et finalement :

$$D_{\parallel} = D_0 \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z}\right), \quad (\text{II.4})$$

avec une erreur de l'ordre $\mathcal{O}(a^3/z^3)$ ¹.

Dans le cas d'une paroi parfaitement glissante au contraire, la particule image se déplace dans le même sens que la particule originale (figure II.1.b) ; par un raisonnement analogue on s'attend à ce que le coefficient de diffusion soit plus important : $D_{\parallel} = D_0\{1 + \mathcal{O}(a/2z)\}$. Un calcul plus rigoureux [67] conduit à :

$$D_{\parallel} = D_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{a}{z}\right). \quad (\text{II.5})$$

Selon le type de condition limite imposé, la proximité d'une paroi peut donc limiter ou au contraire faciliter la diffusion de particules ! La condition de glissement partiel doit conduire à une situation intermédiaire. Pour estimer l'ordre de grandeur de la dépendance des propriétés de diffusion avec la longueur de glissement, nous effectuons une approximation supplémentaire : nous considérons que l'effet du glissement est simplement de repousser la paroi hydrodynamique à une profondeur b à l'intérieur du solide²

¹Un développement à l'ordre $\mathcal{O}(a^5/z^5)$ a été obtenu par Faxen [52] en utilisant une méthode itérative de réflexions (cette méthode, généralisée au cas d'une paroi glissante, sera présentée dans la section 5.4).

²Cette approximation revient à linéariser le champ de vitesse entre la paroi réelle et la paroi (virtuelle) de non-glissement, et n'est valable que pour $b \ll z$. En particulier, celle-ci ne permet pas de retrouver le cas du glissement parfait lorsque $b \rightarrow \infty$.

(figure II.1.c). On applique alors la formule obtenue dans le cas non-glissant (II.4) pour une distance sphère-paroi $z' = z + b$:

$$D_{\parallel} = D_0 \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z + b} \right). \quad (\text{II.6})$$

L'effet du glissement est donc d'autant plus important que le rayon de la sphère est petit et que la sphère est proche de la paroi. Pour pouvoir détecter la présence d'un glissement, il est donc important de choisir des particules de taille comparable à la longueur de glissement, et de mesurer leur propriétés de diffusion à des distances de la paroi comparables à la longueur de glissement. Il est pour cela intéressant d'utiliser une géométrie confinée, qui contraint les colloïdes à évoluer au voisinage des parois.

La diffusion de colloïdes confinés, en général entre deux parois parallèles, a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études expérimentales. Nous allons dans la section suivante présenter l'état de l'art dans ce domaine.

1.3 État de l'art

Nous présentons dans cette section un bref historique des différentes études expérimentales concernant la diffusion de colloïdes confinés.

Feitosa et Mesquita [53] réalisent en 1991 une première étude expérimentale de la réduction du coefficient de diffusion de sphères de latex confinées entre des parois de verre par une méthode de spectroscopie de corrélation de photons [16]. Les résultats expérimentaux pour le coefficient de diffusion parallèle moyen sont comparés à une expression analytique approchée, obtenue à partir de la formule de Faxen pour une paroi, en supposant que chaque paroi contribue indépendamment à l'augmentation de la force de frottement. L'effet mesuré est largement plus important que celui prévu par la forme analytique utilisée. Les auteurs suggèrent en particulier que cet écart provienne du fait que les interactions entre les parois sont négligées dans le modèle utilisé.

En 1994, Faucheux et Libchaber [51] étudient la diffusion de billes confinées par observation directe de leur mouvement brownien. Les coefficients de diffusion parallèles, comparés à une expression semi-analytique obtenue par une démarche similaire à Feitosa et Mesquita, montrent un accord satisfaisant ; on remarque néanmoins que dans la plupart des situations étudiées, les billes sont maintenues au niveau de la paroi inférieure par la gravité, et l'influence de la paroi supérieure est négligeable.

Lobry et Ostrowsky [108] proposent en 1996 une généralisation de la méthode des réflexions pour décrire la diffusion de billes confinées entre deux parois. Les résultats de cette approche sont en très bon accord avec des résultats expérimentaux obtenus par des mesures de diffusion de lumière, ainsi qu'avec les résultats semi-analytiques de la méthode de collocation proposée par Ganatos *et al.* [58].

Lin, Yu et Rice [105] réalisent en 2000 une mesure directe de la diffusion de billes confinées par vidéo-microscopie combinée à l'utilisation de pinces optiques. Tandis que les méthodes utilisées auparavant ne donnaient accès qu'à une information moyennée selon l'axe vertical, cette technique permet d'étudier explicitement l'évolution du coefficient de diffusion parallèle en fonction de la position verticale de la particule entre les deux parois confinantes. Les coefficients de diffusion parallèles de billes en présence d'une paroi unique ou situées à égale distance de deux parois sont comparés à plusieurs formes analytiques approchées. Un bon accord est observé avec les prédictions

analytiques supposant que chaque paroi contribue indépendamment à l'augmentation de la force de frottement jusqu'à des distances billes-parois $z/a \approx 4$, puis les prédictions analytiques sous-estiment légèrement l'effet des parois. Par contre les résultats de la méthode des réflexions généralisée proposée par Lobry et Ostrowsky [108] sous-estiment l'effet des parois pour toute la gamme de confinements testés. Les auteurs remarquent que, dans le cadre de cette approche, les réflexions multiples sur les parois ne prennent pas en compte la présence de la particule, ce qui pourrait conduire à une sous-estimation de l'influence du confinement.

En 2001, Dufresne, Altman et Grier [46] réalisent des profils de coefficient de diffusion parallèle pour des billes de rayon $a = 1 \mu\text{m}$ dans un canal d'épaisseur $e = 8 \mu\text{m}$ par observation directe combinée à l'utilisation de pinces optiques. Ces profils sont comparés à une forme analytique obtenue à partir d'une méthode d'images multiples, dans l'approximation d'une particule de taille petite devant l'épaisseur de confinement [18, 107], ainsi qu'à des formules exactes à l'ordre $\mathcal{O}(a^5/e^5)$ dérivée par Faxen pour des positions particulières de la bille entre les parois [67]. L'accord obtenu est très bon.

En 2001, Lançon *et al.* [95, 96] confinent une solution de billes entre une paroi sphérique et un plan de manière à mesurer l'évolution des propriétés de diffusion avec le confinement. Les mesures, réalisées par observation directe du mouvement des billes, sont en bon accord avec les résultats de la méthode semi-analytique de collocation [58]. De plus, la valeur du coefficient de diffusion dépendant de la position des billes dans la cellule, une dérive des billes sans forçage extérieur est observée.

Ainsi, malgré les difficultés rencontrées pour décrire théoriquement l'influence du confinement sur les propriétés de diffusion, les expériences réalisées jusqu'à présent — avec des parois hydrophiles — valident qualitativement la diminution du coefficient de diffusion avec le confinement. Ces expériences sont de plus en bon accord avec les descriptions analytiques approchées jusqu'à des confinements relativement importants ; pour les très forts confinements, les descriptions analytiques sous-estiment en général légèrement la réduction du coefficient de diffusion.

1.4 Configuration retenue

Sur des surfaces lisses et pour des liquides simples, les longueurs de glissement mises en évidence par les études théoriques et numériques sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (voir le chapitre I pour une revue détaillée). De plus, pour les systèmes que nous souhaitons caractériser, les études déjà réalisées dans notre équipe par SFA [38] ont mis en évidence une longueur de glissement de l'ordre de 20 nm dans le cas le plus favorable. Pour détecter ces longueurs de glissement, il faut utiliser des particules de taille comparable, soit $a \sim 10 - 100 \text{ nm}$. Il est très difficile de manipuler ou de positionner des colloïdes de cette taille à l'aide de pinces optiques ainsi que d'observer directement leur mouvement brownien.

Nous avons donc choisi de caractériser les propriétés de diffusion de colloïdes fluorescents confinés entre une sphère et un plan, à l'aide d'un dispositif de spectroscopie de corrélation de fluorescence. Afin de faciliter la mesure du confinement (rapport entre la distance inter-parois e et le diamètre des billes $2a$) et d'optimiser le rapport signal/bruit, nous avons choisi d'utiliser des billes de taille relativement importante, avec un rayon typique $a = 100 \text{ nm}$.

Nous souhaitons à présent déterminer la résolution attendue du dispositif, et en particulier si celui-ci nous permettra de mesurer des longueurs de glissement aussi faibles

que $b \approx 20$ nm. Il s'agit donc de déterminer la modification du coefficient de diffusion par la présence d'une telle longueur de glissement. Pour cela nous considérons une bille confinée entre deux parois espacées d'une distance e ; en moyenne la bille est située à égale distance des deux parois, et on peut relier le confinement à la distance sphère/paroi z : $e/2a = z/a$. Pour évaluer l'influence du glissement, nous ne considérons que l'effet d'une seule des deux parois : nous utilisons alors la formule (II.6) pour calculer le coefficient de diffusion³. Nous avons indiqué dans la table II.1 l'écart relatif des coefficients de diffusion entre le cas non-glissant (D_{NG}) et le cas partiellement glissant (D_{GP}), pour une longueur de glissement $b = 20$ nm et une bille de rayon $a = 100$ nm.

$e/2a$	1,5	2	3	15
$(D_{\text{GP}} - D_{\text{NG}})/D_{\text{NG}}$	7 %	4 %	1 %	0,05 %

TAB. II.1 : Influence de la condition limite hydrodynamique sur la diffusion d'une bille confinée : évolution de l'écart relatif des coefficients de diffusion avec le confinement (voir le texte pour plus de détails).

L'effet du glissement ne devient significatif que dans les situations très confinées ($e/2a \lesssim 2$). Le dispositif mis en place devra donc permettre de réaliser des mesures dans ces régimes. D'autre part la modification des propriétés de diffusion est relativement faible (de l'ordre de quelques pourcents) : il sera ainsi nécessaire de s'assurer qu'aucun autre effet ne vient masquer (ou mimer) celui du glissement. Notons enfin que, à ces échelles, les interactions entre les billes et les parois (Van der Walls, électrostatiques, interactions spécifiques) deviennent importantes et que celles-ci devront être prise en compte dans l'analyse des observations.

Nous allons maintenant décrire la mise en pratique de la méthode proposée. Nous commencerons par introduire la technique de spectroscopie de corrélation de fluorescence ainsi que le dispositif développé dans le cadre de cette thèse (section 2). Nous détaillerons ensuite les expériences réalisées ainsi que les résultats obtenus (sections 3 et 4). Nous présenterons enfin la démarche suivie pour l'analyse quantitative de ces résultats (sections 5 et 6).

2 Spectroscopie de Corrélation de Fluorescence

2.1 Introduction

La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS pour *Fluorescence Correlation Spectroscopy*) est une technique expérimentale qui permet d'étudier des processus dynamiques grâce à l'analyse statistique des fluctuations thermiques à l'équilibre. L'étude des fluctuations autour de l'équilibre permet en effet d'extraire les mêmes informations qu'une expérience de relaxation tout en évitant de perturber le système. Un signal de fluorescence est couplé à différents états du système étudié, de sorte que les fluctuations spontanées du système génèrent des variations de fluorescence. La fonction d'autocorrélation temporelle du signal de fluorescence permet alors de caractériser les processus

³Cette formule n'est en principe valide que pour les faibles confinements ; néanmoins celle-ci s'est révélée efficace pour décrire des situations expérimentales relativement confinées en l'absence de glissement (voir la section 1.3).

mis en jeu. Par exemple, l'étude des fluctuations du nombre de marqueurs fluorescents présents dans le volume d'observation permet de caractériser la dynamique de diffusion des marqueurs.

La FCS a été introduite par Magde, Elson et Webb en 1972 [112], qui l'ont appliquée pour étudier la dynamique de dénaturation de l'ADN. Malheureusement cette technique souffrait alors d'un très faible rapport signal/bruit, dû principalement à la faible efficacité de détection, au grand nombre de marqueurs présents dans le volume d'observation (~ 10000) et à une élimination peu efficace du bruit de fond. Cette technique a trouvé un nouvel intérêt depuis l'introduction en 1993 par Rigler *et al.* [146] du montage optique confocal pour les mesures de FCS. La lumière d'un Laser est focalisée à l'aide d'un objectif de grande ouverture numérique de manière à former une zone illuminée de taille très réduite, limitée par la diffraction. Ainsi seuls les marqueurs présents dans l'axe du faisceau Laser sont excités. Afin de limiter la zone de détection dans la direction axiale, un trou d'épingle (PH pour *PinHole*) est de plus introduit au niveau du plan image du spot Laser, qui bloque la lumière de fluorescence émise en dehors de la région d'intérêt (voir la figure II.2). Le montage confocal, associé à l'utilisation de filtres et de détecteurs plus performants, a permis d'augmenter la sensibilité de la FCS de plusieurs ordres de grandeur (nous nous intéresserons plus en détail à la précision statistique de la FCS dans la section 2.3.2). En conséquence, cette amélioration a notamment permis l'utilisation de très faibles concentrations de marqueurs.

Sous cette forme très performante, la FCS a trouvé de nombreuses applications, principalement dans le domaine de la biologie : cette méthode permet en effet d'explorer la dynamique de biomolécules en quantités extrêmement faibles, aux échelles cellulaire et sub-cellulaire, sans perturber les systèmes étudiés. Il est difficile de couvrir les différentes applications de la FCS de manière exhaustive : nous citerons par exemple l'étude de la mobilité de molécules marquées, des interactions moléculaires, de la dynamique des changements de conformation, de la cinétique des réactions chimiques, *etc.*

La FCS, qui permet de mesurer les propriétés dynamiques locales de marqueurs fluorescents sans appliquer de contrainte extérieure, est donc un outil parfaitement adapté à l'étude que nous souhaitons réaliser. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour caractériser les propriétés de diffusion de colloïdes fluorescents confinés. Après avoir déterminé les expressions théoriques nécessaires pour l'analyse des expériences réalisées, nous présenterons le montage optique confocal mis en place. Nous pourrions alors discuter des performances et des limites de ce dispositif. Pour une revue plus détaillée de la technique de FCS et de ses applications, on pourra se référer aux articles de Schwille et Hausteil [154] (disponible sur internet) et de Krichevsky et Bonnet [93], ainsi qu'au livre de Rigler et Elson [145].

2.2 Théorie

Dans les mesures de FCS, on s'intéresse aux fluctuations de l'intensité de fluorescence recueillie par le détecteur. Ces fluctuations sont en effet reliées aux fluctuations du nombre de marqueurs fluorescents présents dans le volume confocal. Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons au cas simple pour lequel la solution de marqueurs est au repos, et les propriétés de fluorescence des marqueurs ne changent pas au cours du temps ; en conséquence, le seul processus à l'origine des fluctuations est le transport des marqueurs par diffusion.

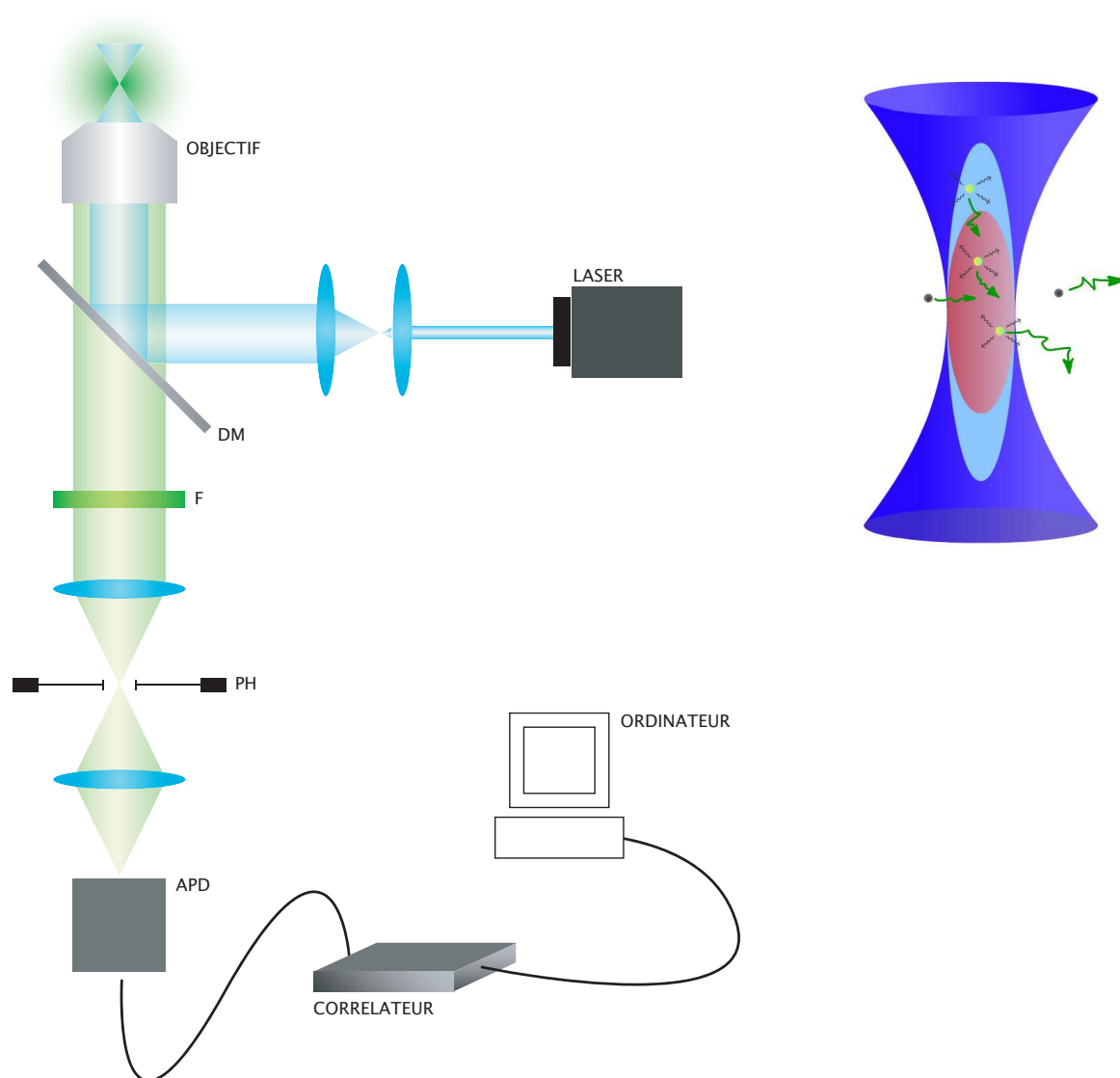


FIG. II.2 : (a). Schéma d'un montage de FCS moderne. Un faisceau Laser est dirigé vers un objectif de microscope (Obj.) de grande ouverture numérique, focalisé sur l'échantillon. La lumière de fluorescence est récupérée par le même objectif, puis séparée de la lumière Laser diffusée par un miroir dichroïque (DM) et un filtre très sélectif (F). Un trou d'épingle (PH) dans le plan image bloque la fluorescence émise hors de la région d'intérêt, principalement dans la direction axiale. Enfin la lumière de fluorescence est collectée par un détecteur, généralement une diode à avalanche (APD). Le signal d'intensité est traité par un corrélateur puis envoyé vers un ordinateur pour être analysé. (b). Vue d'artiste de la région confocale. L'ellipsoïde centrale représente le volume d'observation. Dans la situation représentée, le seul mécanisme à l'origine des fluctuations de l'intensité de fluorescence est la diffusion des marqueurs, qui peuvent ainsi entrer et sortir de la région d'observation.

L'étude des fluctuations d'intensité nous renseigne sur le nombre moyen de marqueurs présents dans le volume confocal ainsi que sur leur temps de séjour moyen. En effet, l'amplitude des fluctuations est directement reliée au nombre moyen de marqueurs, noté N : si N obéit à une statistique de Poisson, l'amplitude relative des fluctuations est égale à $1/\sqrt{N}$. D'autre part, le temps de persistance typique du signal d'intensité est relié au temps de séjour des marqueurs dans le volume confocal. Dans la situation considérée, ce temps est directement relié aux propriétés de diffusion des marqueurs ainsi qu'aux dimensions du volume confocal ; il sera donc nommé par la suite temps de diffusion et noté τ_d .

Pour extraire de manière quantitative ces informations, on réalise l'autocorrélation temporelle du signal d'intensité. La fonction d'autocorrélation temporelle quantifie le degré de similitude d'un signal avec lui-même, décalé dans le temps. Celle-ci donne ainsi accès à la distribution en amplitude et en durée des fluctuations du signal.

Nous allons maintenant calculer explicitement son expression, en nous limitant au cas simple pour lequel le seul processus à l'origine des fluctuations est la diffusion des marqueurs.

L'intensité de fluorescence $I_f(t)$ recueillie par le détecteur s'écrit :

$$I_f(t) = \kappa \int d^3r I_e(\mathbf{r}) \times S(\mathbf{r}) \times \sigma q c(\mathbf{r}, t). \quad (\text{II.7})$$

Dans cette expression,

- κ traduit l'efficacité de détection de la fluorescence émise au point focal du Laser ;
- $I_e(\mathbf{r})$ représente la distribution (spatiale) de l'intensité d'excitation, d'amplitude maximale I_0 ;
- $S(\mathbf{r})$ représente la distribution d'efficacité de collecte de la lumière de fluorescence ($S(\mathbf{0}) = 1$) ; $S(\mathbf{r})$ est défini par l'action conjuguée de l'objectif et du trou d'épingle confocal ;
- σ représente la section efficace d'excitation des marqueurs et q leur efficacité quantique d'émission ;
- enfin $c(\mathbf{r}, t)$ représente la concentration locale en marqueurs fluorescents (on suppose que la concentration moyenne en marqueurs est uniforme dans tout l'espace).

Le produit de $I_e(\mathbf{r})/I_0$ et $S(\mathbf{r})$, qui définit la distribution d'efficacité de détection des marqueurs, est noté $W(\mathbf{r})$. Cette distribution est souvent approchée par une forme gaussienne dans les directions radiale et axiale (la pertinence de cette approximation sera discutée dans la section [2.3.2](#)) :

$$W(\mathbf{r}) = \exp\left(-2\frac{x^2 + y^2}{w_r^2}\right) \exp\left(-2\frac{z^2}{w_z^2}\right), \quad (\text{II.8})$$

où w_r (resp. w_z) est la dimension radiale (resp. axiale) du volume d'étude, pour laquelle la fluorescence détectée a chuté d'un facteur e^2 .

Les autres paramètres κ , σ et q peuvent être combinés à l'amplitude I_0 de l'excitation pour donner un paramètre $Q = I_0 \kappa \sigma q$ caractérisant l'efficacité globale du dispositif. On peut alors réécrire l'intensité de fluorescence recueillie sous la forme :

$$I_f(t) = Q \int d^3r W(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}, t). \quad (\text{II.9})$$

La fonction d'autocorrélacion temporelle (normalisée) est définie par :

$$g(\tau) = \frac{\langle I_f(t)I_f(t + \tau) \rangle}{\langle I_f(t) \rangle^2} = 1 + \frac{\langle \delta I_f(t)\delta I_f(t + \tau) \rangle}{\langle I_f(t) \rangle^2}, \quad (\text{II.10})$$

où les crochets $\langle \rangle$ représentent la moyenne temporelle et $\delta I_f(t) = I_f(t) - \langle I_f(t) \rangle$ représente la partie fluctuante de l'intensité. En substituant l'expression de $I_f(t)$ dans cette équation, on obtient :

$$g(\tau) = 1 + \frac{\iint d^3r d^3r' W(\mathbf{r})W(\mathbf{r}') \langle \delta c(\mathbf{r},t)\delta c(\mathbf{r}',t + \tau) \rangle}{(\langle c \rangle \int d^3r W(\mathbf{r}))^2}, \quad (\text{II.11})$$

où $\langle c \rangle$ représente la concentration moyenne en marqueurs dans la solution et $\delta c(\mathbf{r},t) = c(\mathbf{r},t) - \langle c \rangle$ représente la partie fluctuante de la concentration.

L'évolution de $\delta c(\mathbf{r},t)$ est décrite par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D\Delta \delta c(\mathbf{r},t). \quad (\text{II.12})$$

Cette équation peut être résolue dans l'espace de Fourier : $\delta c(\mathbf{q},t) = \delta c(\mathbf{q},0) \exp(-Dq^2t)$, où $\delta c(\mathbf{q},t)$ est la transformée de Fourier spatiale de $\delta c(\mathbf{r},t)$. Les mesures de FCS sont normalement réalisées dans des solutions diluées, qui peuvent être considérées comme idéales. Nous supposons donc que les marqueurs sont indépendants et que le nombre de marqueurs peut être décrit par une statistique de Poisson, ce qui permet d'écrire : $\langle \delta c(\mathbf{r},t)\delta c(\mathbf{r}',t) \rangle = \langle c \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Il est alors possible de calculer $g(\tau)$ en effectuant un « aller-retour » dans l'espace de Fourier (cette opération est détaillée dans l'article de Krichevsky et Bonnet [93] ainsi que dans le livre de Berne et Pecora [16]). On obtient finalement :

$$g(\tau) = 1 + \frac{1}{\langle c \rangle \mathcal{V}_{\text{eff}}} \times \left(1 + \frac{4D\tau}{w_r^2}\right)^{-1} \times \left(1 + \frac{4D\tau}{w_z^2}\right)^{-1/2}, \quad (\text{II.13})$$

où le volume effectif \mathcal{V}_{eff} de la zone d'observation est défini à partir des moments de la distribution d'efficacité de détection $W(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{V}_{\text{eff}} = \frac{[\int d^3r W(\mathbf{r})]^2}{\int d^3r W(\mathbf{r})^2} = \pi^{3/2} w_r^2 w_z. \quad (\text{II.14})$$

Le nombre moyen de marqueurs dans le volume d'observation est défini par $N = \langle c \rangle \mathcal{V}_{\text{eff}}$ (celui-ci ne dépend donc que de la concentration moyenne et de la forme du volume d'observation). On constate alors que $g(0) - 1 = \langle \delta I_f^2 \rangle / \langle I_f \rangle^2$, qui n'est rien d'autre que la variance normalisée de l'intensité de fluorescence, est bien égal à $1/N$.

On définit le temps de diffusion radial τ_d , relié au coefficient de diffusion D des marqueurs par :

$$\boxed{\tau_d = \frac{w_r^2}{D}}. \quad (\text{II.15})$$

Ce temps représente le temps moyen mis par un marqueur pour sortir du volume confocal par diffusion dans la direction radiale. On retrouve la loi classique de la diffusion, reliant la distance parcourue à la racine du temps de parcours : $w_r = \sqrt{D\tau_d}$.

On remarque enfin que pour un volume confocal typique, l'extension axiale w_z est très supérieure à l'extension radiale w_r . Les dimensions apparaissant de plus au carré dans l'expression du temps de séjour, le terme axial est tout à fait négligeable devant le terme radial. Finalement, l'expression analytique généralement utilisée pour ajuster les mesures de diffusion est donc la suivante :

$$g(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \times \left(1 + \frac{4\tau}{\tau_d}\right)^{-1}. \quad (\text{II.16})$$

La mesure de la fonction d'autocorrélation temporelle permet donc de mesurer indépendamment le nombre moyen de marqueurs présents dans le volume d'étude et le temps de diffusion radial des marqueurs (figure II.3). Par ailleurs la forme de la fonction mesurée est caractéristique du mode de transport des marqueurs et de la forme du volume confocal. Un bon ajustement par l'équation (II.16) permet ainsi de vérifier que le mouvement est bien diffusif —*i.e.* gouverné par l'équation (II.12)— et que le volume d'observation est bien gaussien dans la direction radiale.

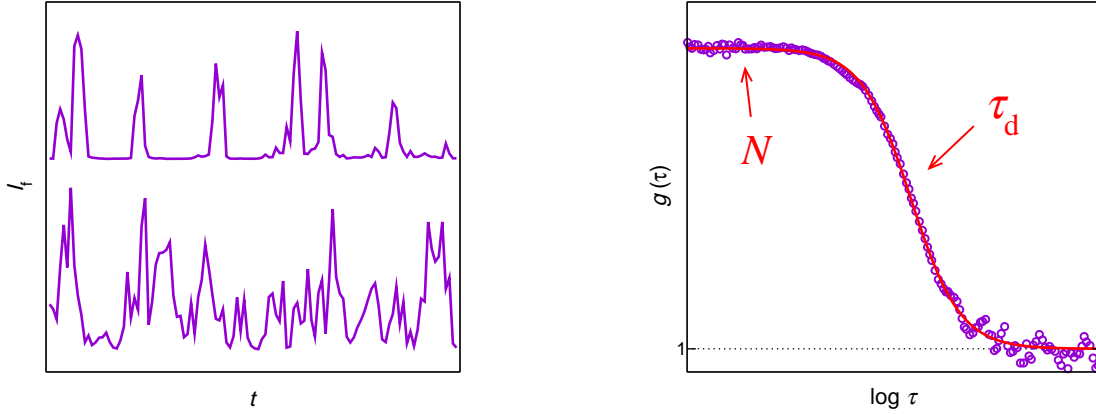


FIG. II.3 : (a). Évolution typique de l'intensité de fluorescence recueillie au cours du temps. Haut : $N \sim 0,1$; bas : $N \sim 1$. (b). Fonction d'autocorrélation temporelle. (o) : courbe expérimentale typique; (—) : ajustement par l'équation II.16.

2.3 Montage expérimental

Nous allons tout d'abord présenter le montage optique confocal développé dans le cadre de cette thèse (section 2.3.1); nous discuterons ensuite (section 2.3.2) des performances et des limites de ce dispositif.

2.3.1 Présentation

Un schéma du montage est proposé sur la figure II.4. Pour présenter de manière détaillée les éléments utilisés ainsi que leur agencement, nous découpons le dispositif en blocs fonctionnels : éclairage Laser, agrandisseur de faisceau, objectif, détection de la fluorescence, éclairage et observation en lumière blanche.

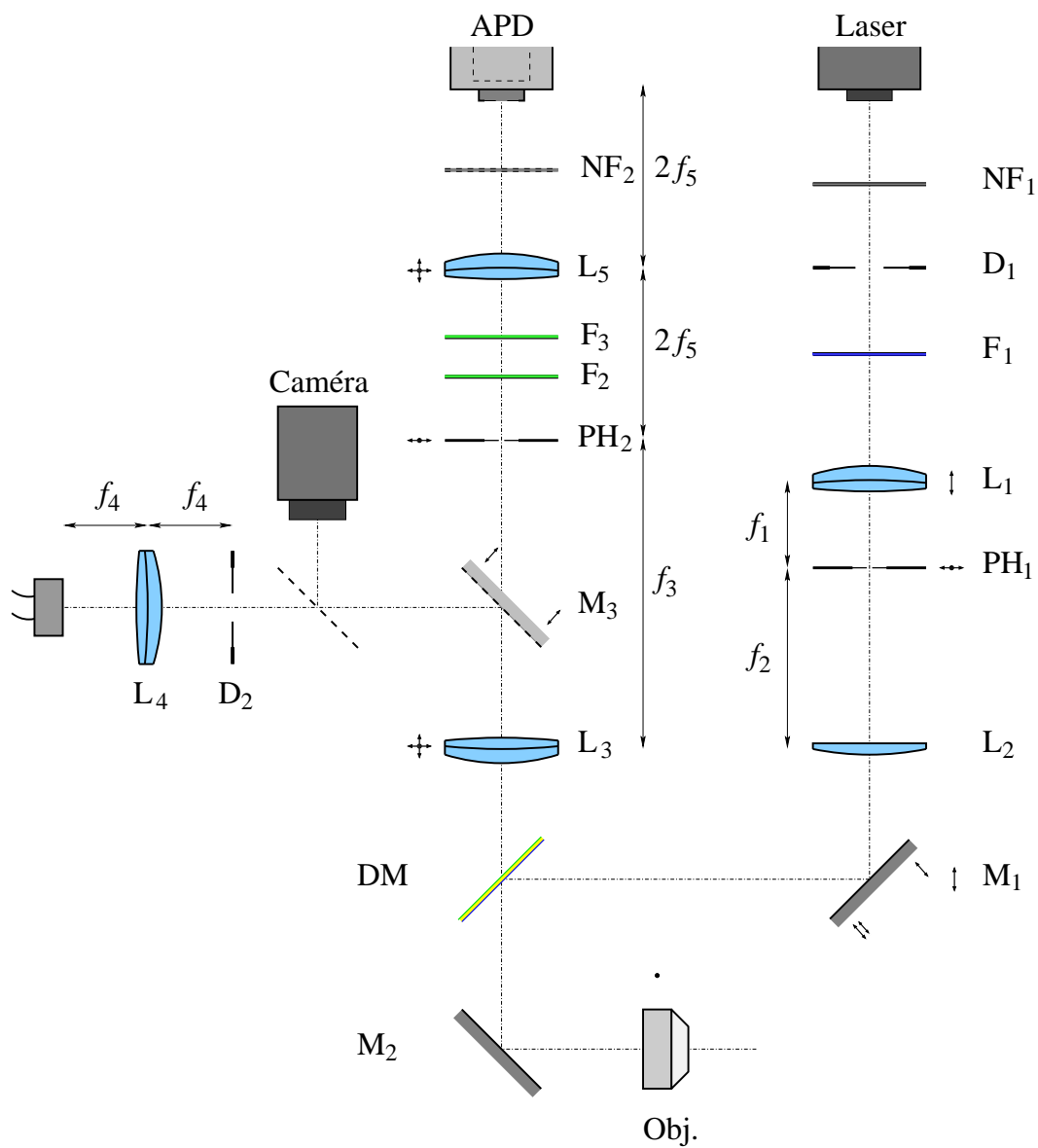


FIG. II.4 : Schéma du montage optique expérimental

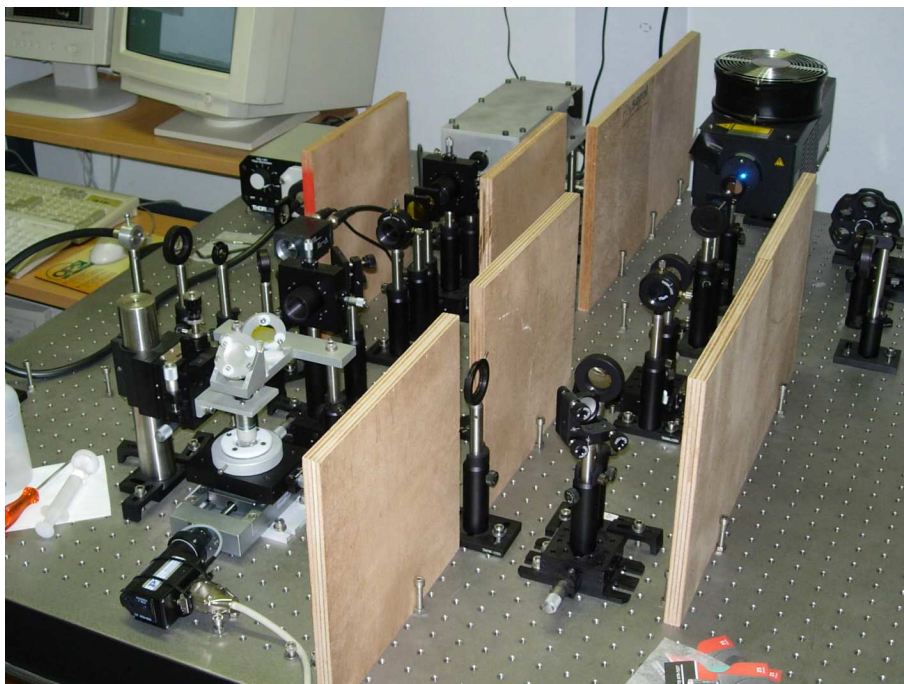


FIG. II.5 : Photographie du montage optique expérimental

a. Éclairage Laser La cellule est éclairée par un Laser à Argon (Lasos), monomode ($\text{TEM}_{00} \geq 95\%$) et multi-raies ($\lambda = 454,5 \dots 514,5$ nm). Utilisé en mode « standby », ce Laser fournit une puissance $\mathcal{P} = 7$ mW toutes raies, dont 2 mW pour la raie utilisée ($\lambda = 488$ nm). Le diamètre du faisceau est de 0,64 mm à 110 mm de la sortie. Un certain nombre d'éléments sont ensuite intercalés afin d'adapter les caractéristiques du faisceau à nos besoins :

- le filtre neutre métallique NF_1 (densité optique 3) atténue l'intensité du faisceau d'un facteur 10^3 ;
- le diaphragme D_1 permet de s'affranchir des réflexions parasites ;
- le filtre interférentiel F_1 (passe-bande centré sur $\lambda = 488$ nm, de bande passante 3 nm et de densité optique 5 dans la zone bloquante) permet de sélectionner la raie de longueur d'onde $\lambda = 488$ nm ;

Au niveau de la lentille L_1 , on obtient donc un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 488$ nm (couleur bleue), de puissance $\mathcal{P} = 2$ μW , et de diamètre 0,64 mm.

b. Agrandisseur de faisceau Pour limiter au maximum le diamètre de la zone focale, il est nécessaire d'éclairer la pupille arrière de l'objectif avec un faisceau le plus large possible, tout en limitant la diffraction par les bords de la pupille (de diamètre 9 mm). Pour ce faire, nous intercalons un agrandisseur de faisceau entre le Laser et l'objectif :

- les deux lentilles L_1 (doublet achromatique de distance focale $f_1 = 40$ mm) et L_2 (lentille plano-convexe de distance focale $f_2 = 200$ mm) sont écartés d'une distance $f_1 + f_2$, de manière à former un « télescope » afocal, de facteur d'agrandissement $\gamma = f_2/f_1 = 5$ (nous avons utilisé un doublet achromatique sur la ligne Laser car celui-ci permet aussi de limiter les aberrations géométriques). On obtient ainsi un faisceau parallèle de diamètre 3,2 mm en sortie de l'agrandisseur ;

- le trou d'épingle PH_1 , de diamètre 75 μm , est placé au niveau du plan focal commun aux deux lentilles. Ce trou permet de filtrer les modes spatiaux élevés du faisceau et de ne conserver que le mode fondamental : on obtient ainsi un faisceau gaussien en sortie de l'agrandisseur de faisceau.

Réglages

- la lentille L_1 est montée sur une platine de translation selon l'axe du faisceau, noté z , ce qui permet de positionner finement le trou d'épingle PH_1 au niveau du plan focal de la lentille L_1 ;
- le trou d'épingle PH_1 est monté sur un support qui permet de contrôler sa position dans le plan perpendiculaire à l'axe du faisceau (déplacement en x,y). Ceci permet de centrer finement le trou sur l'axe du faisceau afin de bien sélectionner le mode fondamental ;
- le réglage de la position axiale de la lentille L_2 , de manière à obtenir un faisceau bien parallèle en sortie de l'agrandisseur, n'est pas très sensible ; la lentille L_2 ne possède donc pas de réglage fin.

c. Objectif

- Différents éléments sont intercalés pour diriger le faisceau vers l'objectif :
- un premier miroir M_1 (miroir diélectrique de planéité $\lambda/10$) renvoie le faisceau à angle droit. Tous les miroirs présents sur la ligne de mesure « confocale » sont pris de très bonne qualité optique pour ne pas détériorer le volume confocal ;
 - le miroir dichroïque DM (Chroma 505DRLP) réfléchit la lumière du Laser et transmet la lumière de fluorescence. Le faisceau Laser est donc renvoyé à angle droit ;
 - enfin le miroir M_2 (identique à M_1) permet d'orienter le faisceau verticalement avant son entrée dans l'objectif.

Nous utilisons un objectif Leica⁴ (grossissement 40x, ouverture numérique 0,80, immersion eau, distance de travail 3,3 mm). L'objectif est monté sur une platine de translation selon l'axe z , ce qui permet de régler la position verticale de la zone confocale dans l'échantillon (réglage du « focus »). Les performances de l'objectif ainsi que l'influence de l'intercalation d'une lamelle de verre sur les dimensions de la zone confocale seront discutées en 2.3.2.a..

Réglages Il est possible de régler finement le centrage et la coaxialité du faisceau au niveau de la pupille arrière de l'objectif :

- M_1 est monté sur une platine de translation qui permet de déplacer le faisceau dans la direction x au niveau de l'objectif ; l'objectif est monté sur une platine de translation dans la direction y ;
- M_1 est monté sur un support à 3 vis qui permet de contrôler l'orientation du faisceau selon deux angles (θ, φ) .

d. Détection de la fluorescence La lumière de fluorescence recueillie par l'objectif est transmise avec une efficacité de 80 % par le filtre dichroïque DM, tandis que la réflexion du Laser est réfléchiée avec une efficacité de 98 %.

La lentille de tube L_3 (doublet achromatique de distance focale $f_3 = 200$ mm) focalise le faisceau. La lentille L_3 est placée de manière à ce que la pupille arrière de l'objectif

⁴référence : HCX APO L 40x/0.80 W U-V-I.

soit située au niveau de son plan focal. Un deuxième trou d'épingle PH₂ (de diamètre 50 μm) placé au niveau du plan focal de L₃ —et donc au niveau du plan focal image du plan focal de l'objectif—, définit le volume confocal de mesure.

La lentille L₅ (doublet achromatique de distance focale $f_5 = 100$ mm) permet ensuite de faire converger le faisceau vers le détecteur. La lumière de fluorescence est détectée à l'aide d'une diode à avalanche (Perkin-Elmer : *Single Photon Counting Module* SPCM-AQR-14). L'utilisation d'une diode à avalanche a été préférée à celle d'un photomultiplicateur (PM) car les diodes à avalanche présentent une meilleure efficacité de détection⁵. Néanmoins l'utilisation de ces détecteurs présente plusieurs contraintes. Tout d'abord leur plage de fonctionnement linéaire est limitée, et il faut veiller à ce que les intensités reçues ne soient pas trop importantes. Ces détecteurs sont par ailleurs facilement endommagés par un fort éclairage. Enfin la zone sensible est très petite (environ 175 μm de diamètre dans le cas du détecteur utilisé); il est ainsi nécessaire de faire converger précisément le faisceau sur la zone sensible du détecteur. Pour cela, la lentille L₅ est placée à la même distance $2f_5$ du trou d'épingle PH₂ et du détecteur, de manière à former l'image du trou d'épingle sur la zone sensible du détecteur avec un grandissement unitaire. Ainsi la taille du faisceau au niveau de la zone sensible est de 50 nm, et on dispose d'un peu de souplesse dans le positionnement du faisceau sur la zone sensible.

Entre le trou d'épingle PH₂ et la lentille L₅, on intercale deux filtres interférentiels F₂ (passe-bande centré sur $\lambda = 545$ nm, de bande passante 75 nm et de densité optique 6 dans la zone bloquante) et F₃ (passe-haut, transmet la lumière de fluorescence avec une efficacité de 50 % et réfléchit la lumière du Laser avec une efficacité de 99 %) qui réalisent un filtrage supplémentaire de la lumière du Laser. Lors de l'arrivée sur le détecteur, la lumière du Laser est donc atténuée d'un facteur 2.10^9 par rapport à la lumière de fluorescence. Enfin le filtre neutre métallique NF₂ (densité optique 2), amovible, permet d'atténuer l'intensité du signal d'un facteur 10^2 lors de l'utilisation de solutions fortement fluorescentes, afin de rester dans le domaine linéaire du détecteur. La position terminale de ce filtre permet de limiter l'influence d'un repositionnement imparfait sur la qualité de la détection.

L'utilisation de tubes fixés sur les éléments clés de la ligne de détection (L₃, PH₂ et L₅) permet de limiter très efficacement la détection de lumière parasite.

Réglages Pour un fonctionnement optimal de la partie détection, il faut à la fois que le trou d'épingle PH₂ soit bien positionné par rapport à la lentille L₃, et que toute la lumière de fluorescence converge à l'intérieur de la zone de détection. De manière à ce que ces deux réglages soient aussi indépendants que possible, le trou d'épingle est maintenu fixe tandis que les positions de L₃, L₅ et du détecteur sont ajustées :

- PH₂ est monté sur un support en translation selon (x,y) . Ces translations ne sont utilisées que lors du réglage préliminaire grossier, puis PH₂ est maintenu fixe ;
- L₃ est montée sur une platine en translation dans la direction z , ce qui permet de positionner finement PH₂ dans le plan confocal, ainsi que sur un support en translation dans les directions (x,y) , ce qui permet de centrer PH₂ sur le faisceau ;

⁵À l'époque du choix du détecteur, il existait une différence conséquente d'efficacité quantique entre les diodes à avalanche (~ 70 %) et les PM (~ 5 %). Aujourd'hui, les performances des PM se sont beaucoup améliorées (efficacités quantiques de l'ordre de 30 %) et cet écart est moins important. Le choix d'un PM serait donc aujourd'hui probablement plus judicieux : en effet, ces détecteurs possèdent par ailleurs une très grande zone sensible (~ 1 mm²), ce qui facilite le réglage du montage optique.

- L_5 est montée sur un support en translation dans les directions (x,y) , ce qui permet de centrer l'image de PH_2 sur la zone de détection ; on déplace le détecteur dans la direction z pour le placer grossièrement au niveau du plan image du plan de PH_2 par la lentille L_5 .

Pour optimiser les différents réglages, on s'attache à maximiser l'intensité de fluorescence détectée. Cette méthode permet de (re-)régler la partie détection de manière très efficace (une demi-journée).

e. Éclairage et observation en lumière blanche Le miroir amovible M_3 (miroir métallique de planéité $\lambda/4$) permet d'illuminer la cellule en lumière blanche et d'observer le plan focal de l'objectif avec une caméra.

On dispose la source de lumière blanche (Thorlabs), transportée par fibre optique jusqu'au montage, la lentille L_4 (doublet achromatique de distance focale $f_4 = 75$ mm) et le diaphragme D_2 de manière à réaliser une illumination de Koehler (figure II.6).

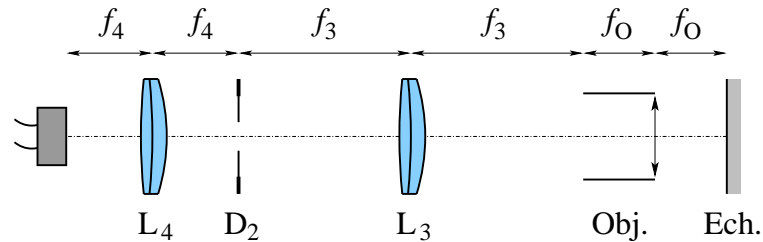


FIG. II.6 : Vue « dépliée » de la ligne d'éclairage en lumière blanche : illumination de Koehler.

L'illumination de Koehler réalise un éclairage uniforme de l'échantillon placé au niveau du plan focal de l'objectif : en effet chaque point de la source éclaire tout l'échantillon et, réciproquement, chaque point de l'échantillon est éclairé par tous les points de la source. La taille du champ éclairé ne dépend que de l'ouverture de la source et de celle du diaphragme «de champ» D_2 ; l'intensité de l'éclairage au niveau de l'échantillon dépend de l'angle maximal sous lequel les faisceaux parallèles peuvent éclairer l'échantillon, c'est à dire de la taille de la source et du diamètre de la pupille arrière de l'objectif.

Caméra La lame semi-réfléchissante (filtre neutre métallique de densité optique 1) renvoie une partie de la lumière recueillie par l'objectif sur une caméra. La caméra est placée dans le plan focal image de L_3 , de manière à observer le plan focal de l'objectif.

2.3.2 Performances

Dans cette section, nous allons présenter un certain nombre de fondements théoriques et de résultats expérimentaux concernant les performances du dispositif développé.

a. Volume confocal

Considérations théoriques Nous avons vu que la distribution d'efficacité de détection des marqueurs $W(\mathbf{r})$ était généralement approchée par une gaussienne tri-dimensionnelle (II.8), de dimension radiale w_r et de dimension axiale w_z . Nous allons à présent discuter de la pertinence de cette approximation, ainsi que déterminer l'expression des dimensions du volume confocal en fonction des paramètres du montage optique.

Qian et Elson [141] puis Rigler *et al.* [146] ont calculé les caractéristiques de la distribution d'efficacité de détection des marqueurs en fonction des paramètres du montage optique. La distribution $W(\boldsymbol{\rho}, z)$ (où $\boldsymbol{\rho} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y$) est le produit de la distribution d'intensité d'excitation (normalisée) $I_e(\boldsymbol{\rho}, z)/I_0$ et de la distribution d'efficacité de collecte de la lumière de fluorescence $S(\boldsymbol{\rho}, z)$ (voir la figure II.7).

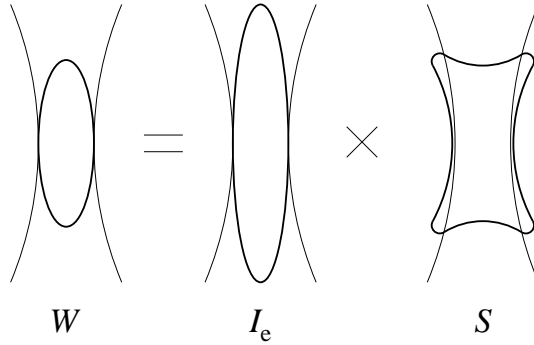


FIG. II.7 : Distribution d'efficacité de détection

L'extension radiale du volume éclairé est limitée par la diffraction : le rayon du faisceau Laser $w(z)$ peut être exprimé comme $w^2(z) = w_0^2 + z^2 \tan^2 \delta$, où $w_0 = \lambda/(n\pi \tan \delta)$ est le rayon minimal du faisceau. Dans ces expressions, δ représente l'angle de focalisation du faisceau, z la distance axiale au plan focal, λ la longueur d'onde dans le vide du Laser et n l'indice de réfraction de l'échantillon. Le profil d'intensité du Laser est gaussien dans la direction radiale, et lorentzien dans la direction axiale :

$$I_e(\boldsymbol{\rho}, z) = \frac{2P}{\pi w^2(z)} \exp\left(-2\frac{\rho^2}{w^2(z)}\right), \quad (\text{II.17})$$

où P est la puissance du faisceau Laser. À ce stade l'extension radiale de la zone éclairée est en général satisfaisante, mais son extension axiale est très importante.

L'introduction du trou d'épingle permet alors de bloquer la lumière émise aux grandes distances axiales. Cependant la distribution d'efficacité de collecte de la fluorescence $S(\boldsymbol{\rho}, z)$, définie par l'action conjuguée de l'objectif et du trou d'épingle confocal, présente en général une forme très éloignée de la gaussienne idéale (voir la figure II.7).

Le calcul de Rigler *et al.* [146] permet alors de définir des limites pour le rayon r_0 du trou d'épingle, de manière à assurer le blocage axial le plus efficace sans déformer le volume d'observation :

$$w_0 < \frac{r_0}{\gamma} < \frac{\tan \alpha}{2 \tan \delta} w_0, \quad (\text{II.18})$$

où γ est le grandissement de l'objectif et α l'angle maximal de récupération de la lumière de fluorescence par l'objectif (l'ouverture numérique de l'objectif est donnée par $n \sin \alpha$). Dans la pratique, il est important que le faisceau Laser ne soit pas diaphragmé

par l'objectif; cette contrainte impose $\delta \lesssim \alpha/2$. Ainsi le rayon du pinhole est choisi de manière à ce que son image au niveau de la zone d'observation soit très légèrement supérieure au rayon de la zone d'éclairage. Dans cette configuration il est possible d'estimer l'extension axiale de la zone confocale comme $w_z = ew_0/\tan\alpha$.

Afin d'optimiser la taille de la zone éclairée et la récupération de la lumière de fluorescence, il est donc important d'utiliser un objectif de grande ouverture numérique et d'adapter la taille du trou d'épingle en conséquence.

Dans le cadre des études réalisées, nous avons dû intercaler une lentille de verre entre l'objectif et la zone confocale. Il a été montré [68] que la présence d'un dioptre entre l'objectif et l'échantillon détériore le volume confocal, qui s'allonge et se déforme dans la direction axiale.

Caractérisation expérimentale Nous allons maintenant présenter la démarche adoptée pour la caractérisation expérimentale du volume confocal, ainsi que les résultats obtenus.

Pour réaliser le montage optique, nous avons utilisé un objectif Leica à immersion eau. Dans la configuration expérimentale utilisée par la suite, une lentille de verre est intercalée entre la solution de marqueurs et l'objectif; nous avons donc choisi un objectif présentant une distance de travail importante (3,3 mm). En conséquence, l'ouverture numérique de cet objectif (0,8) reste modeste et ne permet pas d'obtenir des volumes d'observation optimaux. À partir de l'ouverture numérique on déduit $\alpha = 37,0^\circ$. D'autre part, on peut calculer δ à partir du rapport des diamètres du faisceau (3,2 mm) et de la pupille arrière (9 mm) : $\delta = 12,2^\circ$. Enfin cet objectif est apochromatique (il bénéficie de la meilleure correction pour les aberrations géométriques et chromatiques), mais conçu pour l'observation directe (sans lame intercalée).

L'extension radiale du volume confocal est déterminée à partir de l'étude de la diffusion de marqueurs colloïdaux. Nous rappelons que le coefficient de diffusion D d'une sphère de rayon a dans un liquide de viscosité η est donné par la relation de Stokes-Einstein : $D = k_B T / (6\pi\eta a)$. La mesure du temps de diffusion τ_d de sphères de rayon 105 ± 1 nm et 50 ± 1 nm, dans de l'eau à $22,5 \pm 0,2^\circ$ permet alors de remonter à l'extension radiale du volume confocal : $w_r = \sqrt{D\tau_d}$. Les mesures ont été réalisées sous une lame de microscope standard de 0,17 mm d'épaisseur. Les valeurs de w_r mesurées varient typiquement de 550 à 600 nm, et sont donc très légèrement supérieures à la valeur théorique —en l'absence de lame intercalée— ($w_r^{\text{th}} = 540$ nm). Nous avons d'autre part réalisé des mesures de temps de convection en utilisant un platine motorisée, pour des vitesses variant typiquement entre 5 et 200 $\mu\text{m/s}$. Un accord raisonnable entre ces mesures et les mesures de diffusion indique que le volume d'étude peut effectivement être approché par une gaussienne dans la direction radiale.

À partir des valeurs mesurées de w_r , nous avons déterminé les contraintes de taille sur le rayon du pinhole, qui doit être compris entre 23 et 27 μm . Dans les expériences présentées, nous avons donc utilisé un pinhole de 50 μm de diamètre.

Pour caractériser l'extension axiale du volume confocal, nous avons étudié l'évolution de l'intensité recueillie lorsque la zone confocale traverse une paroi, pour une solution concentrée de molécules fluorescentes (les fluctuations du signal sont ainsi négligeables). L'intensité doit évoluer comme une fonction erreur complémentaire (voir la figure II.8.a) dont la largeur nous renseigne sur w_z . Ces mesures ont été réalisées en intercalant des lames de verre plus ou moins épaisses entre la zone d'observation et l'objectif. En obser-

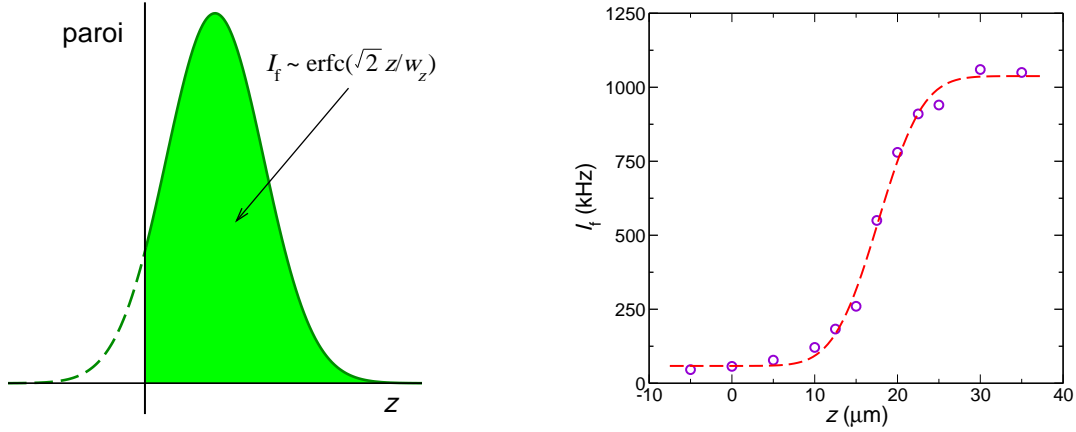


FIG. II.8 : (a). Principe de la mesure de w_z . (b). Exemple de détermination expérimentale de w_z . (○) : valeurs expérimentales ; (—) : ajustement théorique.

vation directe (sans lame intercalée), le profil d'intensité est bien ajusté par une fonction erfc (voir la figure II.8.b), ce qui signifie que le volume d'observation possède effectivement une forme gaussienne dans la direction axiale. Les valeurs de w_z mesurées sont typiquement de l'ordre de $6 \mu\text{m}$, ce qui est cette fois-ci très supérieur à la valeur estimée théoriquement ($w_z^{\text{th}} \approx 2,3 \mu\text{m}$). Nous avons de plus constaté que w_z augmentait lorsqu'une lame de verre était intercalée. Par contre les profils sont toujours raisonnablement ajustés par une fonction erfc , ce qui signifie que la forme du volume confocal reste bien approchée par une gaussienne dans la direction axiale.

Le volume confocal expérimental possède donc bien une forme gaussienne dans les directions radiale et axiale. La dimension radiale w_r , de l'ordre de $0,6 \mu\text{m}$, est conforme à l'estimation théorique. En revanche la dimension axiale w_z est relativement importante (de l'ordre de $6 \mu\text{m}$), et augmente de lorsqu'une lame de verre est intercalée. Dans le cas de mesures en volume, cette caractéristique limite la résolution spatiale du dispositif dans l'axe du faisceau Laser. Néanmoins, le grand rapport d'aspect du volume confocal tournera finalement à notre avantage dans le cadre des mesures en géométrie confinée (ce point sera discuté dans la section 3.1.4).

b. Précision statistique Dans cette section nous discutons de la précision statistique d'une mesure de FCS.

Le nombre d'événements observés étant proportionnel au nombre moyen de marqueurs dans le volume d'observation N , il pourrait sembler naturel d'utiliser de grandes concentrations en marqueurs pour limiter le bruit statistique. D'un autre côté nous avons vu que l'amplitude de la fonction d'autocorrélation était inversement proportionnelle au nombre de marqueurs, et le signal en lui-même est donc meilleur pour les grandes concentrations. On peut donc se demander s'il existe une concentration optimale, qui permet d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit.

Deux ans après l'invention de la FCS, Koppel [91] calcule le rapport signal/bruit d'une mesure de FCS. Ce calcul est cependant effectué dans le contexte des premières expériences, et donc dans la limite d'un grand nombre de marqueurs et d'une faible efficacité de détection. Il est alors montré que les deux effets antagonistes du nombre de marqueurs se compensent exactement et que le rapport signal/bruit, défini par $S/B =$

$g'(\tau)/\sqrt{\text{var}[g'(\tau)]}$ ($g'(\tau) = g(\tau) - 1$), ne dépend que de l'intensité recueillie par marqueur $\nu = I_f/N$ et du temps d'acquisition T : $S/B \sim \nu\sqrt{T}$.

Plus récemment, Qian [140] puis Kask *et al.* [84] ont développé des analyses plus générales et plus rigoureuses de la statistique d'une mesure de FCS. Quatre cas limites sont distingués, selon les valeurs du nombre de marqueurs dans le volume d'étude N et de l'intensité recueillie par marqueur ν :

- $N \gg 1$ et $\nu \ll 1$: $S/B \sim \nu\sqrt{T}$ (le résultat de Koppel est retrouvé dans ce cas limite);
- $N \gg 1$ et $\nu \gg 1$: $S/B \sim \sqrt{T}$;
- $N \ll 1$ et $\nu \ll 1$: $S/B \sim \nu\sqrt{NT}$;
- $N \ll 1$ et $\nu \gg 1$: $S/B \sim \sqrt{NT}$.

Ces études montrent par ailleurs que le rapport signal/bruit commence à décroître avec le nombre de marqueurs dès que $N \lesssim 10$. Dans ce régime, il est donc nécessaire d'utiliser des temps d'acquisition inversement proportionnels au nombre de marqueurs pour conserver la même précision statistique.

Le rapport signal/bruit peut aussi être limité par les différentes imperfections du système expérimental, principalement par le bruit de fond et le bruit corrélé du Laser. Ainsi la concentration ne peut pas être augmentée indéfiniment car à très grand nombre de marqueurs le signal de corrélation risque d'être masqué par le bruit corrélé du Laser. Pour éviter toute difficulté liée à un faible rapport signal/bruit, il est donc recommandé de travailler à des concentrations telles que $0,1 < N < 100$.

Nous allons maintenant préciser la démarche que nous avons adopté pour estimer les incertitudes associées aux mesures de N et τ_d effectuées.

Pour obtenir *chaque* valeur expérimentale et l'incertitude associée, nous avons réalisé une série de courtes acquisitions. La valeur expérimentale est alors calculée en effectuant la moyenne des valeurs mesurées à partir de chaque courbe d'autocorrélation élémentaire, et l'incertitude de mesure est déterminée à partir de la dispersion de ces valeurs. Nous nous sommes assuré que la durée d'acquisition des mesures élémentaires était suffisante pour que la courbe d'autocorrélation associée à une mesure soit correctement ajustée par la forme théorique. De plus, nous avons vérifié que les valeurs obtenues par cette démarche coïncidaient avec les valeurs obtenues à partir de la moyenne des courbes d'autocorrélations élémentaires.

Cette démarche nous permet par ailleurs d'éliminer efficacement les artefacts liés au passage de poussières ou d'agrégats dans le volume d'observation; les acquisitions aberrantes (moins de 5%) sont repérées grâce à l'étude de l'évolution de l'intensité au cours du temps.

c. Limites de la technique de FCS Le calcul théorique de la fonction d'autocorrélation est réalisé pour des marqueurs ponctuels. Cette hypothèse est justifiée dans le cas des molécules fluorescentes généralement utilisées pour les études de FCS. Cependant dans le cadre de l'étude réalisée, nous avons utilisé des billes de rayon $a \approx 100$ nm, dont la taille est comparable à celle de la zone focale ($w \sim 500$ nm). Nous avons donc vérifié que la taille relativement importante des billes ne modifiait pas fondamentalement notre analyse. Nous nous rapportons pour cela au travail de K. Starchev *et al.* [157] qui ont étudié, à l'aide de simulations numériques et de mesures expérimentales, l'influence de la taille finie des marqueurs sur la fonction d'autocorrélation. Les auteurs observent

un effet qui devient significatif dès que $a/w > 0,2$. Cependant, tant que $a/w < 1$, cet effet est bien décrit par une simple renormalisation de la taille de la zone ($w_{\text{eff}}^2 = w^2 + a^2$), et donc des quantités physiques mesurées (coefficient de diffusion et nombre de particules).

D'autre part l'utilisation de billes fluorescentes comme marqueurs nous affranchit d'une grande majorité des difficultés liées à l'utilisation habituelle de molécules fluorescentes : comme il s'agit de marqueurs très brillants, une faible intensité d'excitation est suffisante pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Les effets de photoblanchiment et d'excitation des états triplets sont par conséquent tout à fait négligeables, d'autant plus que l'insertion des fluorophores dans une matrice polymère au sein des billes augmente leur résistance à ces effets.

3 Étude expérimentale de la diffusion confinée

Muni du montage de FCS présenté dans la section précédente, nous avons pu mettre en pratique la méthode de caractérisation de la condition limite proposée au début de ce chapitre. Pour cela, nous avons étudié les propriétés de diffusion de colloïdes fluorescents confinés, afin de détecter l'éventuelle présence de glissement au niveau des parois confinantes. Dans cette section nous allons décrire les expériences réalisées : après avoir présenté la cellule de confinement développée (section 3.1), nous détaillerons les caractéristiques des différents systèmes étudiés (section 3.2), puis nous terminerons par préciser le protocole expérimental utilisé (section 3.3).

3.1 Cellule de confinement

Pour détecter l'effet d'un glissement nanométrique, il est nécessaire de mesurer pour un même système les propriétés de diffusion dans des régions très confinées (là où l'influence de la condition limite est significative), mais aussi dans des régions faiblement confinées : les mesures réalisées dans ces régions serviront en effet de référence car l'influence de la condition limite y est négligeable. Il faut de plus mesurer indépendamment et précisément l'épaisseur de confinement pour toute la gamme de confinements considérés.

La cellule de confinement a été développée de manière à répondre à ces contraintes. Nous commencerons par présenter la cellule réalisée (section 3.1.1), puis nous détaillerons la procédure utilisée pour mesurer la distance entre les parois (sections 3.1.2 et 3.1.3). Nous discuterons enfin des caractéristiques du volume confocal dans cette géométrie confinée (section 3.1.4).

3.1.1 Présentation

Afin de pouvoir mesurer sur un même système les propriétés de diffusion de colloïdes pour différentes distances entre les parois, nous avons confiné une solution de billes fluorescentes dans un contact sphère-plan. Pour cela, une lentille sphérique et un plan sont serrés entre un fond en plexiglas et un couvercle en Téflon (figure II.9). Un joint torique assure l'étanchéité de la cellule, de manière à éviter l'évaporation du liquide au cours des expériences.

La cellule dans son ensemble peut être déplacée sous l'objectif dans les deux directions Ox et Oy , ce qui permet d'accéder à différentes valeurs de confinement. La platine

de translation dans la direction Oy est motorisée. Dans la pratique, nous avons utilisé des lentilles de très grands rayons de courbure, de sorte que la distance entre les parois est pratiquement constante sur l'extension de la zone confocale (nous précisons ce point de manière quantitative dans quelques paragraphes) ; en ce sens le schéma de la figure II.9 n'est donc pas à l'échelle.

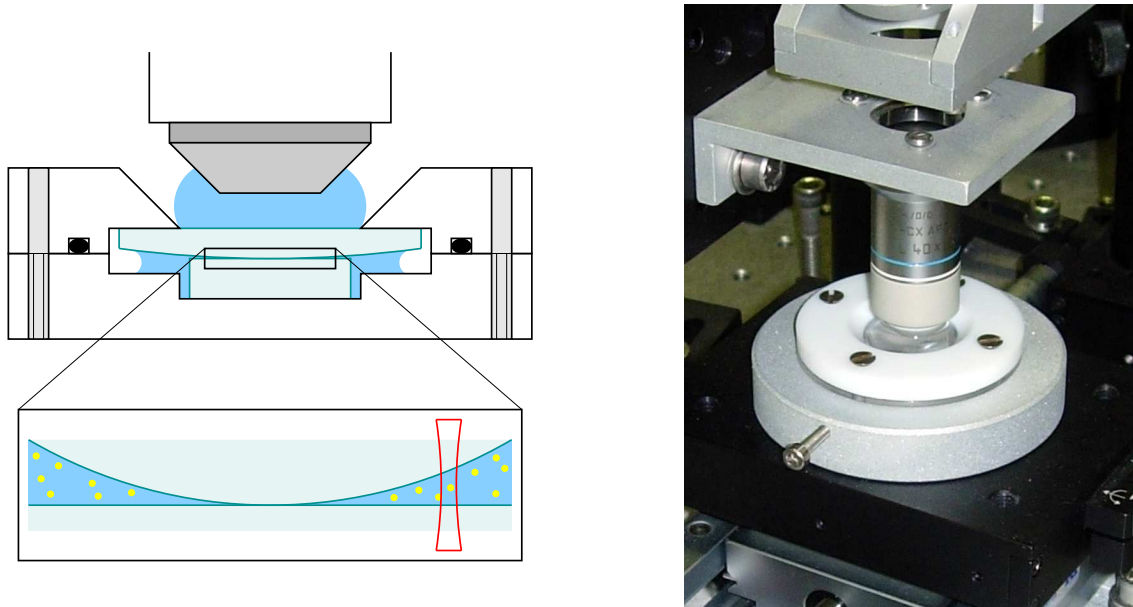


FIG. II.9 : (a). Schéma de la cellule de confinement, mise en place sous l'objectif; en bas : agrandissement de la zone de fort confinement (le trait rouge délimite la zone confocale). (b). Photographie de la cellule de confinement, mise en place sous l'objectif.

3.1.2 Mesure de l'épaisseur

En chaque point de mesure, la distance locale entre les parois est explicitement mesurée par l'observation des franges d'interférences générées par la réflexion du Laser sur les deux surfaces confinantes.

Le choix de la taille des billes ($2a \approx 200$ nm) nous permet entre autres d'atteindre des confinements importants en limitant les mesures aux franges sombres. En effet dans l'eau —d'indice optique $n_w = 1,33$ — et pour la longueur d'onde du Laser $\lambda = 488$ nm, les épaisseurs correspondantes sont des multiples de $\delta e = \lambda/(2n_w) = 183$ nm. L'utilisation d'un critère simple (minimum d'intensité) pour fixer les épaisseurs de mesure permet de positionner la cellule facilement et de manière très reproductible. Cette procédure permet de plus d'optimiser le rapport signal/bruit, puisque la lumière Laser réfléchi est minimale au niveau des franges sombres. Nous déterminerons de manière quantitative la précision de cette méthode dans la section suivante.

On note enfin que l'étude des franges permet uniquement de mesurer des différences d'épaisseur. Afin de déterminer l'épaisseur absolue, nous devons donc supposer que la tâche sombre centrale correspond au contact ($e = 0$). Pour nous assurer de la validité de cette hypothèse, nous vérifions systématiquement qu'aucune bille n'est présente au niveau de la première frange sombre, qui doit dans ce cas correspondre à une épaisseur $e = 183$ nm inférieure au diamètre des billes utilisées.

3.1.3 Profils d'épaisseur

Afin de valider la méthode de mesure de l'épaisseur et de caractériser sa précision, nous avons mesuré des profils d'épaisseur à partir de la mesure des franges d'interférence. Nous détaillons à présent la procédure expérimentale utilisée.

Après avoir centré le spot Laser sur le contact dans la direction x , la cellule est déplacée à vitesse constante dans la direction y (typiquement $v_y = 10 \mu\text{m/s}$) à l'aide de la platine motorisée, et l'intensité du spot Laser réfléchi est enregistrée en fonction du temps. On en déduit le profil de franges, dont un exemple est représenté sur la figure II.10.a. Les profils expérimentaux sont parfaitement ajustés par l'expression théorique obtenue par un simple calcul d'interférences. Ces mesures nous ont permis de calibrer la précision de l'approche utilisée pour mesurer l'épaisseur au cours des expériences de FCS : au niveau des franges sombres, l'épaisseur est ainsi déterminée avec une précision de 0,4%. D'autre part, nous voyons qu'il est possible de mesurer des épaisseurs inférieures à $\lambda/4$ (correspondant au dernier extremum du profil) en étudiant de manière détaillée le profil de l'intensité réfléchie au voisinage de la tâche sombre centrale. Cette procédure est cependant relativement complexe à mettre en oeuvre, et nous avons préféré limiter les points de mesure aux minima de l'intensité.

À partir des extrema du profil de franges, nous avons déterminé le profil d'épaisseur, que nous avons ensuite ajusté par la forme théorique du contact de Hertz entre deux solides élastiques (figure II.10.b). Nous détaillons à présent la démarche suivie.

Loin du contact, les deux solides ne sont pas déformés. On approche la forme sphérique de la lentille par une parabole : $e = r^2/2R - \delta$, où r est la distance axiale au centre du contact, R le rayon de courbure de la lentille et δ l'enfoncement du contact (cette approximation est valide lorsque r est petit devant R , ce qui est le cas pour les mesures effectuées : $r < 5 \text{ mm}$ et $R > 300 \text{ mm}$). L'ajustement du profil expérimental avec une parabole loin du contact permet ainsi de déterminer la valeur du rayon de courbure et de l'enfoncement du contact. L'accord entre les rayons de courbure mesurés et les spécifications des lentilles utilisées est satisfaisant : dans le cas représenté sur la figure II.10.b, nous mesurons $R = 517 \text{ mm}$ pour une valeur spécifiée de $515 \pm 5 \text{ mm}$.

Le profil expérimental est ensuite comparé à la forme théorique du contact de Hertz [81]. Pour cela, on ajoute au profil parabolique un décalage donné par la formule ($r_c = \sqrt{R\delta}$ est le rayon de la zone de contact) :

$$\bar{u}_z(r) = \frac{\delta}{\pi} \left\{ \left(2 - \frac{r^2}{r_c^2} \right) \arcsin \left(\frac{r_c}{r} \right) + \frac{r}{r_c} \sqrt{1 - \frac{r_c^2}{r^2}} \right\}, \quad r > r_c, \quad (\text{II.19})$$

dans laquelle nous insérons les valeurs des paramètres mesurés précédemment. On constate un excellent accord (figure II.10.b).

À partir des paramètres géométriques du contact et des valeurs des constantes élastiques des matériaux constituant la sphère (BK7 : $E = 8,2 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,21$) et le plan (Pyrex : $E = 6,4 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,2$), on détermine la force totale exercée sur le contact. Dans une expérience typique, cette force est de l'ordre de 0,1 N (pour le profil présenté sur la figure II.10.b, le serrage est plus important : $F = 4,7 \text{ N}$).

Le serrage doit être suffisant pour conférer une certaine rigidité au système vis-à-vis des vibrations et autres perturbations extérieures. Cependant un serrage trop important (tel que celui utilisé pour réaliser le profil présenté) conduit à une évolution lente du contact par relaxation mécanique. La force habituellement utilisée constitue un bon compromis.

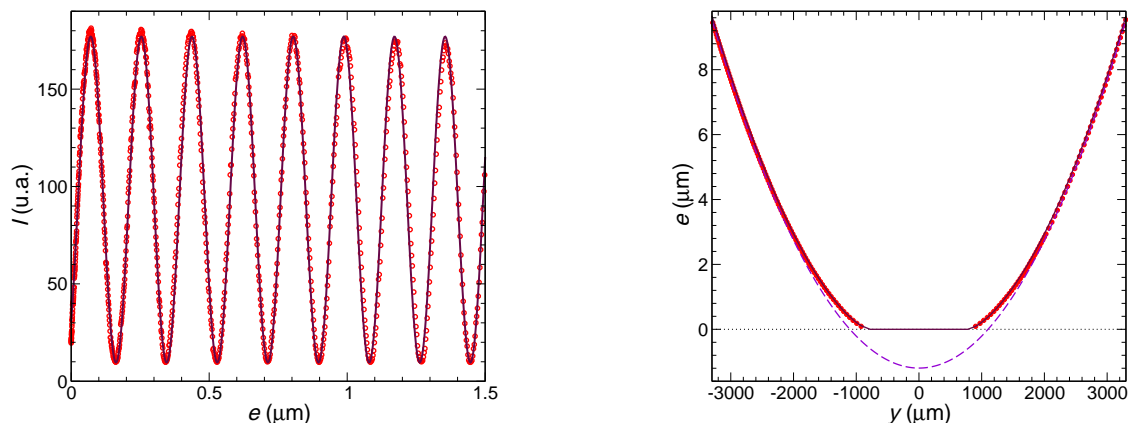


FIG. II.10 : Mesure de l'épaisseur. (a). Profil de franges typique (\circ) et ajustement théorique ($—$). (b). Profil d'épaisseur déterminé à partir des minima du profil de franges (\bullet) et ajustement théorique ($—$); à titre indicatif, la parabole utilisée pour ajuster le profil loin du contact est aussi représentée ($- -$). Les solides en contact sont nettement déformés car le serrage est important.

3.1.4 Volume d'observation en géométrie confinée

Lors de la caractérisation du montage expérimental (section 2.3.2), nous avons montré que le volume confocal possédait comme attendu une forme gaussienne dans les directions axiales et radiales. Nous avons de plus constaté que son extension axiale était très importante, et augmentait lorsqu'une lame de verre était intercalée. Dans le cadre des mesures en géométrie confinée, la lentille intercalée entre l'objectif et la zone confocale est très épaisse (environ 2 mm) et on s'attend à une extension axiale w_z du volume confocal qui dépasse la dizaine de micromètres. À l'échelle des confinements utilisés ($e < 3,7 \mu\text{m}$), nous pouvons donc considérer que le rayon w_r de la zone confocale est invariant dans la direction axiale. Par conséquent, le volume d'observation peut dans la pratique être assimilé à un cylindre de distribution radiale gaussienne, fermé par les parois. Les mesures de l'évolution du nombre moyen de marqueurs présents dans le volume d'observation avec le confinement (section 4.1) confirmeront que w_r ne dépend ni de la hauteur dans la cellule, ni de la valeur du confinement.

On s'attend cependant à ce que le rayon de ce cylindre dépende de la position du focus. Lorsqu'on déplace verticalement l'objectif, on observe effectivement des variations corrélées du nombre de particules, du temps de diffusion et de l'intensité de fluorescence par particule. On note toutefois que ces grandeurs restent en pratique constantes dans une plage de positions verticales d'environ $4 \mu\text{m}$. La position optimale du focus est déterminée en début de journée pour un confinement intermédiaire ($e = 9,5\lambda/2n_w$). L'observation de l'image du spot Laser à l'aide de la caméra permet ensuite de vérifier la position du focus avec une précision inférieure au micron.

Les particules ne pouvant entrer et sortir dans la direction du confinement, la fonction d'auto-corrélation est rigoureusement restreinte aux termes de diffusion radial. En revanche, les propriétés de diffusion dépendant de la position des billes entre les parois, celle-ci nous donne accès à une information moyennée : nous discuterons dans la section 5 de la manière dont nous pourrions exploiter cette information.

3.2 Systèmes étudiés

Nous présentons maintenant les systèmes étudiés à l'aide du dispositif expérimental mis en place. Après avoir détaillé les caractéristiques des différents marqueurs colloïdaux utilisés (section 3.2.1), nous décrirons les différentes surfaces que nous avons caractérisées dans le cadre de cette étude (section 3.2.2).

3.2.1 Solutions utilisées

Nous avons utilisé deux types de billes fluorescentes pour mener à bien les expériences :

- Dans un premier temps nous avons utilisé des billes de polystyrène, de diamètre $2a = 210 \pm 2$ nm, distribuées par Molecular Probes⁶. Ces billes sont très monodisperses et présentent de très bonnes propriétés d'émission. Malheureusement les billes de polystyrène sont stabilisées par greffage de groupes carboxylates qui les rendent hydrophobes, et nous avons rencontré des problèmes d'adsorption lorsque nous les avons utilisé en présence de surfaces elles-mêmes hydrophobes.
- Pour nous affranchir de cette difficulté, nous avons aussi utilisé des billes de silice (hydrophiles) distribuées par Kisker⁷. Ces billes sont toutefois relativement polydisperses ($2a = 218 \pm 38$ nm) et présentent de moins bonnes propriétés d'émission que les billes de polystyrène. Il a donc fallu réaliser un nombre beaucoup plus important de mesures pour moyennner la dispersion en taille et obtenir une résolution suffisante.

Les billes sont mises en solution dans de l'eau ultra-pure désionisée. Cette eau est traitée par osmose inversée (système Millipore Direct-Q TM.3) et passe à travers un filtre particulaire de finesse 0,22 μm . Sa résistivité est de 18,2 M Ω .cm. Le choix de la concentration en billes est dicté par deux contraintes antagonistes :

- le nombre de billes dans le volume d'étude ne doit pas être trop grand pour les points de mesure les moins confinés, de manière à obtenir un signal de corrélation d'amplitude suffisante ;
- cependant le nombre de billes ne doit pas être trop faible pour les points de mesure les plus confinés, de manière à pouvoir accumuler une statistique suffisante en un temps raisonnable.

La concentration en billes choisie est $c \approx 1$ bille/ μm^3 ; ainsi le nombre de bille dans le volume varie typiquement entre 0,1 et 10 pour les confinements considérés, ce qui constitue un bon compromis vis-à-vis des contraintes présentées.

Afin que les billes puissent explorer les zones de fort confinement, il est important d'écranter les interactions électrostatiques répulsives entre les billes et les parois. Pour cela nous ajoutons du chlorure de potassium KCl en concentration $\rho_s = 8.10^{-3}$ M dans la solution. KCl est un sel monovalent et nous pouvons calculer la longueur de Debye κ^{-1} , qui caractérise la portée des interactions électriques dans une solution d'électrolyte (voir la section III.1.1 pour une présentation détaillée) : $\kappa^{-1} = 3,4$ nm. Par conséquent, on s'attend à ce que la répulsion électrostatique soit négligeable pour des distances supérieures à une dizaine de nanomètres, et à ce que les marqueurs puissent accéder

⁶ Référence exacte : « FluoSpheres® carboxylate-modified microspheres , 0.2 μm , yellow-green fluorescent (505/515) *2% solids* », lot n° 92C3.

⁷Référence exacte : Code produit : PSi-G0.2; lot n° GK0879942G. (site internet : www.kisker-biotech.com).

aux régions très confinées. Nous souhaitons cependant caractériser la condition limite avec une résolution nanométrique ; à cette échelle, les effets électrostatiques devront être pris en compte. La répulsion électrostatique sera donc caractérisée expérimentalement (section 4.1) et son rôle sera considéré dans le cadre du modèle théorique utilisé pour l'analyse des résultats expérimentaux (section 5.6).

Finalement, nous imposons un $\text{pH} \approx 9$ à la solution en ajoutant de la soude à 10^{-5} M, de manière à charger les marqueurs par ionisation des groupes de surface et éviter ainsi leur agrégation. L'utilisation d'un pH basique permet de plus d'optimiser les propriétés d'émission des marqueurs.

3.2.2 Surfaces

Dans le chapitre I, nous avons mis en évidence la nécessité de croiser différentes méthodes expérimentales complémentaires pour étudier les mêmes surfaces, afin d'obtenir des informations fiables sur la condition limite. Dans ce but, nous allons utiliser la technique mise en place pour caractériser le glissement de l'eau sur des surfaces lisses hydrophiles et hydrophobes, déjà étudiées par Cécile Cottin-Bizonne [38, 35], dans le cadre de sa thèse au sein de notre équipe, à l'aide d'un SFA dynamique. Toutes les surfaces étudiées sont de plus préparées selon le protocole développé par Cécile Cottin-Bizonne [35].

D'autre part, le dispositif que nous avons développé permet de caractériser la condition limite à taux de cisaillement strictement nul, et devrait ainsi permettre d'obtenir des informations originales concernant le rôle d'éventuelles nanobulles au niveau des surfaces rugueuses hydrophobes, très débattu actuellement. Pour cela, nous allons aussi étudier des surfaces de rugosité nanométrique, obtenues par attaque chimique.

Nous allons maintenant présenter la manière dont les surfaces ont été préparées, ainsi que les caractéristiques des surfaces obtenues.

a. Surfaces hydrophiles Pour réaliser les surfaces supérieures sphériques, nous avons utilisé des lentilles plano-convexes (Thorlabs, BK7, diamètre 25,4 mm). Deux modèles de lentilles ont été utilisés, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.2. L'utilisation de grands rayons de courbure permet d'obtenir une épaisseur de confinement pratiquement constante ($\delta e/e < 0,4\%$) au niveau de la zone de mesure.

Référence	Distance focale (mm)	Rayon de courbure (mm)
LA1978	750 ± 8	$386,3 \pm 4$
LA1464	1000 ± 10	$515,1 \pm 5$

TAB. II.2 : Caractéristiques des deux modèles de lentilles utilisés.

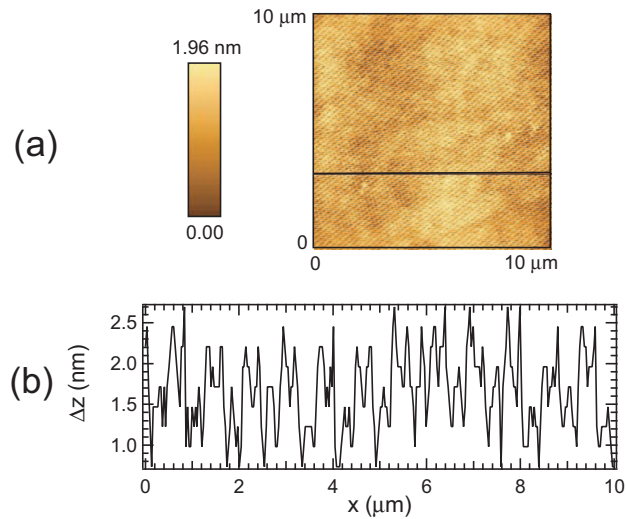
Pour réaliser les surfaces inférieures planes, nous avons utilisé des plans de Pyrex (borosilicate) flottés, que nous avons éventuellement traités de manière à modifier leurs propriétés de surface.

Préparation initiale La préparation des surfaces constitue une étape cruciale. Les surfaces sont d'abord grossièrement nettoyées avec un détergent, puis dans un mélange

d'eau ultra-pure et d'un savon spécifique au verre (Micro90) pendant une demi-heure dans une cuve à ultra-sons à 60 °C. Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure pendant cinq minutes, et nettoyées à nouveau pendant 30 minutes selon la même procédure. Elles sont finalement rincées pendant 5 minutes à l'eau ultra-pure, puis à l'isopropanol filtré. On laisse ensuite sécher ces surfaces sous une hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à 0,5 μm d'efficacité 99,999 %.

Caractérisation des surfaces Dans le cadre de sa thèse [35], Cécile Cottin-Bizonne a vérifié l'état de surface des plans par des mesures d'AFM (voir figure II.11). Les rugosités mesurées sont de l'ordre de 1 nm pic-à-pic.

FIG. II.11 : (a). Image topographique obtenue par AFM d'une surface de Pyrex nettoyée selon le protocole présenté. (b). Profil en z selon la ligne indiquée en (a). (d'après [35])



Liliane Léger et Raymond Ober ont par ailleurs caractérisé la rugosité des plans de Pyrex utilisés, après les avoir soumis à différentes procédures de nettoyage, par réflectivité de rayons X. Cette technique est en effet complémentaire des mesures par AFM car elle possède une très bonne résolution spatiale, tandis que les mesures AFM sont limitées par la taille de la pointe. On note cependant que les mesures effectuées sont très locales, et ne détectent pas les défauts à grande échelle.

Les mesures réalisées sur les surfaces ayant subi un nettoyage de type ultraviolet/ozone (pour plus de détails, se reporter à la thèse de T. Schmatko [150]) révèlent des surfaces très lisses, avec une rugosité rms de 0,45 nm. Toutefois, les surfaces ayant subi la procédure de nettoyage présentée ci-dessus montrent une rugosité légèrement supérieure de 0,70 nm rms. Il semble donc que la procédure présentée attaque légèrement la surface, augmentant ainsi sa rugosité. Enfin les mesures semblent montrer la présence d'un faible dépôt (moins d'une monocouche) sur la surface après nettoyage. Ce dépôt disparaît après une nuit d'immersion dans de l'eau ultra-pure Millipore.

Par la suite, nous avons uniquement modifié les propriétés de surface des plans. De cette manière la paroi supérieure est toujours hydrophile, ce qui permet d'éviter le piégeage de gaz au niveau du contact.

b. Plans hydrophobes Afin de travailler avec un système solide-liquide non-mouillant, nous avons réalisé des surfaces hydrophobes, obtenues par modification des surfaces de Pyrex. La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 . Les atomes Si de surface

conservent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène sous forme de groupes silanols $\equiv\text{Si-OH}$ ou de ponts siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. La modification de surface se fait par silanisation [43]. C'est un processus de greffage d'organosilanes, de formule chimique $\text{R}_y\text{SiX}_{4-y}$ (R étant un groupement alkyl, et X étant une fonction hydrolysable comme le chlore, le fluor ou l'amine). Nous réalisons un greffage en solution par voie solvant (solution de silanes dans un solvant organique). Les molécules de silane sont tout d'abord hydrolysées par le solvant organique puis adsorbées sur la surface de l'échantillon où elles réagissent en formant des liaisons hydrogène puis des liaisons covalentes de type siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (voir figure II.12).

Pour optimiser la silanisation, il est nécessaire de prendre en compte différents paramètres : la température et le temps de greffage, l'hygrométrie, la concentration de l'organosilane en solution, la nature du solvant et de l'organosilane. Les travaux de Parikh *et al.* [132] ont montré que les températures proches de l'ambiante favorisent un greffage ordonné et dense. Le temps de greffage quant à lui devra être évalué en fonction de la nature, de la réactivité du silane, de l'hydratation de la surface [170] et de la température de l'expérience. Des travaux comme ceux menés par McGovern *et al.* [118] ont montré que le toluène et le benzène permettaient d'augmenter significativement le taux de silanisation et donc le caractère hydrophobe de la surface. L'organosilane utilisé ici est l'octadécyltrichlorosilane (OTS) de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, le solvant étant le toluène. L'utilisation d'un silane trifonctionnel permet non seulement un greffage des molécules en surface mais également une polymérisation transverse par substitution de Cl, ce qui a pour effet d'augmenter la densité du greffage [44] et de ce fait le caractère hydrophobe de la surface [45]. Une chaîne de dix huit carbones (cas de l'OTS) correspond d'après [43] à une longueur de chaîne optimale pour obtenir un fort caractère hydrophobe.

Les surfaces ainsi silanisées vont présenter des chaînes de groupements terminaux CH_3 responsables du caractère hydrophobe de la surface comme indiqué sur la figure II.12.

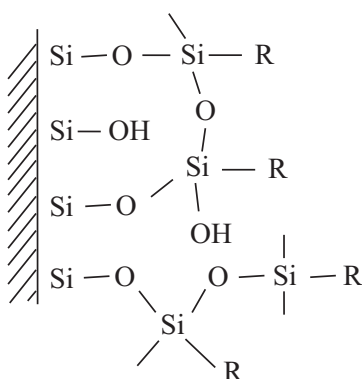


FIG. II.12 : Polymérisation dans le cas de silanes trifonctionnels (R représente la chaîne carbonée).

Procédure de greffage Présentons maintenant la procédure de greffage mise au point.

- Les surfaces doivent être nettoyées selon le protocole indiqué précédemment, et bien séchées avant de passer à la silanisation ;
- la préparation de la solution de silane se fait à l'intérieur d'une boîte à gants dans laquelle on a préalablement abaissé le taux d'humidité de l'air en dessous de

- 2% à l'aide d'un flux d'azote (une trop grande quantité d'eau peut entraîner la polymérisation du silane en solution) ;
- on mélange dans la boîte à gants 60 mL de toluène et 100 μ L d'OTS. La bouteille d'OTS est ouverte et refermée uniquement dans la boîte à gants lorsque le taux d'humidité est suffisamment faible. Elle est ensuite conservée au réfrigérateur, dans un récipient dans lequel se trouve un dessiccateur. Ces précautions sont nécessaires pour éviter toute polymérisation de la solution « mère » de silane ;
- hors de la boîte à gants, les échantillons sont immergés dans le mélange réactionnel (toluène+OTS). L'ensemble est recouvert d'une cloche en Pyrex en présence d'un dessiccateur. On laisse alors réagir le milieu pendant une heure à température ambiante ;
- les échantillons sont enfin rincés plusieurs fois aux ultrasons dans du chloroforme.

Caractérisation des surfaces Ce protocole a été validé par Cécile Cottin-Bizonne dans le cadre de sa thèse [35]. Nous rappelons ici les méthodes employées et les résultats obtenus. L'état de surface des plans silanisés a tout d'abord été vérifié par des mesures d'AFM (voir figure II.13). La rugosité varie de 1 à 2 nm rms selon la surface. Sur les images d'AFM réalisées, un greffage homogène a toujours été observé.

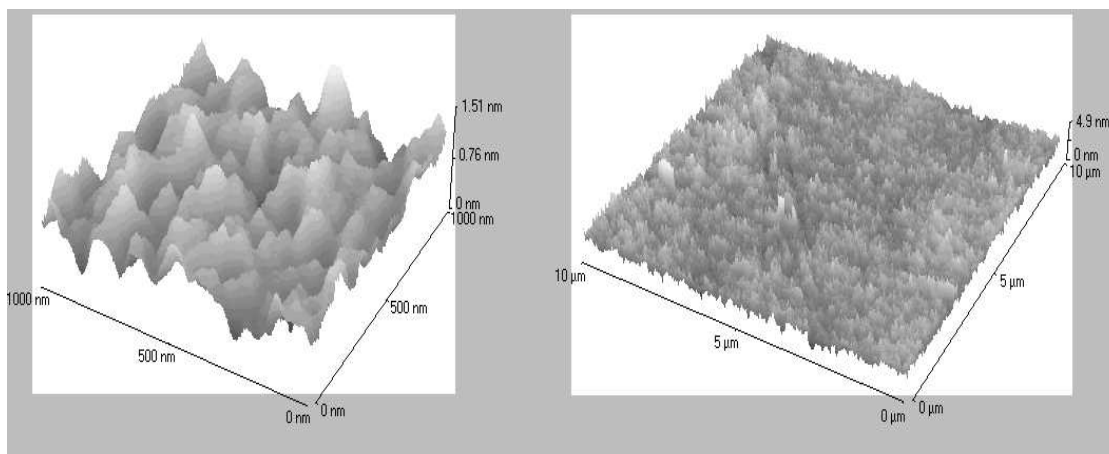


FIG. II.13 : Image d'AFM d'une surface de Pyrex silanisée à l'OTS (d'après [35]).

L'efficacité de la silanisation a par ailleurs été vérifiée par une technique de mesure d'angle de contact : une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface traitée. L'angle d'avancée et l'angle de recul de cette goutte sont mesurés. On parle d'angle d'avancée (ou de recul) lorsque la ligne de contact de la goutte d'eau avance (ou recule). Ces angles sont mesurés à partir d'une acquisition sur ordinateur à l'aide d'une caméra filmant la goutte déposée, puis d'un traitement d'images. Le tableau II.3 résume les valeurs obtenues.

Système	Angle d'avancée	Angle de recul
Eau/Pyrex	$< 5^\circ$	$< 5^\circ$
Eau/Pyrex silanisé OTS	100°	95°

TAB. II.3 : Angles de contact pour les différents plans lisses étudiés (d'après [35]).

c. Plans hydrophobes rugueux Afin d'étudier le rôle de la rugosité, nous avons enfin réalisé des plans hydrophobes rugueux. Ceux-ci sont obtenus en plongeant, sans nettoyage préalable, les plans de Pyrex dans une solution piranha pendant 30 minutes, avant l'étape de silanisation. La solution piranha est composée d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) en proportions 1/3 : 2/3. Il a été montré qu'en l'absence de nettoyage préalable, ce traitement rendait les surfaces rugueuses avec une rugosité pic-à-pic de l'ordre de 30 nm [49]. Les plans sont ensuite silanisés selon le même protocole que pour les plans lisses.

Les plans obtenus après silanisation ont été caractérisés par AFM sur des zones de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (figure II.14) ; nous observons une surface relativement plane, recouverte de pics de hauteur moyenne 23 nm.

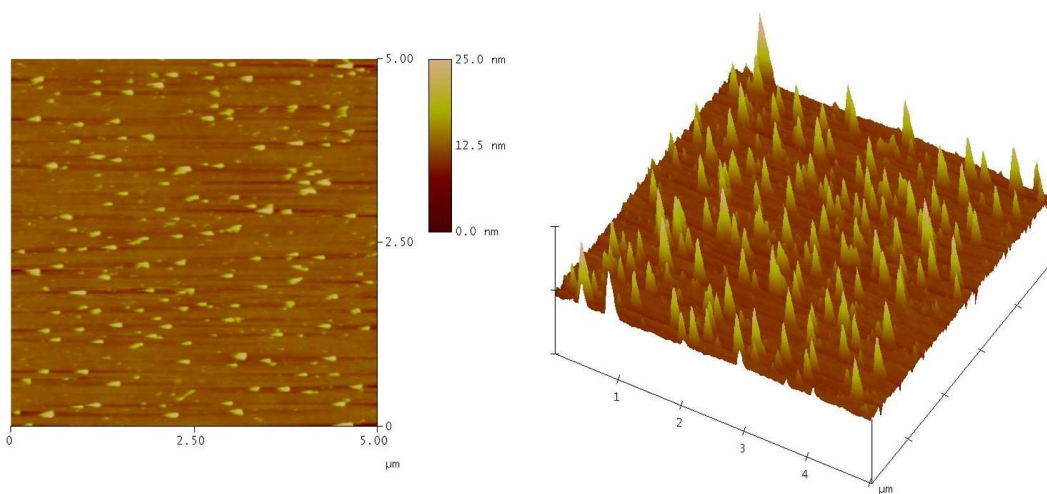


FIG. II.14 : Image AFM d'une surface de Pyrex plongée dans une solution piranha sans nettoyage préalable pendant 30 minutes, puis silanisée à l'OTS. Surface observée : $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; échelle verticale : 25 nm.

3.3 Protocole expérimental

3.3.1 Préparation du système

La cellule de confinement est préparée et scellée sous la hotte à flux laminaire, de manière à limiter au maximum la contamination du système par les poussières.

Avant chaque journée d'expérience, les deux surfaces (lentille et plan) sont de nouveau nettoyées dans un mélange d'eau ultra-pure et de savon micro90 pendant 20 minutes dans une cuve à ultra-sons à 60°C . Les surfaces sont ensuite rincées à l'eau ultra-pure pendant quelques minutes, puis nettoyées à nouveau pendant 20 minutes selon la même procédure. Les surfaces sont alors rincées à l'eau ultra-pure pendant 5 minutes, de manière à éliminer toute trace de tensio-actifs. Enfin, après un dernier rinçage à l'isopropanol filtré, les surfaces sont séchées sous un flux d'azote filtré à l'aide d'un filtre à particules de finesse $0,1 \mu\text{m}$.

Une solution fraîche de billes est préparée avant chaque journée d'expérience, à partir d'une solution concentrée de billes et d'une solution d'eau+KCl 10^{-2} M. La solution mère de billes est maintenue protégée de la lumière au réfrigérateur entre chaque utilisation. Avant l'étape de dilution, la solution mère est soigneusement agitée de manière

à disperser les billes qui peuvent sédimenter. La soude est ajoutée juste avant l'étape de dilution, de manière à limiter le temps de contact de la solution avec l'atmosphère. Une fois la solution de bille terminée, celle-ci est passée dans une cuve à ultra-sons pendant quelques minutes, afin de séparer d'éventuels agrégats de billes.

Une fois scellée, la cellule est mise en place sous l'objectif. La salle d'expérience est climatisée, ce qui permet de réguler la température au niveau de la cellule avec une très bonne précision : $\theta = 22,5 \pm 0,2$ °C. Avant de commencer les expériences, nous laissons ainsi le système s'équilibrer thermiquement pendant environ 30 minutes.

3.3.2 Étape de mesure

Les effets attendus étant relativement faibles (de l'ordre de 5 % d'écart relatif pour les points les plus confinés), nous avons accumulé une statistique importante afin d'obtenir une résolution satisfaisante : pour chaque valeur de confinement, plus de 100000 événements (associés au passage d'une bille dans le volume d'étude) ont été accumulés. Pour cela il a été nécessaire d'effectuer plusieurs séries de mesures avec des cellules différentes.

Cependant, les mesures effectuées au cours de différentes journées et sur différentes cellules peuvent différer légèrement (dans la pratique les écarts absolus restent inférieurs à 5%), du fait de faibles variations des conditions expérimentales (température, position du focus, évolution du réglage, *etc.*) influençant la viscosité du liquide et le rayon du volume d'observation. Pour regrouper l'ensemble des mesures, nous avons donc normalisé chaque série de mesure par la valeur mesurée pour le point le moins confiné, prise comme valeur de référence (lorsque le confinement est très faible, le taux d'événements est important et il est possible d'accumuler une statistique suffisante pour chaque série de mesures). Dans la suite, le temps de diffusion normalisé $\tau_d/\tau_{\text{réf}}$ sera noté $\tilde{\tau}_d$, et le nombre moyen de marqueurs normalisé $N/N_{\text{réf}}$ sera noté \tilde{N} .

Au cours d'une journée de mesure, nous varions l'épaisseur de confinement selon un programme fixé qui permet d'identifier facilement la présence de dérives lentes (les expériences problématiques sont alors éliminées) : $e(\lambda/2n_w) = 20, 2, 4, 20, 3, 5, 20, 2, 4, 20, 3, 5, 20$. Nous accumulons beaucoup de statistique pour le point de référence à $20\lambda/2n_w$ (soit $e/2a = 16,8$) afin de déterminer celui-ci le plus précisément possible. Pour chaque valeur du confinement, nous effectuons de 10 à 15 mesures de corrélation de 2 minutes chacune. Chaque mesure fournit une valeur du nombre de billes dans le volume d'étude et du temps de diffusion.

3.3.3 Traitement statistique

Nous détaillons à présent la manière dont les valeurs expérimentales finales sont obtenues. Le nombre de billes et le temps de diffusion étant traités de manière similaire, nous présentons uniquement le traitement appliqué aux temps de diffusion.

A partir d'une distribution de valeurs de temps de diffusion, nous utilisons la valeur moyenne τ_d comme estimateur du temps de diffusion expérimental. Nous estimons l'incertitude $\delta\tau_d$ liée à cette valeur à l'aide de l'écart-type σ_{τ_d} de la distribution et du nombre m de valeurs mesurées : $\delta\tau_d = \sigma_{\tau_d}/\sqrt{m}$. Lorsque l'on normalise la valeur du temps de diffusion pour un confinement donné par la valeur de référence (pour le point de mesure très peu confiné), les incertitudes relatives liées à ces valeurs s'ajoutent. On note que l'incertitude liée à la valeur de référence est très uniforme d'une série de mesures

à une autre, et qu'elle est très faible : typiquement $\delta\tau_{\text{réf}}/\tau_{\text{réf}} \approx 1,4\%$. Une fois l'ensemble des points de mesure regroupés, on estime l'incertitude totale sur la valeur moyenne du temps de diffusion pour un confinement donné en ajoutant l'incertitude relative obtenue à partir de la distribution des temps pour ce confinement et l'incertitude relative liée à la valeur de référence :

$$\left(\frac{\delta\tilde{\tau}_d}{\tilde{\tau}_d}\right)^2 = \left(\frac{\delta\tau_d}{\tau_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{m_s}} \frac{\delta\tau_{\text{réf}}}{\tau_{\text{réf}}}\right)^2 \quad (\text{II.20})$$

L'incertitude sur la valeur de référence est ici corrigée par un facteur $1/\sqrt{m_s}$ (m_s est le nombre de séries d'expériences effectuées) qui traduit le fait que les différentes séries d'expériences sont indépendantes.

4 Résultats expérimentaux

4.1 Nombre de billes

Bien que nous soyons essentiellement intéressés par les propriétés de diffusion des billes confinées, nous avons tout d'abord étudié l'évolution du nombre moyen de billes dans le volume d'étude en fonction du confinement. Cette étape nous permet en effet de valider un certain nombre d'aspects de notre description théorique, et nous fournit des données quantitatives que nous utiliserons lors de la détermination de la condition limite hydrodynamique.

4.1.1 Traitement du fond

Lors de l'utilisation de billes de silice, le signal de fluorescence est relativement faible (~ 10 kHz/bille) et la présence d'un fond parasite $I_{\text{fond}} \approx 1$ kHz fausse la mesure du nombre de marqueurs.

Le nombre réel de marqueurs est relié à l'intensité de fluorescence I_f par : $1/N = g'(0) = \langle \delta I_f \rangle^2 / \langle I_f \rangle^2$, où les crochets $\langle \rangle$ représentent la moyenne temporelle. Le nombre apparent de marqueurs est quant à lui donné par : $1/N_{\text{app}} = g'_{\text{app}}(0) = \langle \delta I_f \rangle^2 / \langle I_f + I_{\text{fond}} \rangle^2$, car le fond ne contribue pas au signal de corrélation. Il est donc possible de déterminer le nombre réel de marqueurs à partir de la mesure de leur nombre apparent et de l'amplitude des différentes contributions à l'intensité totale I_{tot} :

$$N = N_{\text{app}} \times \frac{\langle I_f \rangle^2}{\langle I_f + I_{\text{fond}} \rangle^2} = N_{\text{app}} \times \frac{\langle I_{\text{tot}} - I_{\text{fond}} \rangle^2}{\langle I_{\text{tot}} \rangle^2}. \quad (\text{II.21})$$

Dans la pratique, l'amplitude du fond a été déterminée à partir de la trace en intensité dans des zones suffisamment pauvres en marqueurs pour que les événements liés au passage d'un marqueur soient bien séparés.

Nous avons vérifié que ce fond correspondait uniquement à de la lumière parasite : en effet celui-ci n'est pas modifié lorsque la ligne de détection de la fluorescence est coupée (voir le paragraphe [d.](#) de la présentation du montage, page [49](#)). En particulier, aucune manifestation de l'adsorption des billes sur les parois n'a été détectée dans ce fond : son amplitude, très faible, est identique sur des surfaces hydrophiles et hydrophobes, et ne varie pas au cours du temps. Enfin, celle-ci est identique pour les points de mesure accessibles aux billes ($e \geq 2\lambda/2n_w$, soit $e/2a \geq 1,68$) et pour le point de mesure au niveau duquel les billes ne peuvent pas pénétrer ($e = 1\lambda/2n_w$, soit $e/2a = 0,84$).

4.1.2 Résultats

Sur la figure II.15 sont représentées les évolutions du nombre moyen de billes dans le volume d'étude en fonction du confinement pour différentes séries d'expériences. On observe une évolution linéaire, ce qui est attendu car le volume d'étude varie linéairement avec l'épaisseur : $N = \langle c \rangle (\pi w_r^2) e$. Cette mesure nous permet de valider l'absence de déplétion ou d'adsorption des billes sur les surfaces⁸, et confirme que l'extension radiale du volume confocal reste bien constante sur toute l'épaisseur de la cellule, pour tous les confinements considérés.

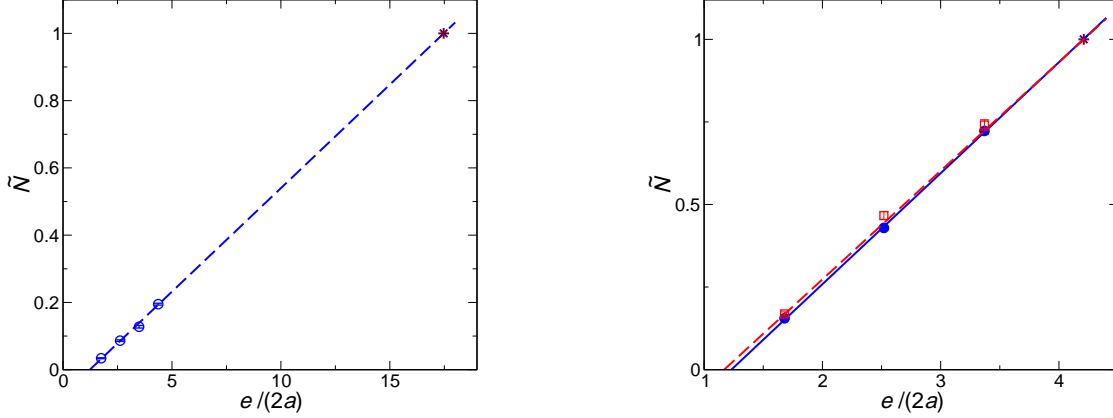


FIG. II.15 : Évolution du nombre de billes normalisé \tilde{N} en fonction du confinement $e/2a$. (a). Billes de latex ($2a = 210$ nm) confinées entre deux parois hydrophiles lisses (○) et régression linéaire (---). (b). Billes de silice ($2a = 218$ nm) confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans (première série d'expériences) : plan hydrophile lisse (●) et régression linéaire (—); plan hydrophobe lisse (□) et régression linéaire (---).

4.1.3 Zones d'exclusion électrostatiques

On note cependant que les profils linéaires observés ne viennent pas s'annuler pour $e/2a = 1$ comme attendu. Ce décalage traduit la présence d'un zone d'exclusion d'épaisseur constante. À partir de la valeur du confinement pour laquelle le nombre de billes s'annule, notée $(e/2a)_{\min}$, on peut estimer l'épaisseur $d_{\text{excl.}}$ de la zone d'exclusion sur les parois inférieures et supérieures :

$$d_{\text{excl.}}|_{\text{inf}} + d_{\text{excl.}}|_{\text{sup}} = 2a \times \left(\left(\frac{e}{2a} \right)_{\min} - 1 \right). \quad (\text{II.22})$$

Nous nous sommes intéressés à trois situations :

- pour des billes de silice ($2a = 218$ nm) confinées entre deux parois de verre hydrophiles, on mesure $(e/2a)_{\min} = 1,23 \pm 0,04$, d'où $d_{\text{excl.}} = 25 \pm 4$ nm ;
- pour des billes de latex ($2a = 210$ nm) confinées entre deux parois de verre hydrophiles, on mesure $(e/2a)_{\min} = 1,23 \pm 0,05$, d'où $d_{\text{excl.}} = 24 \pm 5$ nm ;

⁸Rappelons que nous avons précisément choisi d'utiliser des billes de silice en présence de surfaces hydrophobes dans le but d'éviter les problèmes d'adsorption.

- enfin pour des billes de silice confinées entre une paroi de verre hydrophile et une paroi silanisée hydrophobe, on mesure $(e/2a)_{\min} = 1,17 \pm 0,04$, d'où $d_{\text{excl.}} = 13 \pm 10$ nm au niveau de la paroi hydrophobe (on suppose que $d_{\text{excl.}} = 25 \pm 4$ nm sur la paroi hydrophile).

Il est assez naturel d'attribuer l'existence de ces zones d'exclusion à la répulsion électrostatique des billes par les parois. Nous allons effectivement montrer dans la suite qu'il est possible de rendre compte des épaisseurs mesurées à l'aide d'une estimation simple qui compare l'énergie de répulsion électrostatique entre la paroi et les billes avec l'énergie d'agitation thermique des billes.

Pour cela, nous considérons dans un premier temps le cas simple de deux surfaces planes chargées, de même potentiel de surface V_0 , espacées d'une distance d , et plongées dans une solution aqueuse d'électrolyte monovalent de concentration ρ_s . Par la suite nous caractériserons les propriétés diélectriques du milieu par la longueur de Bjerrum $\ell_B = e^2/(4\pi\epsilon_d k_B T)$ (ϵ_d est la permittivité diélectrique du solvant), qui est l'échelle typique à laquelle se comparent l'énergie thermique et l'énergie d'interaction électrostatique ; dans l'eau à température ambiante $\ell_B = 0,7$ nm.

Dans cette géométrie classique, la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann permet d'obtenir l'expression de l'énergie d'interaction électrostatique par unité de surface [78] :

$$w_{\text{ES}} = 64k_B T \rho_s \gamma^2 \kappa^{-1} e^{-\kappa d}, \quad (\text{II.23})$$

où $\gamma = \tanh(ev_0/4k_B T)$ et $\kappa^{-1} = (8\pi\ell_B \rho_s)^{-1/2}$ est la longueur de Debye, qui caractérise la portée des interactions électrostatiques dans une solution d'électrolyte (se reporter à la sous-section III.1.1 pour une présentation plus détaillée).

Nous utilisons ensuite l'approximation de Derjaguin [78] qui relie la force d'interaction entre une sphère et un plan à l'énergie libre d'interaction pour deux surfaces planes, dans la limite où la distance d séparant le plan et la sphère est très petite devant le rayon a de la sphère :

$$F_{\text{ES}} = 2\pi a w_{\text{ES}} = 128\pi a k_B T \rho_s \gamma^2 \kappa^{-1} e^{-\kappa d}. \quad (\text{II.24})$$

Par intégration, on obtient alors l'énergie de répulsion électrostatique :

$$W_{\text{ES}} = 128\pi a k_B T \rho_s \gamma^2 \kappa^{-2} e^{-\kappa d} = 16a\gamma^2 k_B T \ell_B^{-1} e^{-\kappa d}. \quad (\text{II.25})$$

La bille ne pourra pas s'approcher des surfaces pour des distances telles que cette énergie est supérieure à son énergie d'agitation thermique $k_B T$. L'épaisseur de la zone d'exclusion est donc $d_{\text{excl.}}$ telle que $W_{\text{ES}} \approx k_B T$; on en déduit une expression pour $d_{\text{excl.}}$:

$$d_{\text{excl.}} \approx \kappa^{-1} \ln(16a\gamma^2 \ell_B^{-1}). \quad (\text{II.26})$$

On peut estimer la valeur de $d_{\text{excl.}}$ dans le cas de billes de silice en présence de parois de verre : pour la concentration en sel utilisée, $\kappa^{-1} = 3,4$ nm ; on rappelle le diamètre moyen des billes de silice : $a \approx 0,22$ μm . Enfin, on estime la valeur de γ à partir de mesures du potentiel ζ pour des surfaces de verre à pH = 9 (on suppose que ζ est représentatif du potentiel de surface V_0 ; voir le chapitre III pour une discussion détaillée) : on en déduit $\gamma = 0,63$, d'où finalement $d_{\text{excl.}} = 20,7$ nm. Cette valeur est parfaitement compatible avec les valeurs déduites de la mesure du nombre de billes dans le volume d'étude (nous avons en effet trouvé $d_{\text{excl.}} = 25 \pm 4$ nm).

Lorsqu'une des surfaces (bille ou plan) est hydrophobe, il est plus délicat de connaître le potentiel de surface, et le modèle symétrique utilisé n'est plus valide. On s'attend

néanmoins à ce que la zone de répulsion soit moins épaisse car les surfaces hydrophobes sont naturellement moins chargées que les surfaces hydrophiles. Les observations vont effectivement dans ce sens, puisque nous avons mesuré $d_{\text{excl.}} = 24 \pm 5$ nm pour les billes de polystyrène sur les plans de silice, et $d_{\text{excl.}} = 13 \pm 10$ nm pour les billes de silice sur les plans greffés à l'OTS.

La présence de zones d'exclusion d'épaisseurs différentes sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes est susceptible d'induire une différence pour les temps de diffusion moyens indépendamment de tout changement des propriétés hydrodynamiques. Ce point sera donc considéré dans le cadre de la modélisation théorique utilisée pour l'analyse des résultats (section 5.6).

4.2 Temps de diffusion

Nous abordons désormais l'étude du temps de diffusion τ_d . Nous rappelons que ce temps est directement relié aux propriétés de diffusion des billes dans le volume d'observation : $\tau_d = w_r^2/D$ (voir la section 2.2 pour une présentation détaillée).

4.2.1 Plan lisse hydrophile

Les études précédentes de l'influence du confinement sur les propriétés de diffusion (voir la section 1.3) ont toujours utilisé des surfaces hydrophiles. Avant de considérer l'influence des propriétés de surface, nous allons donc tout d'abord nous intéresser au cas « standard » de billes confinées entre deux parois hydrophiles lisses (figure II.16).

Sur une paroi hydrophile lisse et dans le cas de liquides simples (molécules de petite taille), les études théoriques et un grand nombre d'études expérimentales préconisent l'application de la condition limite de non-glissement (voir le chapitre I pour une revue). On s'attend alors à ce que la mobilité des billes soit réduite en présence des parois, et à ce que les temps de diffusion augmentent avec le confinement (voir l'introduction de ce chapitre). Sur la figure II.16, nous avons représenté l'évolution du temps de diffusion en fonction du confinement pour différentes particules colloïdales (billes de silice et billes de latex) confinées entre deux parois hydrophiles lisses : le comportement attendu est effectivement observé.

On constate de plus que cette évolution est la même pour les deux types de particules (les résultats sont plus dispersés dans le cas des billes de latex car la statistique est moins importante) ; cette observation est une indication supplémentaire de l'absence d'interaction spécifique entre les billes et les parois en plus de la répulsion électrostatique, que nous avons bien caractérisée. Ce point est très important car il signifie que des écarts de temps de diffusion peuvent être attribués à une modification des propriétés hydrodynamiques (une fois la contribution de la répulsion électrostatique prise en compte).

Pour les faibles confinements ($e/2a \gg 1$), il est possible de construire une solution analytique approchée pour la mobilité, à partir de l'expression de Faxen pour une paroi [67], et en supposant que chaque paroi contribue indépendamment à la mobilité. Cette expression permet de rendre compte des temps de séjour mesurés jusqu'à des confinements assez importants ($e/2a \gtrsim 3$), mais on constate un écart pour les points très confinés (figure II.16).

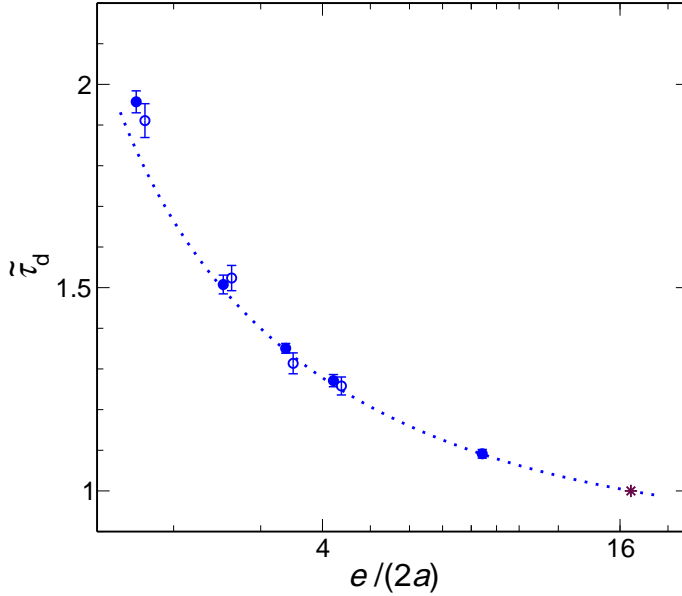


FIG. II.16 : Évolution du temps de diffusion normalisé $\tilde{\tau}_d$ en fonction du confinement $e/2a$ pour différentes particules colloïdales confinées entre deux parois hydrophiles lisses : (●) : billes de silice ($2a = 218$ nm); (○) : billes de latex ($2a = 210$ nm); (⋯) : expression analytique approchée obtenue à partir de la formule de Faxen (voir le texte pour plus de détails).

4.2.2 Influence des propriétés de surface

À présent nous nous concentrons sur l'étude de l'influence des propriétés de surface. Pour cette étude nous avons uniquement utilisé des billes de silice, dont nous savons qu'elles n'interagissent pas spécifiquement avec les différentes parois considérées. Lors de l'accumulation de la statistique, nous avons de plus veillé à ne pas grouper les séries de mesures associées à chaque type de surface, de manière à éviter tout artefact lié à une évolution lente des réglages du dispositif.

Sur la figure II.17, nous avons représenté l'évolution du temps de diffusion en fonction du confinement pour des billes de silice confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans.

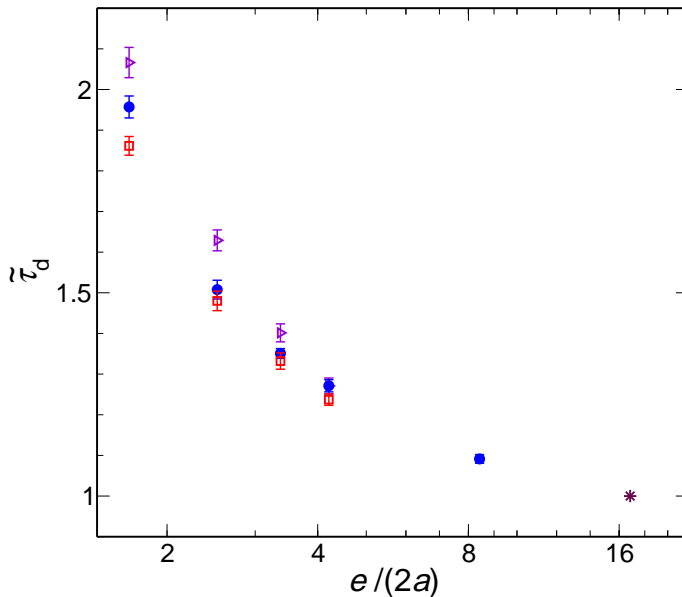


FIG. II.17 : Évolution du temps de diffusion normalisé $\tilde{\tau}_d$ en fonction du confinement $e/2a$ pour des billes de silice ($2a = 218$ nm) confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans : (●) : plan hydrophile lisse; (□) : plan hydrophobe lisse; (▷) : plan hydrophobe rugueux (rugosité de 23 nm pic-à-pic).

L'effet des propriétés de surface se dégage très nettement des incertitudes :

- en présence d’une paroi hydrophobe lisse, les temps de diffusion mesurés sont systématiquement plus faibles que pour le cas hydrophile, ce qui correspond à une mobilité accrue des billes ; nous attribuons cet effet à une modification de la condition limite à la paroi, dans le sens d’une augmentation du glissement ;
- en présence d’une paroi hydrophobe rugueuse, les temps de diffusion sont en revanche systématiquement plus importants, ce qui correspond à une réduction de la mobilité des billes ; cette fois-ci, nous attribuons cet effet à une diminution du glissement. On note toutefois que dans le cas d’une paroi rugueuse, la position effective de la paroi déterminée de manière optique diffère *a priori* de la position hydrodynamique de la paroi (au niveau de laquelle la condition limite s’applique). Pour l’instant, il est donc délicat d’extraire une information précise de ces mesures. Cependant, les positions de ces deux parois étant bornées par la rugosité de la surface, leur écart est nécessairement inférieur à 23 nm. Nous pouvons donc dès maintenant affirmer qu’aucune amplification importante du glissement, promue par la présence éventuelle de nanobulles à l’interface, n’est observée.

4.2.3 Conclusions

Ces résultats montrent que la diffusion de colloïdes près de parois est effectivement sensible aux propriétés de surface *via* leur influence sur la condition limite hydrodynamique, et que le dispositif mis en place possède une résolution suffisante pour détecter ces effets.

Nous observons que le glissement augmente avec la non-mouillabilité et diminue avec la rugosité, conformément aux prédictions théoriques. De plus l’ordre de grandeur des effets mesurés (quelques pourcents) est compatible avec les estimations réalisées en début de chapitre pour un glissement nanométrique.

Néanmoins, les effets observés ne deviennent significatifs que dans les régions très fortement confinées, là où les expressions analytiques approchées perdent leur validité. Afin d’extraire des informations quantitatives de ces mesures, il faut donc raffiner la description théorique du phénomène étudié. Nous présentons dans la section suivante la méthode utilisée pour déterminer précisément l’évolution théorique du temps de diffusion avec le confinement pour différentes conditions limites aux parois. Nous pourrions alors dans la section 6 comparer les résultats expérimentaux aux courbes théoriques et quantifier l’influence des propriétés de surface sur le glissement.

5 Modélisation théorique

Les résultats expérimentaux nous ont pour l’instant permis de mettre en évidence des différences relatives de condition limite lorsque les propriétés de surface étaient modifiées. Pour aller plus loin, nous souhaitons d’une part déterminer la condition limite de manière absolue, en particulier afin de préciser la situation hydrophile, et d’autre part relier quantitativement les écarts mesurés aux propriétés de glissement.

Nous allons pour cela modéliser la diffusion de colloïdes confinés. Différentes approches complémentaires seront utilisées de manière à décrire l’ensemble des confinements considérés dans le cadre des expériences. Il sera enfin nécessaire de tenir compte de l’effet de la moyenne réalisée par le dispositif expérimental dans la description théorique.

Après avoir présenté l'état de l'art théorique et justifié la démarche adoptée dans le cadre de ce travail (section 5.1), nous détaillerons les équations du problème posé (section 5.2). Nous présenterons alors les différentes approches développées (sections 5.3, 5.4 et 5.5), puis nous montrerons comment les courbes de diffusion théoriques sont finalement obtenues (section 5.6).

5.1 État de l'art et démarche adoptée

Dans cette section nous présentons les travaux théoriques et numériques concernant la diffusion de sphères au voisinage de parois, en essayant de montrer leurs avantages et leurs limites. Nous concluons alors sur la démarche que nous allons adopter dans le cadre de ce travail.

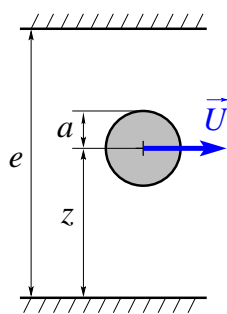


FIG. II.18

Nous rappelons que le problème qui nous intéresse se ramène à la détermination de la force subie par une sphère se déplaçant entre deux parois parallèles (figure II.18). On déduit en effet de l'expression de la force F en fonction de la vitesse U la mobilité parallèle de la sphère $\mu_{\parallel} = U/F$, puis le coefficient de diffusion parallèle D_{\parallel} en utilisant la relation d'Einstein $D_{\parallel} = \mu_{\parallel} k_B T$.

Le calcul de la force de frottement subie par une sphère se déplaçant entre deux parois parallèles, malgré son apparente simplicité, résiste à toute résolution analytique exacte jusqu'à ce jour, quelle que soit la condition limite considérée.

Dès 1923, Faxen [52] (voir aussi [67]) propose un développement à l'ordre $\mathcal{O}(a^5/z^5)$ de la force subie par une particule se déplaçant parallèlement à une paroi, et résout le cas d'une sphère se déplaçant entre deux parois pour deux positions particulières de la sphère ($z = e/2$ et $z = e/4$) en utilisant une méthode itérative de réflexions, dont le principe sera détaillé dans la section 5.4.

En 1961, Brenner [25] obtient une expression analytique exacte pour la force subie par une sphère se déplaçant *perpendiculairement* à une paroi, puis en 1967 Goldman, Cox et Brenner [61] proposent une solution exacte en coordonnées bipolaires pour le cas parallèle. Cette solution est comparée à la formule de Faxen qui produit un écart inférieur à 5% dès que $z/a > 1,04$. La formule de Faxen, beaucoup plus simple à mettre en oeuvre, constitue donc une approximation très raisonnable pour décrire l'effet d'une paroi unique.

En revanche, pour obtenir une expression analytique dans le cas de deux parois non-glissantes, il faut réaliser une approximation supplémentaire et considérer que chaque paroi contribue indépendamment à la modification des propriétés de diffusion. Bien qu'*a priori* peu précise, cette approche a souvent été utilisée dans le cadre des études expérimentales, pour obtenir une expression analytique simple à laquelle les résultats sont comparés.

En 1980, Ganatos *et al.* [58] utilisent la méthode semi-analytique de collocation, développée en 1978 [57], pour traiter le mouvement d'une sphère confinée entre deux parois. Les résultats obtenus pour la force et le couple subis par une sphère en présence d'une paroi unique sont en parfait accord avec la solution exacte de Goldman *et al.* [61]. Les résultats pour le cas d'une sphère confinée entre deux parois sont ensuite comparés aux résultats de la méthode des réflexions; un écart est observé dès que le centre de la sphère est éloigné de moins de deux rayons d'une des parois. Cette étude montre les limites de

la méthode des réflexions pour décrire les situations confinées. Pour décrire avec précision l'effet du confinement il sera donc nécessaire d'aller plus loin. Bien que l'approche de Ganatos *et al.* permette d'obtenir des résultats essentiellement exacts (aux erreurs numériques près), nous ne l'avons pas utilisé dans le cadre de cette étude. En effet cette méthode est relativement difficile à mettre en oeuvre, et surtout à généraliser au cas d'une condition limite de glissement partiel.

Un certain nombre de travaux se sont par ailleurs intéressés à l'influence de la condition limite aux parois sur la diffusion confinée.

Dans le cadre de son stage de DEA réalisé en 1999 sous la direction de Lydéric Bocquet, Yannick Alméras a étudié les propriétés d'auto-diffusion d'un fluide confiné entre deux parois glissantes parallèles [5, 4]. Trois approches sont utilisées :

- tout d'abord, le coefficient d'auto-diffusion d'un fluide au repos est déterminé par des simulations de dynamique moléculaire ;
- dans un deuxième temps, une approche statistique de type couplage de modes est ébauchée ;
- enfin une approche hydrodynamique généralisant la méthode de réflexions au cas de parois glissantes est proposée (ce travail sera présenté dans la sous-section 5.4). On note que cette généralisation doit nécessairement souffrir des mêmes lacunes que la méthode originale, et ne doit donc pas permettre de rendre compte précisément des régimes très confinés.

A la fin de cette thèse, nous avons pris connaissance d'un calcul similaire au nôtre réalisé par Lauga et Squires [100]. La force de frottement subie par une sphère au voisinage d'une paroi glissante est calculée par une méthode d'images multiples initialement proposée par Blake [18] pour une paroi non-glissante, dans la limite d'une particule ponctuelle. Cette approximation met en jeu des erreurs à l'ordre $\mathcal{O}(a^3/z^3)$, tout comme la méthode de réflexions que nous avons utilisée. Cette étude conforte l'idée que l'étude du mouvement brownien de particules près d'une surface doit permettre de caractériser les propriétés de glissement de la paroi.

Les travaux déjà disponibles à l'heure actuelle ne sont donc pas adaptés pour décrire avec une précision suffisante l'effet du confinement en présence d'une condition limite généralisée. Dans le cadre de cette étude nous avons par conséquent adopté une démarche pragmatique : afin d'obtenir des valeurs « exactes » pour le coefficient de diffusion, nous avons résolu le problème numériquement, en utilisant une méthode d'éléments finis. Pour les régimes très fortement ou très faiblement confinés néanmoins, les calculs numériques deviennent difficiles et nous avons utilisé des méthodes analytiques dont nous avons vérifié qu'elles se raccordaient avec les résultats numériques.

5.2 Système étudié

Avant de détailler les différentes approches développées, nous allons tout d'abord préciser les équations du problème et introduire les notations qui seront utilisées dans la suite.

Nous considérons une sphère de rayon a , confinée entre deux parois (perpendiculaires à l'axe z) séparées d'une distance e , et située à une distance z de la paroi inférieure. Cette sphère est en translation rectiligne à la vitesse \mathbf{U} dans la direction x parallèle aux paroi (figure II.18).

À bas nombre de Reynolds, l'écoulement du liquide autour de la sphère est gouverné par l'équation de Stokes :

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla p, \quad (\text{II.27})$$

où \mathbf{v} représente le champ de vitesse, p le champ de pression, et η la viscosité du liquide. De plus, pour un liquide incompressible l'équation de continuité s'écrit :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (\text{II.28})$$

Pour résoudre ce système d'équations, on utilise une condition limite de non-glissement à la surface de la sphère⁹ :

$$\mathbf{v}|_S = \mathbf{U}. \quad (\text{II.29})$$

On suppose d'autre part que le liquide est au repos loin de la sphère :

$$\mathbf{v}|_\infty = \mathbf{0}. \quad (\text{II.30})$$

Enfin on écrit la condition de glissement partiel au niveau des parois :

$$\begin{aligned} b \nabla_\perp \mathbf{v}_\parallel|_{\mathcal{P}} - \mathbf{v}_\parallel|_{\mathcal{P}} &= \mathbf{0}, \\ v_\perp|_{\mathcal{P}} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Nous noterons cette condition de manière condensée : $\mathfrak{C}\mathfrak{L}_{\mathcal{P}}(\mathbf{v}) = \mathbf{0}$.

La force subie par la sphère s'écrit alors :

$$\underline{F} = \iint_S \boldsymbol{\Pi} \cdot \mathbf{dS}, \quad (\text{II.32})$$

où $\boldsymbol{\Pi} = -p\mathbf{I} + \eta(\nabla \mathbf{v} + {}^t \nabla \mathbf{v})$ est le tenseur des contraintes dans le liquide.

Remarquons que pour déterminer la force subie par la sphère, nous considérons que celle-ci n'est pas libre de tourner sur elle-même. Ce choix est justifié par deux raisons :

- d'une part des études précédentes montrent que le fait de relâcher cette contrainte ne réduit que très légèrement la force de traînée. Wakiya [67] a considéré le mouvement en translation de deux sphères de rayon a éloignées d'une distance $2z$, libres de tourner sur elles-mêmes (nous avons vu que l'étude d'une sphère en présence d'une paroi non-glissante pouvait se ramener à cette situation). L'expression de la force de traînée n'est modifiée qu'à partir de l'ordre $\mathcal{O}(a^4/z^4)$; la réduction qui en résulte est très faible, et atteint au maximum 3 % dans la limite où les sphères sont en contact ($a/z = 1$)! En particulier dans le cadre des expériences réalisées, la répulsion électrostatique maintient les billes à une distance suffisante des parois pour que cette réduction soit tout à fait négligeable par rapport aux effets mesurés;
- d'autre part les interactions hydrodynamiques à *longue portée* entre la sphère et les deux parois rendent la rotation très désavantageuse quant à la dissipation visqueuse, même dans les situations très dissymétriques pour lesquelles la sphère est beaucoup plus proche d'une des parois.

⁹La validité de l'hypothèse de non-glissement est en pratique assurée par l'état de surface inévitablement imparfait des billes utilisées dans les expériences.

5.3 Approche numérique : éléments finis

Afin de résoudre les équations du problème sans approximation, nous avons dans un premier temps réalisé des calculs numériques d'éléments finis sous Femlab[©]. Nous présenterons tout d'abord quelques détails techniques, puis nous nous intéresseront aux résultats obtenus. Nous concluons sur les limites de cette approche, et la nécessité de développer des approches complémentaires.

Nous considérons un domaine fini de dimensions $2L \times 2L \times e$ centré autour de la sphère. La taille L du domaine est choisie suffisamment grande, de manière à éviter les effets de bord. Après avoir vérifié que les grandeurs d'intérêt convergeaient pour $L > 3e$, nous avons réalisé les calculs pour $L = 5e$. Les symétries spatiales ont été utilisées pour réduire le domaine maillé, afin d'optimiser les temps de calcul.

D'un point de vue technique, le module de dynamique des fluides de Femlab[©] résout les équations de Stokes sous la forme :

$$\begin{cases} -\nabla \cdot \boldsymbol{\Pi} = \mathbf{0}, \\ -\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

où $\boldsymbol{\Pi}$ est le tenseur des contraintes défini auparavant. On impose les conditions aux limites (II.30), (II.31) et (II.29) au système d'équation. La condition de glissement partiel (II.31) est introduite sous la forme d'une condition mixte :

$$\begin{cases} -\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\Pi} = -\mathbf{v}/b, \\ -\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} = 0, \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la paroi.

Une fois le champ de vitesse calculé, la force subie par la sphère est déterminée en utilisant l'expression (II.32). On déduit alors de l'expression de la force F en fonction de la vitesse U la mobilité parallèle de la sphère $\mu_{\parallel} = U/F$, puis le coefficient de diffusion parallèle D_{\parallel} en utilisant la relation d'Einstein $D_{\parallel} = \mu_{\parallel} k_B T$. Des profils de coefficient de diffusion parallèle typiques sont représentés sur la figure II.19. Pour illustrer l'influence de la condition limite, nous considérons une situation pour laquelle la paroi supérieure vérifie la condition de non-glissement, tandis que la paroi inférieure vérifie la condition limite de glissement partiel. Près de la paroi non-glissante, le coefficient de diffusion diminue : comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre (section 1.2), ce résultat connu peut être interprété en terme de particule image [67]. Cet effet est moins prononcé près de la paroi glissante, et le coefficient de diffusion peut même être supérieur à sa valeur en géométrie non-confinée pour des longueurs de glissement très importantes.

L'approche numérique permet d'obtenir des résultats « exacts », dans le sens où aucune approximation n'est effectuée au cours du calcul. Néanmoins cette approche trouve ses limites :

- pour les faibles confinements ($e/2a \gg 1$) : lorsque la distance entre les parois augmente, il est nécessaire de mailler un domaine très important ; or le temps et la mémoire nécessaires pour effectuer le calcul du champ de vitesse augmentent comme le cube de la dimension du domaine simulé, et les calculs deviennent rapidement très lourds, puis impossibles ;
- pour les très forts confinements ($e/2a \approx 1$) : lorsque la sphère est très proche des parois, il devient très difficile de réaliser un maillage performant et les calculs convergent difficilement.

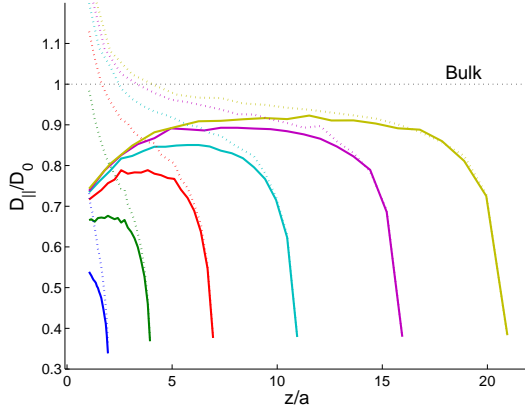


FIG. II.19 : Profils de coefficient de diffusion réduit d'une sphère de rayon a confinée entre une paroi partiellement glissante en $z = 0$ et une paroi non-glissante en $z = e$, pour $b/a = 1$ (—) et $b/a = 100$ (---) : estimation numérique par éléments finis. De gauche à droite, $e/2a = 1,5; 2,5; 4; 6; 8,5$; et 11 .

Il est donc nécessaire de développer des approches complémentaires pour obtenir une expression théorique à tous confinements. Nous présentons dans la suite une approche utilisant la méthode des réflexions qui permet de dériver une expression analytique approchée pour les faibles confinements (section 5.4), ainsi qu'une approche fondée sur l'approximation de lubrification pour les confinements très forts (section 5.5).

5.4 Faibles confinements : méthode des réflexions

Quand la sphère est petite par rapport à l'épaisseur de confinement, il est possible d'obtenir une expression analytique approchée pour la force de frottement subie par la sphère en utilisant une méthode de réflexions. Cette approche, initialement proposée par Faxen [52], est ici généralisée au cas d'une condition limite de glissement partiel à la paroi. Ce travail, en grande partie réalisé par Yannick Alméras [5, 4] pendant son stage de DEA sous la direction de Lydéric Bocquet, a été repris dans le cadre de cette thèse en collaboration avec Anthony Saugey.

Dans un premier temps, nous utilisons cette approche pour une sphère en présence d'une paroi glissante unique (figure II.20). Puis nous déterminons la force subie par une sphère confinée entre deux parois en supposant que chaque paroi contribue indépendamment à la force de frottement.

5.4.1 Une paroi glissante

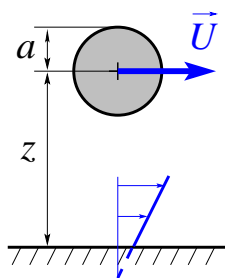


FIG. II.20

Considérons une sphère \mathcal{S} de rayon a , en présence d'une paroi glissante \mathcal{P} , perpendiculaire à l'axe z (figure II.20). On note z la distance entre le centre O de la sphère et la paroi. Cette sphère se déplace parallèlement à la paroi, avec une vitesse constante $\mathbf{U} = (U, 0, 0)$. On utilise la condition limite de glissement partiel sur la paroi, avec une longueur de glissement b .

Comme les équations de Stokes (II.27), de continuité (II.28) et les conditions aux limites (II.29), (II.30) et (II.31) sont linéaires, on peut décomposer les champs de vitesse \mathbf{v} et de pression p en sommes de champs $(\mathbf{v}^{(n)}; p^{(n)})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \mathbf{v}^{(0)} + \mathbf{v}^{(1)} + \mathbf{v}^{(2)} + \mathbf{v}^{(3)} + \dots \\ p &= p^{(0)} + p^{(1)} + p^{(2)} + p^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

où chacun des champs $(\mathbf{v}^{(n)}; p^{(n)})$ obéit séparément aux équations de Stokes (II.27) et de continuité (II.28). Il reste à choisir des conditions aux limites pour chacun de ces termes afin de les déterminer complètement, de telle sorte que les conditions aux limites (II.29), (II.30) et (II.31) sur les champs complets soient finalement satisfaites.

On choisit comme champ de vitesse à l'ordre zéro $\mathbf{v}^{(0)}$ celui correspondant au cas où la sphère se déplace dans un milieu illimité. Ce champ satisfait par construction les conditions aux limites sur la sphère (II.29) et à l'infini (II.30). Le champ suivant $\mathbf{v}^{(1)}$ est appelé *réflexion* de $\mathbf{v}^{(0)}$ par rapport à la paroi. Il est choisi de manière à ce que la somme $\mathbf{v}^{(0)} + \mathbf{v}^{(1)}$ obéisse aux conditions aux limites à l'infini (II.30) et sur la paroi (II.31). Par conséquent, le champ $\mathbf{v}^{(1)}$ doit satisfaire les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{\mathcal{P}}(\mathbf{v}^{(1)}) &= -\mathcal{L}_{\mathcal{P}}(\mathbf{v}^{(0)}) \\ \mathbf{v}^{(1)}|_{\infty} &= \mathbf{0} \end{cases}$$

A ce point de l'approximation, la condition sur la sphère (II.29) n'est plus satisfaite par $\mathbf{v}^{(0)} + \mathbf{v}^{(1)}$ et il faut ajouter une réflexion $\mathbf{v}^{(2)}$ du champ $\mathbf{v}^{(1)}$ par rapport à la sphère qui satisfait :

$$\begin{cases} \mathbf{v}^{(2)}|_{\mathcal{S}} &= -\mathbf{v}^{(1)}|_{\mathcal{S}} \\ \mathbf{v}^{(2)}|_{\infty} &= \mathbf{0} \end{cases}$$

On construit ainsi une série de réflexions $\mathbf{v}^{(n)}$, alternativement par rapport à la paroi et à la sphère, dont la somme obéit aux équations du problème, en admettant qu'elle converge¹⁰.

La force de frottement \mathbf{F}^I subie par la sphère peut être obtenue en ajoutant les contributions $\mathbf{F}^{(n)}$ correspondant à chacune des réflexions prises séparément :

$$\mathbf{F}^I = \mathbf{F}^{(0)} + \mathbf{F}^{(1)} + \mathbf{F}^{(2)} + \mathbf{F}^{(3)} + \dots \quad (\text{II.36})$$

Il s'agit de calculer chacun des termes de cette série afin de déterminer la force de frottement totale sur la sphère.

On peut noter que les réflexions impaires (par rapport à la paroi) ne présentent pas de singularité dans le volume occupé par la sphère. Il est alors possible de réduire le nombre de termes intervenant dans la série (II.36). En effet dans le cas d'un champ de vitesse régulier, on peut utiliser le théorème de Green-Ostrogradski pour transformer l'expression de la force sur la sphère :

$$\mathbf{F}^{(2p+1)} = \iint_{\mathcal{S}} \boldsymbol{\Pi}^{(2p+1)} \cdot \mathbf{dS} = \iiint_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \boldsymbol{\Pi}^{(2p+1)} \mathbf{dV}, \quad (\text{II.37})$$

où $\boldsymbol{\Pi}^{(2p+1)}$ est la contribution d'ordre $(2p+1)$ au tenseur des contraintes et \mathcal{V} est le volume délimité par la sphère. Or la loi de conservation de la quantité de mouvement en régime stationnaire et en l'absence de force extérieure ou d'inertie donne $\nabla \cdot \boldsymbol{\Pi}^{(2p+1)} = \mathbf{0}$ dans tout le volume \mathcal{V} ; les contributions d'ordre impair $\mathbf{F}^{(2p+1)}$ à la force \mathbf{F}^I sont donc nulles, et la série (II.36) se réduit à :

$$\mathbf{F}^I = \mathbf{F}^{(0)} + \mathbf{F}^{(2)} + \mathbf{F}^{(4)} + \dots \quad (\text{II.38})$$

¹⁰ Le champ de vitesse loin d'une sphère en translation décroît comme $1/r$, où r est la distance au centre O de la sphère : $v(r) = v(O)\mathcal{O}(a/r)$. On peut donc écrire pour les réflexions successives sur la paroi : $v^{(2p)} = v^{(2p-2)}\mathcal{O}[a/z] = v^{(0)}\mathcal{O}[(a/z)^p]$. Finalement v apparaît comme une série géométrique de raison inférieure à 1, qui doit converger.

A présent, nous allons voir qu'il est possible, moyennant quelques approximations, d'évaluer la série (II.38). Le champ initial $\mathbf{F}^{(0)}$ correspond au cas non-confiné. La force associée est donnée par la loi de Stokes :

$$\mathbf{F}^{(0)} = -6\pi\eta a\mathbf{U}. \quad (\text{II.39})$$

La réflexion suivante, $\mathbf{v}^{(1)}$, ne contribue pas à la force de frottement ; on peut donc tout de suite s'intéresser au champ $\mathbf{v}^{(2)}$ et calculer la force correspondante $\mathbf{F}^{(2)}$. Pour cela, nous utilisons le théorème de réciprocité de Lorentz [67], qui s'écrit :

$$\iint_S \boldsymbol{\Pi}^{(0)} \cdot \mathbf{v}^{(2)} \cdot \mathbf{dS} = \iint_S \boldsymbol{\Pi}^{(2)} \cdot \mathbf{v}^{(0)} \cdot \mathbf{dS}. \quad (\text{II.40})$$

En utilisant le fait que $\mathbf{v}^{(0)}|_S = \mathbf{U}$, le terme de droite de (II.40) devient $\mathbf{U} \cdot \iint_S \boldsymbol{\Pi}^{(2)} \cdot \mathbf{dS} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{F}^{(2)}$. Pour ce qui est du terme de gauche de (II.40), on sait déjà que sur la sphère $\mathbf{v}^{(2)} = -\mathbf{v}^{(1)}$. A ce point, puisque le champ $\mathbf{v}^{(2)}$ est régulier dans la zone occupée par la particule, on peut effectuer l'approximation supplémentaire qui consiste à écrire que ce champ évalué sur la particule est quasiment identique à sa valeur en son centre, notée $\mathbf{v}_0^{(1)}$. Par conséquent, le terme de gauche de (II.40) devient $-\mathbf{v}_0^{(1)} \cdot \mathbf{F}^{(0)}$ et on obtient la relation approchée¹¹, à l'ordre le plus bas en a/z :

$$-\mathbf{v}_0^{(1)} \cdot \mathbf{F}^{(0)} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{F}^{(2)}. \quad (\text{II.41})$$

En posant le vecteur unitaire \mathbf{e}_x suivant la direction et le sens de déplacement de la sphère, on peut écrire que $\mathbf{U} = U\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{F}^{(0)} = -F^{(0)}\mathbf{e}_x$. Il est de plus possible de montrer par des considérations de symétries que l'on peut écrire algébriquement les relations :

$$\mathbf{v}_0^{(1)} = -v_0^{(1)}\mathbf{e}_x, \quad \mathbf{F}^{(n)} = -F^{(n)}\mathbf{e}_x, \quad \text{et} \quad \mathbf{F}^I = -F^I\mathbf{e}_x.$$

On peut enfin réécrire l'expression (II.41) de manière algébrique :

$$F^{(2)} = F^{(0)} \frac{v_0^{(1)}}{U}. \quad (\text{II.42})$$

Il est possible de calculer de la même façon l'ensemble des termes d'ordre pair, et on peut alors expliciter la série (II.38) :

$$F^I = F^{(0)} + F^{(0)} \left(\frac{v_0^{(1)}}{U} \right) + F^{(0)} \left(\frac{v_0^{(1)}}{U} \right)^2 + F^{(0)} \left(\frac{v_0^{(1)}}{U} \right)^3 + \dots \quad (\text{II.43})$$

Il s'agit d'une série géométrique que l'on peut sommer ; on obtient ainsi, en considérant à nouveau des vecteurs, la force de frottement sur la sphère :

$$\mathbf{F}^I = \frac{\mathbf{F}^{(0)}}{1 - \frac{v_0^{(1)}}{U}}. \quad (\text{II.44})$$

¹¹Dans le cas d'une particule sphérique, on peut montrer exactement la loi de Faxen [52] :

$$\mathbf{F}^{(2)} = \frac{F^{(0)}}{U} \mathbf{v}_0^{(1)} + \eta\pi a^3 \left(\Delta \mathbf{v}^{(1)} \right)_0.$$

Cette relation montre que la formule (II.41) est exacte à l'ordre $(a/z)^3$.

Il suffit donc de calculer $v_0^{(1)}$ pour obtenir l'expression de la force totale. A cette fin, on commence par exprimer la solution générale [119] des équations du problème (II.27) et (II.28) pour le champ de vitesse $\mathbf{v}^{(n)}$, qui vérifie déjà la condition limite à l'infini (II.30) :

$$v_x^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [(2 - \cos^2(u)(k|z| + 1)) \Theta^{(n)} + ik \cos(u) \Upsilon^{(n)} + zk^2 \cos^2(u) \Xi^{(n)}] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u) - k|z|)} dk du, \quad (\text{II.45a})$$

$$v_y^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} i \sin(u) [i \cos(u)(k|z| + 1) \Theta^{(n)} + k \Upsilon^{(n)} - izk^2 \cos(u) \Xi^{(n)}] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u) - k|z|)} dk du \text{ et } (\text{II.45b})$$

$$v_z^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} [-izk \cos(u) \Theta^{(n)} - k \Upsilon^{(n)} + ik \cos(u)(k|z| + 1) \Xi^{(n)}] \times e^{ik(x \cos(u) + y \sin(u) - k|z|)} dk du, \quad (\text{II.45c})$$

où (x, y, z) sont les coordonnées cartésiennes, l'origine étant prise au centre de la sphère, et les coefficients $\Theta^{(n)}$, $\Upsilon^{(n)}$ et $\Xi^{(n)}$ sont des fonctions de k et u déterminées par les conditions aux limites. Cette représentation est intéressante pour les réflexions car elle est naturellement adaptée pour satisfaire les conditions limites aux interfaces (II.29) et (II.31).

Dans un premier temps, on écrit le champ de vitesse en géométrie non-confinée $\mathbf{v}^{(0)}$ sous cette forme, avec :

$$\Theta^{(0)}(k, u) = \frac{3}{4} aU, \quad \Upsilon^{(0)}(k, u) = -\frac{1}{4} a^3 U i k \cos(u) \quad \text{et} \quad \Xi^{(0)}(k, u) = 0. \quad (\text{II.46})$$

Dans un second temps, on détermine les fonctions $\Theta^{(1)}$, $\Upsilon^{(1)}$ et $\Xi^{(1)}$ en utilisant la condition de glissement partiel au niveau de la paroi pour le champ somme ($\mathcal{C}\mathcal{L}_P(\mathbf{v}^{(0)} + \mathbf{v}^{(1)}) = \mathbf{0}$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta^{(1)} = \frac{3kb - 1}{4kb + 1} aU e^{-2kz} \\ \Upsilon^{(1)} = \frac{3i(2zk^2b^2 + k^2z^2b + kbz - b + kz^2 - z)}{2(2k^2b^2 + 1 + 3kb)} U a \cos(u) e^{-2kz} \\ \Xi^{(1)} = -\frac{3(kbz + b + z)}{2(2k^2b^2 + 1 + 3kb)} aU e^{-2kz}. \end{array} \right. \quad (\text{II.47})$$

On peut alors calculer $v_0^{(1)} = v_x^{(1)}(0, 0, 0)$ en utilisant l'expression (II.45a) :

$$v_0^{(1)} = -\frac{9}{16} \frac{a}{z} \mathcal{C} \left[\frac{b}{z} \right], \quad (\text{II.48})$$

où la fonction \mathcal{C} introduite par la présence de la paroi glissante est définie par :

$$\mathcal{C} \left[\frac{1}{y} \right] = -\frac{1}{6} y^2 - \frac{1}{2} y - \frac{2}{3} + \left(\frac{1}{6} y^3 + \frac{2}{3} y^2 + \frac{2}{3} y \right) \mathcal{E}(y) + \frac{8}{3} y \mathcal{E}(2y), \quad (\text{II.49})$$

avec $\mathcal{E}(y) = e^y E_1(y)$, $E_1(y)$ étant la fonction exponentielle intégrale de premier ordre [1], définie par $E_1(y) = \int_1^\infty (e^{-yt}/t) dt$.

On en déduit la force de frottement subie par la sphère, en présence d'une paroi, à partir de l'équation (II.44) :

$$\mathbf{F}^I = \frac{6\pi\eta a}{1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z} \mathcal{C}\left[\frac{b}{z}\right]} \mathbf{U}. \quad (\text{II.50})$$

On peut analyser le contenu physique de l'expression de la force de frottement (II.50) au vu des comportements limites de la fonction \mathcal{C} :

- lorsque $b \rightarrow 0$ (condition de non-glissement), $\mathcal{C}(b/z) \rightarrow 1$ et on obtient pour la force :

$$\mathbf{F}_{b \rightarrow 0}^I = \frac{6\pi\eta a}{1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z}} \mathbf{U}. \quad (\text{II.51})$$

On retrouve l'expression connue obtenue à partir de la méthode des images [67] ; la force de frottement augmente dans ce cas à cause de la présence de la paroi, qui peut être remplacée par une particule image se déplaçant en sens contraire ;

- lorsque $b \rightarrow \infty$ (condition de glissement parfait), $\mathcal{C}(b/z) \rightarrow -2/3$ et on obtient pour la force :

$$\mathbf{F}_{b \rightarrow \infty}^I = \frac{6\pi\eta a}{1 + \frac{3}{8} \frac{a}{z}} \mathbf{U}. \quad (\text{II.52})$$

On retrouve à nouveau l'expression connue [67] ; cette fois-ci la présence de la paroi a pour effet de faire diminuer la force de frottement, ce qui se comprend bien en remplaçant la paroi par la particule image se déplaçant dans le même sens que la particule.

On déduit de l'expression (II.50) la mobilité de la sphère $\mu_{\parallel}^I = U/F^I$, puis le coefficient de diffusion D_{\parallel}^I en utilisant la relation d'Einstein $D_{\parallel}^I = \mu_{\parallel}^I k_B T$:

$$D_{\parallel}^I = D_0 \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z} \mathcal{C}\left[\frac{b}{z}\right] \right), \quad (\text{II.53})$$

avec $D_0 = k_B T / (6\pi\eta a)$.

Cette expression analytique est comparée à des calculs par éléments finis sous Femlab[®] sur la figure II.21. On note que cette comparaison est donnée à titre indicatif. En effet, en présence d'une seule paroi, il est nécessaire de considérer un volume très important (car étendu dans les trois directions de l'espace) pour les calculs numériques ; il faut par conséquent se contenter en général d'un maillage relativement grossier, et la précision des résultats numériques est elle-même limitée.

Les résultats des deux méthodes sont en très bon accord (écarts inférieurs au bruit des calculs numériques) jusqu'à des distances très faibles ($z/a = 1,5$). A grande distance on retrouve bien la valeur du coefficient de diffusion en milieu infini.

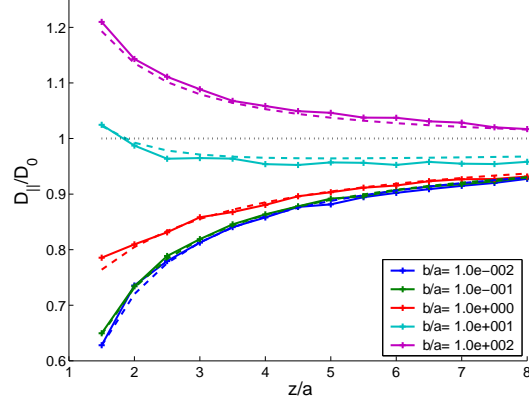
Nous pouvons cependant aller plus loin en proposant une approximation supplémentaire lorsque la distance de la sphère à la paroi est grande devant la longueur de glissement ($z \gg b$). On écrit alors un développement asymptotique de $\mathcal{C}[x]$ lorsque $x \ll 1$:

$$\mathcal{C}[x] = \frac{1}{1 + x + \mathcal{O}(x^2)}, \quad (\text{II.54})$$

à partir duquel on obtient une expression approchée pour la force de frottement :

$$\mathbf{F}^I \approx \frac{6\pi\eta a}{1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z+b}} \mathbf{U}. \quad (\text{II.55})$$

FIG. II.21 : Évolution du coefficient de diffusion d'une sphère de rayon a près d'une paroi glissante en fonction de la distance z à la paroi, pour différentes longueurs de glissement (les longueurs de glissement augmentent de bas en haut) : comparaison de l'expression analytique approchée (---) et des calculs par éléments finis (—).



Dans le cadre de cette approximation, la distance z entre la sphère et la paroi est simplement remplacée par $z + b$. Tout se passe donc comme si la paroi « de non-glissement » se trouvait à une distance b à l'intérieur du solide. Dans la pratique, l'expression approchée (II.55) s'écarte de moins de 5 % de la formule complète (II.50) dès que $z/b > 0,5$.

5.4.2 Coefficient de diffusion en géométrie confinée

Afin de calculer la force subie par une sphère confinée entre deux parois (figure II.18), nous faisons l'hypothèse supplémentaire que chaque paroi contribue indépendamment à la force de frottement¹² (on note que cette nouvelle approximation renforce la nécessité de limiter l'usage de cette approche aux faibles confinements) :

$$\mathbf{F}^{\text{II}} = \mathbf{F}^{\text{I}}(z; b) + \mathbf{F}^{\text{I}}(e - z; b) - \mathbf{F}^{(0)}. \quad (\text{II.56})$$

On déduit de cette expression la mobilité de la sphère $\mu_{||} = U/F^{\text{II}}$, puis le coefficient de diffusion $D_{||}$ en utilisant la relation d'Einstein $D_{||} = \mu_{||} k_B T$:

$$D_{||} = D_0 \left\{ \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{z} \mathcal{C} \left[\frac{b}{z} \right] \right)^{-1} + \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{e - z} \mathcal{C} \left[\frac{b}{e - z} \right] \right)^{-1} - 1 \right\}^{-1}. \quad (\text{II.57})$$

Cette expression est comparée aux résultats des calculs par éléments finis sur la figure II.22. L'accord est assez bon tant que le confinement n'est pas trop important (écart inférieur à 6 % pour $e/2a > 4$)¹³. Nous utiliserons donc l'expression (II.57) pour calculer la valeur du temps de séjour moyen dans les zones de faible confinement, là où les calculs numériques deviennent trop lourds.

5.5 Forts confinements : lubrification

La méthode des réflexions permet de compléter les résultats numériques dans la limite des faibles confinements. Nous rappelons néanmoins que l'utilisation de l'approche numérique pose aussi des difficultés dans la limite des très forts confinements. Nous

¹²Une autre approximation consiste à supposer que la mobilité —plutôt que son inverse— est affectée indépendamment par chaque paroi [52]; néanmoins cette hypothèse aboutit à des résultats plus éloignés des calculs par éléments finis dans le domaine de recouvrement.

¹³les écarts obtenus, qui peuvent sembler importants par rapport aux effets mesurés, seront nettement réduits lors de la détermination du temps de diffusion moyenné sur l'ensemble des positions verticales au sein du volume de confinement. L'accord devient alors excellent (écart inférieur à 0,5 % pour $e/2a > 4$).

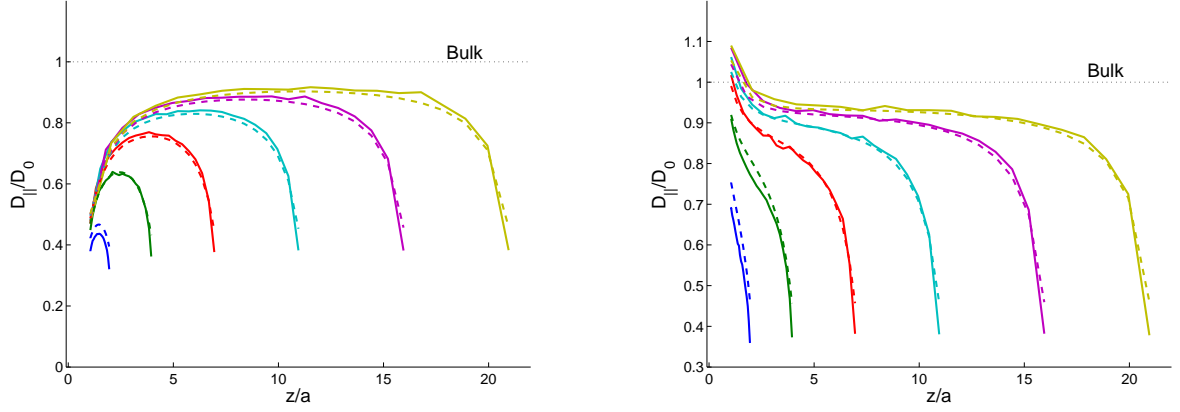


FIG. II.22 : Profils de coefficient de diffusion d'une sphère de rayon a confinée entre une paroi partiellement glissante [(a). $b/a = 0,1$; (b). $b/a = 10$] en $z = 0$ et une paroi non-glissante en $z = e$, pour $e/2a = 1,5; 2,5; 4; 6; 8,5$ et 11 : comparaison de l'expression analytique approchée (---) et des calculs par éléments finis (—).

proposons donc dans cette section une nouvelle approche analytique qui permet de combler cette deuxième lacune.

Lorsque l'épaisseur de confinement est très proche du diamètre de la bille ($e \approx 2a$), on s'attend à ce que la contribution principale à la force de frottement provienne des fines couches de liquides situées entre la sphère et les parois, là où les gradients de vitesse sont les plus importants. Dans ces régions, l'écoulement est quasiment parallèle aux parois, et il est possible de décrire très correctement le champ de vitesse dans le cadre de l'approximation de lubrification [12]. On peut alors obtenir une expression approchée pour la force de frottement subie par la bille.

5.5.1 Une paroi glissante

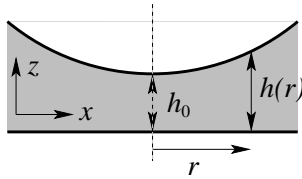


FIG. II.23

Nous étudions dans un premier temps l'influence d'une paroi unique. Pour cela, nous considérons un liquide confiné entre une sphère immobile et un plan de vitesse $\mathbf{U} = (U, 0, 0)$ (voir figure II.23). Dans la zone d'intérêt, on peut approximer le profil de la sphère par un parabolöide de révolution : $h(r) = h_0 + \frac{r^2}{2a}$, où r est la distance à l'axe de symétrie du parabolöide.

L'épaisseur du film liquide $h(r)$ étant très faible devant les autres dimensions, la composante de la vitesse tangente à la paroi est très grande devant la composante verticale : $v_x, v_y \gg v_z$. Pour la même raison, la vitesse varie essentiellement selon l'axe vertical : $\Delta \approx \frac{\partial^2}{\partial z^2} \gg \Delta_{\parallel} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Enfin la pression ne dépend quasiment pas de la hauteur : $\frac{\partial p}{\partial z} \approx 0$.

Les équations de Stokes pour le champ de vitesse $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ deviennent alors :

$$\begin{cases} \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} \\ \eta \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial y}, \end{cases} \quad (\text{II.58})$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{v_x - U}{b} \\ \frac{\partial v_y}{\partial z} = \frac{v_y}{b} \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

sur la paroi et

$$\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad (\text{II.60})$$

sur la sphère. On résout les équations (II.58) avec les conditions aux limites (II.59) et (II.60) pour la vitesse :

$$\begin{cases} v_x(x,y) = \frac{\partial_x p}{2\eta} \left(z^2 - \frac{h^2}{h+b}z - \frac{h^2b}{h+b} \right) - \frac{U}{h+b}(z-h) \\ v_y(x,y) = \frac{\partial_y p}{2\eta} \left(z^2 - \frac{h^2}{h+b}z - \frac{h^2b}{h+b} \right). \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

En utilisant la conservation du débit, écrite sous la forme $\nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{Q}_{\parallel} = 0$ avec $\mathbf{Q}_{\parallel} = \int_0^h \mathbf{v}_{\parallel} dz$, on obtient l'équation suivante pour la pression :

$$-\frac{1}{12\eta} \nabla_{\parallel} \cdot \left(\frac{h^3(h+4b)}{h+b} \nabla_{\parallel} p \right) + \mathbf{U} \cdot \nabla_{\parallel} \left(\frac{h^2}{2(h+b)} \right) = 0 \quad (\text{II.62})$$

Afin d'adimensionner l'équation (II.62), on utilise les variables réduites $\tilde{h} = h/h_0$, $\tilde{r} = r/\sqrt{2h_0a}$, $\tilde{b} = b/h_0$ et $\tilde{p} = p(h_0^2/\eta U \sqrt{2h_0a})$. On obtient alors (pour une meilleure lisibilité nous omettrons les tildes par la suite) :

$$-\nabla_{\parallel} \cdot \left(\frac{h^3(h+4b)}{12(h+b)} \nabla_{\parallel} p \right) + \mathbf{e}_x \cdot \nabla_{\parallel} \left(\frac{h^2}{2(h+b)} \right) = 0 \quad (\text{II.63})$$

avec $h(r) = 1 + r^2$.

On cherche une solution de cette équation sous la forme $p = p_{\infty} + r\gamma(r) \cos\theta$, où (r, θ) sont les coordonnées cylindriques autour de l'axe Oz.

Nous n'avons pas trouvé de solution analytique exacte à cette équation. Néanmoins, nous avons pu construire de manière heuristique une bonne approximation. Nous présentons à présent la démarche adoptée. Tout d'abord nous supposons que γ ne dépend que de $h(r)$. En remplaçant $p = p_{\infty} + x\gamma[h]$ ($x = r \cos\theta$) dans l'équation (II.63), on obtient :

$$-\nabla_{\parallel} \cdot \left(\alpha(h) \left(\gamma(h) \mathbf{e}_x + x \frac{\partial \gamma}{\partial h} \nabla_{\parallel} h \right) \right) + 2\beta(h)x = 0, \quad (\text{II.64})$$

avec $\nabla_{\parallel} h = (2x, 2y)$ en coordonnées cartésiennes, et où l'on définit :

$$\alpha(h) = \frac{h^3(h+4b)}{12(h+b)} \quad \text{et} \quad \beta(h) = \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{h^2}{2(h+b)} \right) = \frac{h^2 + 2hb}{2(h+b)^2}.$$

Nous avons obtenu une solution heuristique en posant $\alpha(h)$, $\beta(h)$ et $\frac{\partial \gamma}{\partial h}$ « constants » dans l'équation (II.64), qui devient alors :

$$3\alpha(h) \frac{\partial \gamma}{\partial h} = \mathcal{A}\beta(h). \quad (\text{II.65})$$

La constante \mathcal{A} est introduite arbitrairement de manière à retrouver la solution exacte de l'équation (II.63) dans le cas non-glissant ($\gamma_0(h) = -\frac{6}{5h^2}$) : on trouve $\mathcal{A} = 6/5$. On résout alors l'équation (II.65) :

$$\gamma(h) = -\frac{6}{5hb} - \frac{9 \ln(h)}{10 b^2} + \frac{4 \ln(h+b)}{5 b^2} + \frac{1 \ln(h+4b)}{10 b^2}. \quad (\text{II.66})$$

Cette solution se ramène effectivement à la solution en l'absence de glissement lorsque $b \rightarrow 0$. On note par ailleurs que l'on retrouve aussi la limite non-glissante lorsque $h \gg b$ (ce résultat traduit simplement le fait que les effets de surface sont négligeables pour les grandes épaisseurs de liquide). On retiendra que le champ de pression n'est donc pas affecté par la présence de glissement dans la limite des grandes distances axiales.

Afin de vérifier la validité de cette expression approchée, nous l'avons comparé avec une solution numérique de l'équation complète (II.62), obtenue avec Mathematica[®]. Pour $b \in [0, a]$, $h_0 \in [a/20, a]$, et à toute distance radiale $r \in [0, \infty]$, la solution approchée (II.66) diffère de moins de quelques pourcents de la solution « exacte » numérique (voir figure II.24).

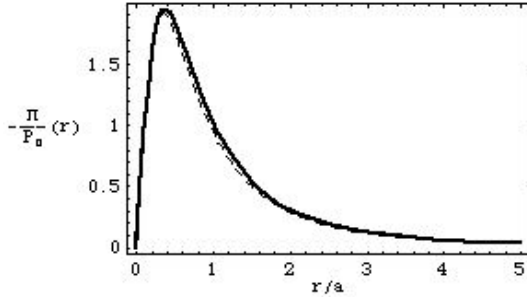


FIG. II.24 : Terme radial de la pression négative $-\Pi(r) = -r\gamma(r)$, normalisé par $p_0 = \eta U/a$, en fonction de la distance radiale r . La distance entre la sphère et la paroi est $h_0 = 0,1a$ et la longueur de glissement est $b = a$. On compare la solution analytique approchée (---) et la solution numérique de l'équation exacte pour la pression (—).

A partir de l'expression obtenue pour le champ de pression, on peut obtenir l'expression de la force F_S agissant sur la sphère. Pour cela on écrit un bilan de forces sur le volume de liquide contenu dans le cylindre $r < R_c$, projeté sur l'axe Ox :

$$F_S = - \left(F_P + \int_{r=R_c} p \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_x dS \right). \quad (\text{II.67})$$

Lorsque l'on fait tendre R_c vers l'infini, le champ de pression sur les bords du cylindre n'est pas affecté par la présence de glissement, et la seule dépendance en glissement de la force de frottement F_S subie par la sphère provient donc de la force subie par la paroi F_P dans la limite $R_c \rightarrow \infty$.

On exprime la force visqueuse qui s'applique sur la paroi :

$$F_P = \lim_{R_c \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_c} \frac{\partial v_x}{\partial z} r dr d\theta. \quad (\text{II.68})$$

En utilisant l'expression de la vitesse (II.61) dans laquelle on insère l'expression de la pression calculée précédemment, on obtient :

$$F_P = \lim_{R_c \rightarrow \infty} 3\pi \int_0^{R_c} \left[\frac{1}{6} \left\{ \gamma(r) + \frac{\partial}{\partial r} (r\gamma(r)) \right\} \frac{h^2}{h+b} + \frac{2}{3} \frac{1}{h+b} \right] r dr + \text{Cste}. \quad (\text{II.69})$$

Une seconde difficulté apparaît cependant dans le calcul de lubrification : quelle que soit la longueur de glissement b , la force de frottement F_P diverge logarithmiquement

lorsque $R_c \rightarrow \infty$. Cette divergence provient de l'approximation de la forme de la sphère par une parabole, qui surestime la contribution à la force aux grandes distances radiales. Par contre, la différence des forces de frottement $\Delta F_{\mathcal{P}} = F_{\mathcal{P}}(b) - F_{\mathcal{P}}(b = 0)$ entre le cas non-glissant et le cas glissant reste bornée (on utilise à nouveau des variables dimensionnées) :

$$\Delta F_{\mathcal{P}} = 6\pi\eta aU \int_0^\infty \left[\frac{h-1}{6} \left(\gamma_0(h) - \gamma(h) \frac{h(h+2b)}{(h+b)^2} \right) - \frac{2}{6} \frac{b}{h(h+b)} \right] dh. \quad (\text{II.70})$$

Pour la valeur heuristique de $\gamma(h)$ déterminée précédemment, on intègre l'expression (II.70) :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\mathcal{P}} = \frac{6\pi\eta aU}{360b^2} & \left(36b - 12b^2 + 10\pi^2 b^2 + 54b \ln\left(\frac{1}{b}\right) - 54b^2 \ln\left(\frac{1}{b}\right) \right. \\ & + 27b^2 \ln\left(\frac{1}{b}\right)^2 + 3b^2 \ln\left(\frac{1}{3b}\right)^2 - 24 \ln(1+b) + 134b \ln(1+b) \\ & - 190b^2 \ln(1+b) - 24b^2 \ln(1+b)^2 - 54b \ln\left(\frac{1+b}{b}\right) + 54b^2 \ln\left(\frac{1+b}{b}\right) \\ & - 3 \ln(1+4b) - 26b \ln(1+4b) - 56b^2 \ln(1+4b) \\ & - 6b^2 \ln(1+b) \ln(1+4b) + 6b^2 \ln(1+b) \ln\left(\frac{1+4b}{3b}\right) \\ & \left. + 54b^2 \text{Li}_2\left[\frac{-1}{b}\right] + 6b^2 \text{Li}_2\left[\frac{-1-b}{3b}\right] \right), \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

où Li_2 est la fonction dilogarithme définie par $\text{Li}_2(z) = \sum_{k=1}^\infty z^k/k^2$. Le terme de pression n'étant pas affecté par la présence de glissement aux grandes distances radiales, on a $\Delta F_S = \Delta F_{\mathcal{P}} = \Delta F$.

Malgré la divergence des forces totales dans ce modèle, on peut raisonnablement supposer que la différence des forces est une quantité physiquement pertinente, car la présence de glissement influence principalement les écoulements dans les zones de fort confinement (en effet les champs de vitesse sont assimilables aux champs de vitesse obtenus dans le cas non-glissant dès que la distance à la paroi est grande devant la longueur de glissement).

Nous avons représenté sur la figure II.25.a l'évolution de la différence de force ΔF en fonction de la distance entre le centre de la sphère et la paroi $z = a + h_0$. À titre indicatif¹⁴, les résultats du calcul de lubrification sont comparés aux valeurs calculées par éléments finis avec Femlab[®]. On observe un accord satisfaisant dans la limite des faibles distances, pour lesquelles on attend de bons résultats pour l'approximation de lubrification. On note toutefois que les résultats semblent se dégrader lorsque la longueur de glissement augmente (nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant).

5.5.2 Coefficient de diffusion en géométrie confinée

A partir de ces résultats, il est possible d'obtenir une valeur de coefficient de diffusion pour une sphère confinée entre deux parois. Tout d'abord on peut déterminer la valeur

¹⁴Nous rappelons en effet que les calculs numériques sont difficiles à réaliser en présence d'une seule paroi, et que la précision des résultats numériques est dans ce cas elle-même limitée.

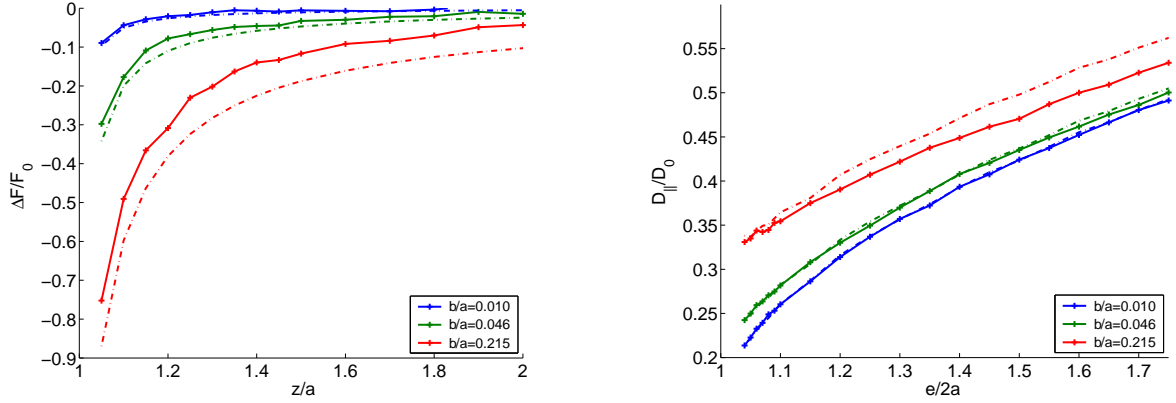


FIG. II.25 : (a). Évolution de la différence de force de frottement ΔF , normalisée par la force de Stokes en milieu infini $F_0 = 6\pi\eta aU$, en fonction de la distance entre le centre de la sphère et la paroi $z = a + h_0$, normalisée par le rayon de la sphère a : comparaison des résultats de l'approximation de lubrification (---) et des calculs par éléments finis (—). (b). Évolution du coefficient de diffusion d'une sphère confinée à égale distance de deux parois identiquement glissantes en fonction du confinement $e/2a$, dans la limite des très forts confinements ($e/2a \approx 1$), pour différentes longueurs de glissement (les longueurs de glissement augmentent de bas en haut) : comparaison des résultats de la méthode de lubrification (voir le texte pour plus de détails) et des calculs par éléments finis.

de la force de frottement subie par une sphère de rayon a située à une distance $z = a + h_0$ d'une paroi glissante en ajoutant la valeur obtenue pour ΔF à la valeur de la force de frottement $F^I(z; b = 0)$ calculée dans la même configuration en l'absence de glissement. La force de frottement subie par une sphère confinée entre deux parois est alors déterminée en ajoutant les contributions de chaque paroi selon la formule (II.56). Enfin on déduit de l'expression obtenue la mobilité de la sphère, puis le coefficient de diffusion en utilisant la relation d'Einstein. Sur la figure II.25.b, nous comparons les résultats obtenus par cette méthode (nous avons calculé par éléments finis la force de frottement en l'absence de glissement) avec les calculs par éléments finis avec Femlab[®]. Pour cette comparaison, nous nous limitons au cas d'une sphère située à égale distance de deux parois présentant les mêmes propriétés de glissement. L'approximation de lubrification permet d'obtenir des résultats satisfaisants dans les zones de très fort confinement, et pour des glissements modérés. Lorsque la longueur de glissement devient trop importante, la théorie de lubrification sous-estime la force de frottement : en effet, les champs de vitesse sont alors perturbés au delà de la zone de lubrification, et d'importantes contributions à la force visqueuse proviennent de zones qui ne sont pas prises en compte dans le calcul.

La méthode de lubrification est fondamentalement très intéressante car elle permet de décrire des régimes de confinement inaccessibles aux calculs numériques et à la méthode de réflexion. Néanmoins son champ d'application est relativement limité (confinements très importants, glissements modérés), et ne correspond pas aux situations expérimentales que nous avons considérées. Dans la pratique, nous avons donc finalement utilisé l'approche numérique pour décrire les régimes confinés ($1,68 < e/2a < 4,21$), puis nous avons complété les courbes aux faibles confinements grâce aux résultats de la méthode de réflexion.

5.6 Bilan

À l'aide de différentes approches numériques et analytiques, nous avons pu déterminer la valeur théorique du coefficient de diffusion de colloïdes confinés pour toute la gamme de confinements considérés dans les expériences. Afin de comparer les mesures réalisées aux calculs théoriques, il reste cependant à prendre en compte théoriquement l'effet de la moyenne sur les positions verticales des marqueurs réalisée par le dispositif expérimental.

En particulier, il faut pour cela tenir compte de la présence des zones d'exclusions électrostatiques, mises en évidence expérimentalement (voir la section 4.1.3), qui limitent la gamme de positions verticales sur laquelle la moyenne est réalisée. Nous définissons ainsi l'opération de moyenne, notée $\langle \rangle$, par :

$$\langle f(z) \rangle = \frac{1}{e^{-2a-(d_{\text{inf}}+d_{\text{sup}})}} \int_{a+d_{\text{inf}}}^{e^{-a}-d_{\text{sup}}} f(z) dz, \quad (\text{II.72})$$

où d_{inf} et d_{sup} sont les distances de répulsion électrostatiques au niveau des parois inférieure et supérieure¹⁵.

On peut craindre en effet que la différence des distances de répulsion électrostatiques sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes soit responsable des effets mesurés, indépendamment de tout changement des propriétés hydrodynamiques. Cela ne peut cependant pas être le cas, car l'effet irait alors en sens inverse de celui observé : les marqueurs étant moins repoussés par les parois hydrophobes, ceux-ci peuvent sonder des zones de plus fort frottement, et on s'attend ainsi à ce que la mobilité moyenne soit réduite. Il reste encore possible que cet effet, s'il n'est pas bien pris en compte dans l'analyse théorique, induise un biais dans la détermination quantitative de la condition limite (dans le sens d'une sous-estimation du glissement). Néanmoins, lorsque nous avons explicitement réalisé les moyennes, nous avons constaté que les différences de temps de diffusion dues au changement de distance de répulsion étaient tout à fait négligeables par rapport aux différences dues à la modification de la condition limite. L'erreur sur les longueurs de glissement mesurées associée à l'incertitude expérimentale sur les distances de répulsions est par conséquent tout à fait négligeable.

Il reste enfin à déterminer la procédure à utiliser pour obtenir une information moyenne, représentative de l'opération réalisée par le dispositif expérimental. Pour cela, nous allons distinguer deux situations :

- dans le cas de « fort confinement », l'épaisseur e de la cellule est inférieure au diamètre $2w$ de la zone confocale. Pour une valeur de $2w \approx 1 \mu\text{m}$, cela correspond aux confinements inférieurs à $e/2a \approx 4,6$. En supposant que le coefficient de diffusion perpendiculaire reste comparable au coefficient de diffusion parallèle, un colloïde explore alors l'ensemble des positions verticales accessibles lors de son séjour dans la zone confocale. Chaque événement associé au passage d'un colloïde dans la zone d'étude fournit ainsi une information déjà moyennée sur les propriétés de diffusion — temps de séjour $\langle \tau_d(z) \rangle = \langle w^2/D(z) \rangle$ ou coefficient de diffusion $\langle D(z) \rangle$ —, et on s'attend à ce que la fonction d'auto-corrélation qui en résulte mette en jeu une

¹⁵Pour les applications numériques, nous utilisons les valeurs de d_{inf} et d_{sup} déterminées expérimentalement (voir la section 4.1.3).

information moyennée :

$$g(\tau) = 1 + \frac{1}{N \left(1 + \frac{4\tau}{\langle \tau_d(z) \rangle} \right)} \quad \text{ou} \quad g(\tau) = 1 + \frac{1}{N \left(1 + 4\tau \frac{\langle D(z) \rangle}{w^2} \right)} ; \quad (\text{II.73})$$

- dans le cas de faible confinement (*i.e.* lorsque $e/2a \gtrsim 4,6$) par contre, chaque colloïde explore une gamme de positions verticales limitée lors de son séjour dans la zone confocale. Chaque événement apporte ainsi une information locale, et on s'attend plutôt à ce que la fonction d'auto-corrélation totale soit la moyenne des fonctions d'auto-corrélations pour chaque position verticale :

$$g(\tau) = \langle g(\tau; z) \rangle = \left\langle 1 + \frac{1}{N \left(1 + \frac{4\tau}{\tau_d(z)} \right)} \right\rangle. \quad (\text{II.74})$$

De manière surprenante, la fonction d'autocorrélation ainsi obtenue s'identifie parfaitement avec une fonction mettant en jeu un temps de séjour uniforme sur la zone confocale (II.16), que nous notons $\overline{\tau_d(z)}$.

Nous avons cependant pu constater que l'utilisation des différentes procédures pour obtenir le temps de séjour « moyens » conduisaient à des résultats identiques dans la limite des très forts et des très faibles confinements, et à des écarts très faibles (moins de 0,4%) pour les confinements intermédiaires. Ces écarts sont très inférieurs aux incertitudes expérimentales d'une part, et aux effets mesurés d'autre part.

La procédure utilisée n'ayant dans la pratique pas d'influence sur les résultats, nous avons donc arbitrairement choisi de moyenniser les valeurs de temps de diffusion obtenus par éléments finis dans le régime très confiné : $\tau = \langle \tau_d(z) \rangle$, et de moyenniser les fonctions d'auto-corrélation obtenues par la méthode de réflexion dans le régime peu confiné : $\tau = \overline{\tau_d(z)}$. Les deux courbes obtenues sont enfin raccordées en $e/2a = 4,6$ afin de construire les courbes théoriques auxquelles sont comparées les résultats expérimentaux.

6 Détermination quantitative de la condition limite

Grâce aux résultats théoriques obtenus, il nous est possible de caractériser de manière quantitative la condition limite hydrodynamique au niveau des parois ; pour cela, nous comparons les résultats expérimentaux obtenus pour des billes de silice confinées entre une lentille hydrophile et des plans de propriétés de surfaces diverses aux expressions théoriques obtenues pour différentes conditions aux limites (figure II.26). Tout comme les données expérimentales (voir la section 3.3.2), les courbes théoriques sont normalisées par la valeur du temps de diffusion pour le confinement de référence ($e/2a = 16,8$).

6.1 Plan lisse hydrophile

Revenons tout d'abord au cas de billes confinées entre une lentille hydrophile lisse et un plan hydrophile lisse. Nous rappelons que pour ce système, les mesures réalisées par SFA dans notre équipe [38] ont validé l'hypothèse de non-glissement, en accord avec la compréhension théorique actuelle du glissement intrinsèque.

Cette fois-ci, la description théorique « exacte », où l'on a imposé une condition de non-glissement aux deux parois, est en excellent accord avec les mesures expérimentales,

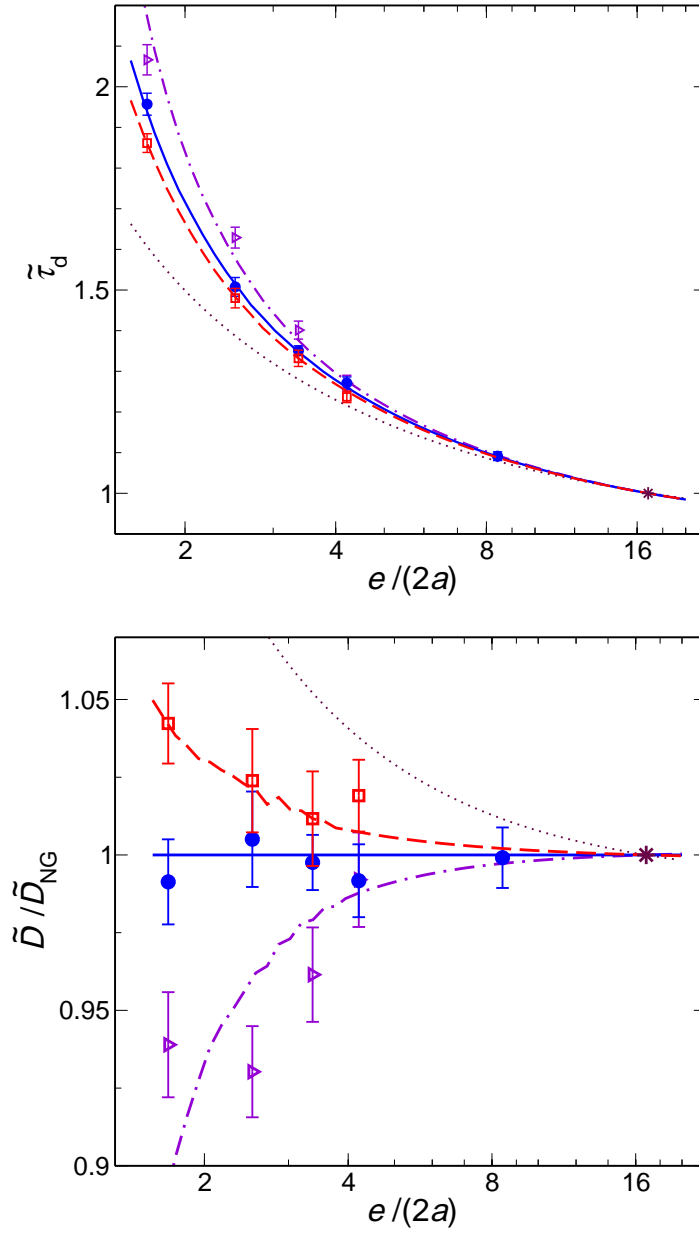


FIG. II.26 : (a). Évolution du temps de diffusion normalisé $\tilde{\tau}_d$ en fonction du confinement $e/2a$ pour des billes de silice ($2a = 218$ nm) confinées entre une lentille hydrophile et différents types de plans : (●) : plan hydrophile lisse ; (□) : plan hydrophobe lisse ; (▷) : plan hydrophobe rugueux (rugosité de 23 nm pic-à-pic) ; les courbes représentent les résultats théoriques obtenus pour une condition de non-glissement sur la lentille et différentes conditions limites sur le plan : (—) : non-glissement ; (---) : glissement partiel avec $b = 18$ nm ; (- · -) : non-glissement appliqué dans le liquide, à une distance $|z_s - z_w| = 40$ nm de la paroi ; pour comparaison, les pointillés (···) représentent la prédiction théorique pour $b = 100$ nm. (b). Évolution du coefficient de diffusion « moyen » ($\tilde{D} \propto 1/\tilde{\tau}_d$), normalisé par le comportement théorique calculé en l'absence de glissement aux parois \tilde{D}_{NG} , en fonction du confinement $e/2a$. Les symboles sont les mêmes que pour (a).

et ce jusqu'aux très forts confinements (figure II.26). On note que cet accord quantitatif a été obtenu pour les deux types de billes utilisées (voir la section 4.2), ce qui confirme sa robustesse.

L'obtention d'un même résultat, compréhensible dans le cadre théorique actuel, avec deux méthodes présentant *a priori* des sources d'erreurs potentielles très différentes donne un poids important à cette mesure.

Le cas non-glissant, correspondant au confinement par des surfaces lisses hydrophiles, va servir de référence pour l'étude de l'influence des propriétés de surface : afin de mettre en valeur les écarts de temps de diffusion observés sur la figure II.26.a, nous avons tracé sur la figure II.26.b l'évolution du coefficient de diffusion « moyen », défini comme l'inverse du temps de diffusion, normalisé par le comportement théorique *en l'absence de glissement*.

6.2 Influence des propriétés de mouillage

Nous allons à présent étudier comment les propriétés de mouillage de surface lisses modifient la condition de non-glissement.

Tout d'abord nous détaillons la procédure utilisée pour déterminer quantitativement les propriétés de glissement. La *longueur de glissement* b est mesurée par deux méthodes différentes :

- d'une part nous avons ajusté l'ensemble des points de mesure, par une méthode de moindres carrés, aux valeurs théoriques estimées pour différentes valeurs de b ;
- d'autre part nous avons estimé b par rapport au point de mesure le plus confiné ; c'est en effet au niveau de ce point que l'influence de la condition limite est la plus importante, et ainsi que la mesure de b est la plus précise. Nous avons de plus réalisé une statistique plus importante pour ce point, afin d'améliorer encore la précision de la mesure.

Sur les surfaces lisses, ces deux méthodes aboutissent au même résultat. L'*incertitude de mesure* est, pour les raisons citées précédemment, elle aussi estimée par rapport au point le plus confiné : pour cela, nous déterminons les valeurs extrêmes de longueur de glissement compatibles avec la barre d'incertitude du point le plus confiné. Afin d'illustrer la très grande sensibilité des mesures, nous avons représenté sur la figure II.26 la prédiction théorique pour une longueur de glissement de 100 nm. On constate que cette courbe est très largement au dessus des barres d'incertitudes.

Tandis que les mesures sont, comme annoncé, compatibles avec l'absence de glissement dans le cas mouillant ($b = -2 \pm 4$ nm), nous devons prendre en compte une condition limite de glissement partiel au niveau de la paroi hydrophobe. L'accord de la prédiction théorique et des points expérimentaux est très bon, avec une longueur de glissement mesurée : $b = 18 \pm 5$ nm (figure II.26). Cette valeur est en parfait accord avec les résultats obtenus par Cécile Cottin-Bizonne *et al.* [38], par des mesures de SFA, sur les *mêmes surfaces* : une longueur de glissement de $b = 19 \pm 2$ nm a en effet été mesurée.

Ici encore, le fait d'obtenir des résultats cohérents avec deux méthodes complémentaires donne du poids à ce point de mesure pour la comparaison avec le reste de la littérature.

6.3 Influence de la rugosité

Nous nous intéressons enfin à l'influence de la rugosité sur les propriétés hydrodynamiques aux interfaces. Notons que dans ce cas l'effet de la rugosité est moyenné à l'échelle de la zone de mesure : nous mesurons donc une condition limite *effective*.

Les temps de diffusion mesurés avec les plans rugueux sont plus importants que ceux estimés théoriquement pour une condition limite de non-glissement (figure II.26). Cette observation traduit un décalage à l'intérieur du liquide de la position z_s du plan moyen d'annulation de la vitesse, noté plan de non-glissement, par rapport à la position effective z_w de la paroi déterminée par la méthode optique. Pour rendre compte de cet effet, nous avons introduit une couche de liquide immobile dans le modèle numérique ; en ajustant l'ensemble des points expérimentaux, on mesure $|z_s - z_w| = 40 \pm 20$ nm, soit un plan de non-glissement décalé d'au moins 20 nm dans le liquide par rapport à la paroi « optique ». La faible précision avec laquelle z_s est déterminé trouve son origine dans l'importante dispersion des mesures. Nous suggérons que l'inhomogénéité de l'épaisseur de confinement sur la zone de mesure (due à la rugosité de la surface) puisse en partie expliquer cette dispersion (d'autre part ces mesures bénéficient de moins de statistique que les mesures réalisées sur surfaces lisses). Bien que la position de la paroi optique ne soit pas bien déterminée, celle-ci est nécessairement contenue entre les bornes de la rugosité. Le plan de non-glissement se situe ainsi au moins au niveau de la partie supérieure de la rugosité. Il ressort donc finalement que l'effet du glissement est bien détruit par la rugosité de surface.

Ce résultat confirme la très grande sensibilité de la technique développée, puisque celle-ci permet de détecter des modifications des propriétés de surface à l'échelle de la dizaine de nanomètres *via* leur influence sur la nanohydrodynamique.

D'autre part cette étude fournit d'importantes informations par rapport au débat actuel sur l'influence conjuguée de l'hydrophobie et de la rugosité sur les propriétés de frottement à l'interface. Nous montrons que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et nuit au glissement. En particulier, nous n'observons pas de forte amplification du glissement promue par la présence éventuelle de nano-bulles à l'interface. Ces conclusions sont en parfait accord avec les résultats récents de Vinogradova et Yakubov [176] sur le rôle de la rugosité, obtenus par des mesures d'AFM.

7 Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé une méthode alternative pour la caractérisation de la nanohydrodynamique au voisinage de parois solides fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. Cette méthode nous permet d'obtenir des informations sur la dissipation aux interfaces sans forçage extérieur, en exploitant les liens intimes existants entre les fluctuations et la dissipation. Les mesures étant effectuées à taux de cisaillement strictement nul, toute altération des propriétés de surface (en particulier la nucléation éventuelle de nano-bulles) induite par le cisaillement est évitée.

Nous montrons que, sur des surfaces lisses, la condition limite est influencée par les propriétés de mouillage de la paroi : tandis que l'hypothèse de non-glissement est respectée pour de l'eau sur des surfaces de Pyrex hydrophiles, nous observons un glissement de

l'eau sur des surfaces rendues hydrophobes par silanisation, avec une longueur de glissement mesurée de 18 ± 5 nm. L'excellent accord de ces résultats avec les mesures réalisées sur des surfaces identiques à l'aide d'un SFA dynamique [38] ainsi qu'avec les prédictions des simulations de dynamique moléculaire [11] valide la très grande sensibilité de cette méthode à l'hydrodynamique interfaciale.

Nous montrons de plus que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et supprime le phénomène de glissement. En particulier, nous n'observons pas de forte amplification du phénomène de glissement promue par la présence éventuelle de nano-bulles à l'interface. Il semble donc que le forçage soit un paramètre de contrôle important pour la nucléation des nano-bulles, comme il l'a déjà été suggéré [41, 101, 182].

La méthode que nous avons développée fournit ainsi des résultats complémentaires de ceux obtenus par les méthodes classiques de dissipation ou de vélocimétrie, car les mesures sont effectuées pour un taux de cisaillement strictement nul. Il serait donc très intéressant d'utiliser cette approche à l'équilibre pour caractériser des systèmes étudiés auparavant en présence de forçage extérieur. Il serait par exemple possible d'utiliser différents liquides afin d'explorer l'influence de la forme des molécules sur les propriétés de frottement à l'interface [151]. Par ailleurs, une piste très prometteuse pour l'obtention de glissements micrométriques concerne l'utilisation de surfaces nano-structurées super-hydrophobes [36, 128]. En particulier la caractérisation de brosses de nanotubes de carbone, développée au sein du laboratoire [83], est en cours à l'aide des méthodes expérimentales complémentaires de SFA et de FCS développées au sein de notre équipe.

Chapitre III

Influence des propriétés de surface sur les effets électrocinétiques

Sommaire

1	Présentation du problème et motivations	96
1.1	La double couche électrique	96
1.1.1	Introduction	96
1.1.2	La théorie de Gouy-Chapman	97
1.2	Les effets électrocinétiques	101
1.2.1	Introduction	101
1.2.2	Potentiel Zêta	101
1.2.3	Détermination expérimentale du potentiel Zêta	102
1.3	Influence des propriétés de surface	106
2	Approche numérique : dynamique moléculaire	107
2.1	Introduction	107
2.2	Modèle et paramètres	108
2.3	Unités réduites de la simulation	110
2.4	Détails des simulations	110
3	Équilibre	111
3.1	Profils de densité de charge	111
3.2	Potentiel électrostatique	112
4	Dynamique	113
4.1	Mesures de courant d'écoulement	113
4.1.1	Cas mouillant	113
4.1.2	Cas non-mouillant	115
4.2	Potentiel Zêta	115
4.3	Écoulements électro-osmotiques	117
5	Robustesse des effets	118
5.1	Influence des propriétés de mouillage des ions	118
5.1.1	Équilibre	119
5.1.2	Dynamique	119
5.2	Influence des paramètres électriques	120
5.2.1	Modification de la condition limite hydrodynamique	121

	5.2.2	Conséquences sur les effets électrocinétiques	124
6	Applications		126
6.1	Potentiels ζ sur surfaces hydrophobes		126
6.2	Mobilité électrophorétique de bulles de gaz		127
	6.2.1	Introduction	127
	6.2.2	Mobilité électrophorétique d'une sphère glissante	128
	6.2.3	Application aux résultats expérimentaux	129
7	Conclusion et perspectives		131

Parallèlement aux travaux expérimentaux, nous avons exploré, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, les conséquences d'une modification de la condition limite hydrodynamique sur la dynamique des systèmes chargés. Après une brève introduction aux phénomènes électrocinétiques, nous présenterons les motivations à l'origine de ce travail (section 1). Nous détaillerons ensuite les études réalisées (section 2), ainsi que les résultats obtenus (sections 3, 4 et 5). Nous terminerons en évoquant quelques conséquences pratiques de ce travail (section 6).

1 Présentation du problème et motivations

Nous allons introduire dans cette section quelques considérations générales concernant la description des systèmes chargés, de manière à positionner le problème auquel nous nous sommes intéressé. Nous rappellerons dans un premier temps le cadre théorique standard dans lequel est décrite la statique de ces systèmes (section 1.1), puis nous nous intéresserons plus en détail aux aspects dynamiques (section 1.2). Nous présenterons alors les motivations du travail réalisé (section 1.3).

1.1 La double couche électrique

Avant de nous concentrer sur les aspects dynamiques, nous commençons par présenter les bases théoriques de la description des propriétés électrostatiques d'une surface chargée plongée dans un électrolyte.

1.1.1 Introduction

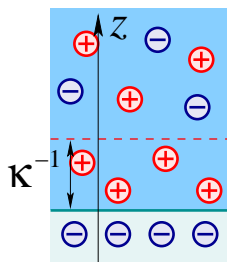


FIG. III.1

En règle générale, une surface solide plongée dans une solution aqueuse d'électrolyte acquiert spontanément une charge de surface qui trouve son origine dans une grande diversité de mécanismes : dissociation de groupements ionisables, relargage d'impuretés ioniques, adsorption spécifique d'espèces chargées présentes en solution, *etc.* . En réponse à cette charge de surface, les ions du liquide se réarrangent pour former, en vis-à-vis de la surface solide, une couche diffuse nommée double couche électrique (DCE), porteuse d'une charge nette opposée à celle de la surface. La DCE écranne la charge de surface et fixe de ce fait la portée des interactions électrostatiques en solution (figure III.1).

Elle se trouve ainsi au cœur de notre compréhension des propriétés statiques de nombreuses situations impliquant des macro-ions en solution ou des surfaces chargées : stabilité de solutions colloïdales, adsorption de protéines, *etc.* [78].

1.1.2 La théorie de Gouy-Chapman

La base de toutes les descriptions de la DCE est un modèle établi indépendamment par Gouy [62] et Chapman [27]. Ce modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses dont nous discuterons ultérieurement la pertinence :

1. les ions sont considérés comme ponctuels ;
2. la permittivité diélectrique du solvant est supposée constante dans tout le milieu ;
3. la densité de charge et le potentiel électrique sont traités comme des variables continues ;
4. les corrélations entre ions et les interactions ions-solvant ne sont pas prises en compte (théorie de champ-moyen).

Dans le cadre de cette introduction, nous nous limitons au cas d'une surface plane chargée uniformément, plongée dans une solution d'électrolyte 1:1 (les ions sont choisis monovalents afin de simplifier les calculs). Des présentations plus détaillées de cette théorie et de ses extensions sont disponibles dans [6, 76, 75, 110].

a. Équation de Poisson-Boltzmann Sous les hypothèses posées par Gouy et Chapman, nous cherchons à établir l'équation qui régit la distribution des ions au voisinage de la paroi. Pour cela, nous allons considérer la compétition entre les interactions électrostatiques et l'agitation thermique.

Considérons une surface plane \mathcal{S} de charge uniforme fixée Σ (sans perdre en généralité, nous choisissons $\Sigma < 0$), placée en $z = 0$, et plongée dans une solution d'électrolyte 1:1 qui occupe le demi-espace $z > 0$. La relation entre le potentiel électrique $V(z)$ et la densité de charge $\rho_e(z)$ à une distance z de la paroi est donnée par l'équation de Poisson :

$$\Delta V = \frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_d}, \quad (\text{III.1})$$

où $\varepsilon_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ est la permittivité diélectrique du solvant (dans l'eau à température ambiante $\varepsilon_r \approx 80$).

L'approximation proposée par Gouy et Chapman consiste à ignorer les fluctuations thermiques de V et ρ_e , et à ne tenir compte que de leur valeur moyenne. À l'équilibre thermique, les densités d'ions positifs $\rho_+(z)$ et négatifs $\rho_-(z)$ sont alors régies par l'équation de Boltzmann :

$$\rho_{\pm}(z) = \rho_s e^{\mp\beta eV(z)}, \quad (\text{III.2})$$

où $\beta = 1/k_B T$ et ρ_s est la concentration en ions loin de la paroi (identique pour les deux espèces). La densité de charge est donc donnée par $\rho_e = e(\rho_+ - \rho_-) = -2e\rho_s \sinh(\beta eV)$.

En insérant cette relation dans l'équation de Poisson (III.1), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann pour le potentiel $V(z)$:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{2e\rho_s}{\varepsilon_d} \sinh(\beta eV), \quad (\text{III.3})$$

Par la suite nous caractériserons les propriétés diélectriques du milieu par la longueur de Bjerrum $\ell_B = e^2/(4\pi\epsilon_d k_B T)$, qui est l'échelle typique à laquelle se comparent l'énergie thermique et l'énergie d'interaction électrostatique ; dans l'eau à température ambiante $\ell_B = 0,7$ nm. On réécrit alors l'équation de Poisson-Boltzmann (III.3) sous la forme que nous utiliserons par la suite :

$$\beta e \frac{d^2 V}{dz^2} = 8\pi\ell_B \rho_s \sinh(\beta e V). \quad (\text{III.4})$$

Cette équation, qui décrit l'évolution du potentiel au voisinage d'une paroi chargée, constitue la base de la description de Gouy-Chapman.

b. Solution approchée : forme linéarisée de Debye-Hückel Dans le cas général, il n'est pas possible de résoudre analytiquement l'équation de Poisson-Boltzmann. On peut cependant obtenir une solution approchée si le potentiel V est petit partout dans la double couche ($eV \ll k_B T$) ; il est alors justifié de développer au premier ordre le second membre de l'équation de Poisson-Boltzmann (III.4), qui devient :

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = \kappa^2 V, \quad (\text{III.5})$$

où

$$\kappa^{-1} = (8\pi\ell_B \rho_s)^{-1/2} \quad (\text{III.6})$$

est la longueur de Debye [42]. D'après (III.6), κ^{-1} varie comme $1/\sqrt{\rho_s}$. Dans une solution aqueuse de sel monovalent de concentration $\rho_s = 10^{-2}$ M, $\kappa^{-1} = 3$ nm. Dans le cas de l'eau pure, la dissociation ionique spontanée agit comme un sel de concentration $\rho_s = 2.10^{-7}$ M, d'où $\kappa^{-1} \approx 700$ nm.

En supposant que le potentiel et le champ électrique sont nuls loin de la paroi, on résout l'équation linéarisée pour le potentiel électrique :

$$V(z) = V_0 e^{-\kappa z}, \quad (\text{III.7})$$

où V_0 est le potentiel électrique de la surface. Le potentiel est écranté sur une distance κ^{-1} : la longueur de Debye caractérise par conséquent l'épaisseur de la DCE.

En linéarisant de plus l'équation de Boltzmann (III.2), on obtient une expression simple pour les profils de densité :

$$\rho_{\pm} = \rho_s e^{\mp\beta e V(z)} \approx \rho_s (1 \mp \beta e V(z)) = \rho_s (1 \mp \beta e V_0 e^{-\kappa z}). \quad (\text{III.8})$$

c. Solution exacte dans le cas d'une paroi plane Pour la géométrie particulière considérée, il est possible de résoudre l'équation (III.4) sans approximation :

$$\tanh(\beta e V/4) = \tanh(\beta e V_0/4) e^{-\kappa z}. \quad (\text{III.9})$$

On remarque que κ^{-1} est encore la longueur d'écran du champ électrique.

Loin de la paroi le potentiel électrique se confond avec le potentiel linéaire :

$$V(z) = (4/\beta e) \tanh(\beta e V_0/4) e^{-\kappa z}. \quad (\text{III.10})$$

L'ajustement du profil de potentiel par la forme linéarisée (III.7) conduit par conséquent à la mesure d'un potentiel de surface « apparent » inférieur au potentiel réel. En particulier lorsque V_0 tend vers l'infini, le potentiel de surface apparent tend vers $4/\beta e$, de l'ordre de 100 mV pour une solution aqueuse d'électrolyte à température ambiante.

Des profils de potentiel et de densité d'ions typiques sont représentés sur la figure III.2. On constate que l'approximation de Debye-Hückel pour le potentiel électrique reste étonnamment acceptable jusqu'à des valeurs assez importantes du potentiel ($\beta e V_0 \approx -2$); par contre l'expression doublement linéarisée pour la densité d'ions s'écarte assez rapidement de la solution exacte (au delà de $\beta e V_0 \approx -0,25$).

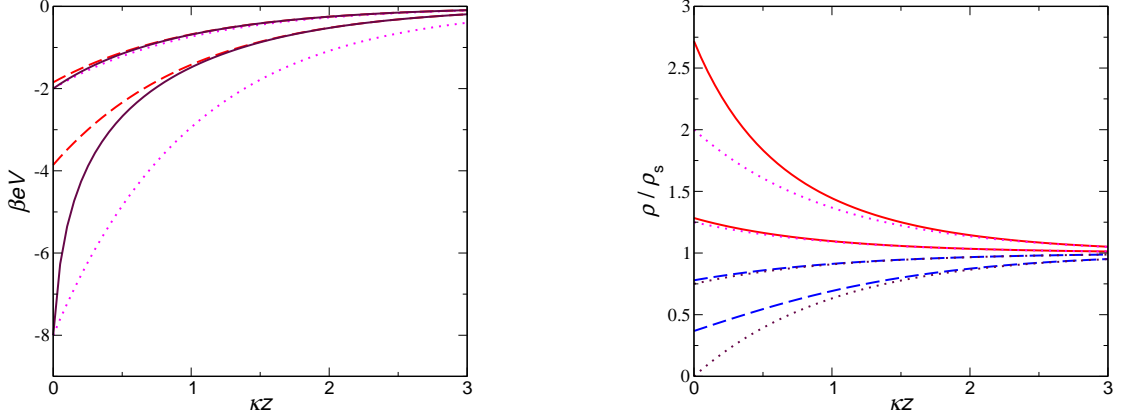


FIG. III.2 : (a). Potentiel électrique dans la DCE pour $\beta e V_0 = -2$ et -8 . Traits pleins : solution exacte (III.9); tirets : solution linéaire « apparente » loin de la paroi (III.10); pointillés : solution de l'équation linéarisée (III.7). (b). Profils de densité d'ions dans la DCE pour $\beta e V_0 = -0,25$ et -1 . Traits pleins et tirets : solution exacte (III.2); pointillés : solution linéarisée (III.8).

d. Potentiel et charge de surface Il reste à relier le potentiel électrostatique à la charge de surface Σ . Pour assurer l'électroneutralité, celle-ci doit équilibrer la charge présente dans la solution : $\Sigma = -\int_0^\infty \rho_e dz$. En substituant ρ_e grâce à l'équation de Poisson (III.1), on obtient :

$$\frac{\Sigma}{\varepsilon_d} = -\left. \frac{dV}{dz} \right|_{\mathcal{S}}. \quad (\text{III.11})$$

On reconnaît la loi classique dérivant le champ électrique $E = (-dV/dz)$ dans un condensateur plan portant les charges Σ et $-\Sigma$ par unité de surface. Cette formule permet de relier la charge de surface Σ au potentiel de surface V_0 :

$$\Sigma = 4e\rho_s\kappa^{-1} \sinh(\beta e V_0/2). \quad (\text{III.12})$$

Si la charge de surface Σ est petite, alors $eV_0/k_B T$ l'est aussi. On retrouve l'approximation de Debye-Hückel (III.7) pour le potentiel, et la relation (III.11) se met sous la forme :

$$\frac{\Sigma}{\varepsilon_d} = \frac{V_0}{\kappa^{-1}}. \quad (\text{III.13})$$

Cette formule est à l'origine de l'analogie électrique entre la DCE et un condensateur plan dont les armatures sont distantes de κ^{-1} , utilisée par exemple pour modéliser la

réponse électrique d'une cellule électrolytique. La signification de l'expression *épaisseur de la double couche* devient alors plus évidente.

Nous pouvons à présent introduire la longueur de Gouy-Chapman $\ell_{GC} = e/(2\pi|\Sigma|\ell_B)$. À partir de l'expression (III.13), on trouve que l'approximation de Debye-Hückel n'est alors valable que lorsque $\kappa^{-1} \ll \ell_{GC}$.

e. Au delà du traitement de Gouy-Chapman Nous allons dans ce paragraphe présenter quelques travaux visant à relâcher un certain nombre des hypothèses sous-jacentes au modèle de Gouy-Chapman. Remarquons toutefois que dans l'ensemble, ces divers raffinements ne remettent pas en cause le cadre fixé par l'équation de Poisson-Boltzmann, qui suffit pour décrire la plupart des situations expérimentales.

Le modèle de Gouy-Chapman ne prend pas en compte les interactions entre les ions et le solvant. En particulier, celui-ci ne décrit donc pas le phénomène d'hydratation des ions, présent dans les solutions aqueuses d'électrolytes. L'influence du phénomène d'hydratation sur la distribution des ions dans la DCE a fait l'objet de nombreuses études (voir par exemple [110] pour une revue), utilisant différents outils (physique statistique [65], simulations moléculaires [115, 114]).

Des extensions de la théorie de Poisson-Boltzmann prenant en compte les effets de charges images (dues au changement de permittivité diélectrique à l'interface) ainsi que les corrélations entre ions et ont été développées pour des électrolytes symétriques [8]. Loin des parois les corrections donnent simplement lieu à une charge de surface effective. Une autre approche utilisant la théorie des liquides a été développée par Kjellander et Marcelja [89, 90], qui tient compte des effets précédents, ainsi que de la taille finie des ions, considérés comme des sphères dures chargées. Les résultats obtenus sont en bon accord avec des simulations de type Monte Carlo [88]. Les corrélations entre ions deviennent importantes dans les régimes de fort couplage électrostatique, soit de manière plus quantitative lorsque $\Gamma = \ell_B/d_{ii} > 2$, d_{ii} étant la distance typique entre les ions dans la DCE [104]. Dans la situation présentée d'une paroi plane de charge surfacique Σ , on peut estimer $d_{ii} = \Sigma^{-1/2}$ et donc $\Gamma = \ell_B \Sigma^{1/2}$. On note toutefois que d_{ii} est limitée par la taille des ions; en particulier dans l'eau et pour des ions monovalents, l'hydratation des ions empêche toujours d'atteindre le régime de fort couplage.

f. Couche de Stern En ignorant la taille finie des ions, la description de Gouy-Chapman aboutit à des incohérences, même pour des surface modérément chargées. Pour des potentiels de surface réalistes de l'ordre de 100 mV, l'équation de Poisson-Boltzmann prédit des concentrations en ions près de la surface qui excèdent largement le volume physiquement disponible.

De manière pragmatique, Stern [159] propose de séparer la DCE en deux parties : une partie interne, dite couche de Stern, qui contient toutes les complications liées à la taille finie des ions, l'adsorption spécifique, les hétérogénéités de surface, *etc.*, et une partie externe nommée couche diffuse, par définition idéale, *i.e.* conforme à la description de Gouy-Chapman.

Des modèles plus ou moins complexes de couche de Stern ont été développés afin de prendre en compte en particulier la taille finie des contre-ions (couche compacte de contre-ions au niveau de la paroi) et l'adsorption spécifique (pour une revue détaillée, se référer en particulier au livre de Lyklema [110]).

En conclusion, la description en terme de couche de Stern, introduite très rapidement après les travaux originaux de Gouy et Chapman, fait aujourd'hui partie intégrante de la description standard de la DCE. Dans la pratique, nous retiendrons que les ions qui constituent cette couche ne sont pas mobiles vis-à-vis de la surface, ce qui aura des répercussions sur les phénomènes dynamiques.

1.2 Les effets électrocinétiques

Les notions théoriques concernant la statique de la DCE ayant été introduites, nous pouvons maintenant nous tourner vers la description de sa dynamique.

1.2.1 Introduction

Outre son intérêt pour la compréhension des propriétés statiques de systèmes chargés en solution évoqué dans la section précédente, la DCE est aussi au centre de nombreux effets dynamiques, regroupés sous le terme d'effets électrocinétiques. Les effets électrocinétiques concernent le déplacement relatif d'une solution d'électrolyte et d'une paroi chargée. Parmi ces différents effets, nous aurons l'occasion d'en considérer trois au cours de cette étude, que nous allons maintenant présenter :

- *l'électrophorèse* concerne le déplacement de d'objets chargés en suspension dans un liquide sous l'action d'un champ électrique ;
- *l'électro-osmose* concerne à l'inverse le déplacement d'un liquide dans un canal sous l'action d'un champ électrique ;
- enfin, *le courant d'écoulement* est le courant électrique qui apparaît lorsqu'on force un liquide à s'écouler dans un canal à l'aide d'un gradient de pression.

L'importance pratique des effets électrocinétiques est très prononcée ; ainsi la mesure de courants ou potentiels d'écoulement constitue une méthode standard de caractérisation des propriétés électriques des surfaces, dont nous aurons l'occasion justement de discuter la pertinence pratique au vu des résultats présentés dans ce chapitre. Plus généralement les phénomènes électrocinétiques étant naturellement localisés au niveau des parois *via* la DCE, ils permettent de manipuler de manière très efficace les liquides dans les dispositifs microfluidiques pour lesquels, précisément, les effets de surface deviennent prépondérants [160, 14]. À ce titre, l'électro-osmose est couramment utilisée pour mouvoir des liquides dans des micro-canaux.

1.2.2 Potentiel Zêta

La description classique des effets électrocinétiques met en jeu une fine couche de liquide immobile au niveau de la surface solide, dont l'épaisseur typique est de l'ordre de quelques tailles moléculaires. Cette couche immobile influence fortement les effets électrocinétiques car une fraction importante des ions de la double couche y sont contenus, qui ne contribue donc pas aux effets électrocinétiques. Cependant l'origine physique et les caractéristiques de cette couche immobile ne sont pas claires. Par exemple, le liquide peut stagner d'un point de vue macroscopique sans qu'à l'échelle microscopique l'agitation thermique et les propriétés de diffusion soient affectées. Au contraire cette couche immobile peut correspondre à une couche compacte, qui s'identifierait alors avec la couche de Stern. On note que, au moins pour ce qui est du vocabulaire, la couche immobile est en général assimilée à la couche de Stern. Pour prendre en compte cette

couche immobile, on introduit le plan de cisaillement qui sépare la couche immobile de la couche mobile. C'est donc au niveau du plan de cisaillement que la vitesse du liquide vient s'annuler. L'amplitude des effets électrocinétiques est alors caractérisée par le potentiel Zêta, noté ζ , défini comme la valeur du potentiel électrique au niveau de la surface de cisaillement (figure III.3).

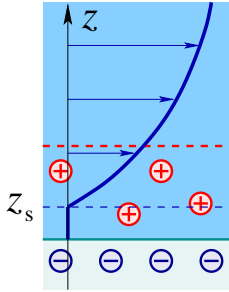


FIG. III.3

Dans la pratique cependant, il n'est pas possible de mesurer la valeur du potentiel ζ *in situ*, et celui-ci est déterminé à partir de mesures macroscopiques des effets électrocinétiques, *via* des expressions résultants de modèles microscopiques dont la pertinence n'est pas assurée. Ainsi défini, le potentiel ζ n'est donc qu'un paramètre expérimental macroscopique, caractéristique de l'amplitude des effets électrocinétiques. Pourtant la description en terme de couche de Stern, que nous allons détailler dans la section suivante, est généralement considérée comme représentative de la réalité microscopique, et le potentiel ζ défini à partir des mesures expérimentales est ensuite utilisé pour caractériser les propriétés *électrostatiques* des interfaces.

1.2.3 Détermination expérimentale du potentiel Zêta

Nous détaillons à présent les modèles classiques utilisés pour déterminer le potentiel ζ à partir des mesures expérimentales. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux phénomènes de courant d'écoulement (pour lequel un forçage hydrodynamique produit un flux électrique) et d'électro-osmose (pour lequel un forçage électrique produit un flux hydrodynamique). Nous verrons qu'il est possible de relier ces deux phénomènes complémentaires dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles.

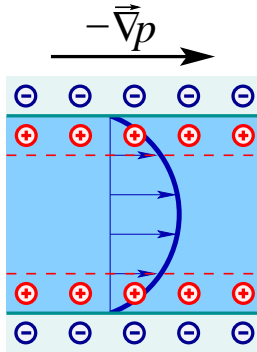


FIG. III.4 : Courant d'écoulement

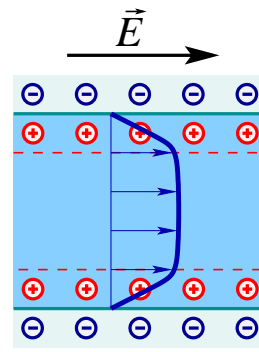


FIG. III.5 : Electro-osmose

a. Courant d'écoulement Lorsqu'une différence de pression est appliquée entre les bornes d'un canal, celle-ci induit un écoulement de Poiseuille; les ions de la DCE sont entraînés par le liquide et il apparaît alors un courant électrique, nommé courant d'écoulement. Nous allons présenter la description classique de ce phénomène. Pour cela, nous déterminerons dans un premier temps le mouvement du liquide, puis nous en déduirons dans un second temps le courant électrique associé.

Hydrodynamique Le mouvement du solvant, supposé incompressible, dans le canal est régi par l'équation de Navier-Stokes d'un fluide de viscosité η dans un champ gravitationnel \mathbf{g} :

$$\rho_f \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho_f (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \rho_f \mathbf{g} - \nabla p + \mathbf{f}_{\text{ext}} + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (\text{III.14})$$

où ρ_f est la densité (masse volumique) du solvant et \mathbf{v} sa vitesse.

Cette étude se limite au cadre pratique des systèmes microfluidiques, pour lesquels les effets de surface, et en particulier les effets électrocinétiques, influencent de manière notable les écoulements. Dans un canal micrométrique et pour des forçages typiques, il est généralement possible de négliger le terme gravitationnel $\rho_f \mathbf{g}$ par rapport aux termes de forçage (gradient de pression, force électrique). D'autre part, le nombre de Reynolds $Re = Uh/\nu$ (U et h sont respectivement la vitesse et la dimension caractéristique de l'écoulement, et $\nu = \eta/\rho_f$ est la viscosité cinématique du liquide) est généralement petit devant un : les écoulements sont alors laminaires, et le terme inertiel $\rho_f (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ est faible comparé aux autres (dans la géométrie considérée par la suite, ce terme sera en fait strictement nul). Enfin nous nous intéressons au régime permanent, pour lequel $\rho_f \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = 0$. Sous ces hypothèses, l'équation (III.14) se réduit à l'équation de Stokes :

$$-\eta \Delta \mathbf{v} = \mathbf{f}_{\text{ext}} - \nabla p. \quad (\text{III.15})$$

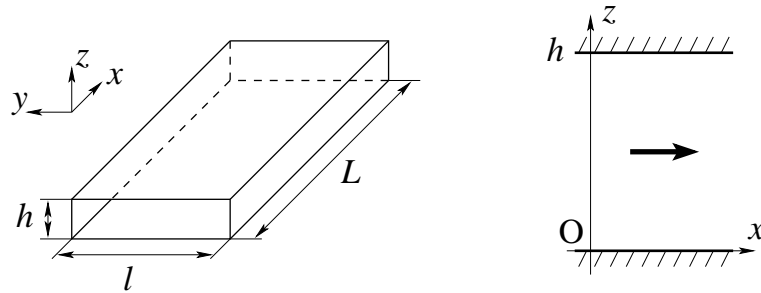


FIG. III.6 : (a). Schéma du canal modèle utilisé pour déterminer l'expression du potentiel ζ . Le liquide s'écoule dans la direction x . On suppose que h est très petit devant les autres dimensions du canal l et L , et que L est suffisamment grand pour que l'on puisse considérer l'écoulement comme établi. (b). Vue en tranche du canal; définition du système de coordonnées.

Nous allons résoudre cette équation dans le cas simple d'un canal rectangulaire de longueur L , de largeur l et de hauteur h , comme indiqué sur la figure III.6. La différence de pression est appliquée dans la direction x , donc pour un écoulement laminaire $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x$. Nous supposons que $h \ll l$, ce qui nous permet de négliger les effets de bord et de considérer le système comme invariant par translation selon y . Ainsi v_x et p ne dépendent pas de y . Enfin le fluide est supposé incompressible, et v_x ne dépend pas de x . Finalement $\mathbf{v} = v_x(z) \mathbf{e}_x$ et $p = p(x, z)$. Le seul forçage considéré est dû au gradient de pression : $\mathbf{f}_{\text{ext}} = 0$. En projetant l'équation de Stokes (III.15) sur x et z , on obtient :

$$\begin{cases} -\eta \frac{d^2 v_x}{dz^2} = -\frac{\partial p}{\partial x}, \\ 0 = -\frac{\partial p}{\partial z}, \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

De la deuxième équation on déduit que p ne dépend que de x , et de la première on déduit que $-\frac{dp}{dx}$ est une constante que nous notons : $-\nabla p = -\frac{dp}{dx} = \frac{\Delta p}{L}$. En intégrant la première équation avec une condition limite de non-glissement en $z = 0$ et $z = h$, on obtient le profil de vitesse :

$$v_x = \left(-\frac{z(h-z)}{2\eta} \right) (-\nabla p) \quad (\text{III.17})$$

Le débit volumique :

$$Q = l \int_0^h v_x dz \quad (\text{III.18})$$

s'exprime alors sous la forme

$$Q = -\frac{lh^3}{12\eta} (-\nabla p). \quad (\text{III.19})$$

Courant d'écoulement Après avoir détaillé les propriétés de l'écoulement, nous allons étudier comment celui-ci se couple à la DCE pour donner naissance à un courant électrique. Nous supposons pour cela que le liquide est un électrolyte et que les parois du canal sont chargées. D'après (III.17), la vitesse du liquide est portée par x et ne dépend que de z . Considérons à présent un élément de volume d'électrolyte situé à une distance z de la paroi inférieure, se déplaçant à la vitesse $v_x(z)$ à travers une section $dS = ldz$ du canal ; le courant électrique associé à ce déplacement est :

$$dI_e = \rho_e(z)v_x(z)ldz, \quad (\text{III.20})$$

où ρ_e est la densité de charge. On peut exprimer la densité de charge en fonction du potentiel électrique en utilisant l'équation de Poisson (III.1) : $\rho_e = -\varepsilon_d(d^2V/dz^2)$. Précisons à présent les conditions aux limites utilisées. Remarquons tout d'abord que dans les systèmes microfluidiques, on peut généralement considérer que les dimensions du canal ($h \gtrsim 10 \mu\text{m}$) sont très grandes devant la taille de la DCE ($\kappa^{-1} \ll h$), et *a fortiori* devant la taille de la couche immobile ($z_s \ll h$). Nous choisissons alors de définir la position des parois au niveau des plans de cisaillement. De cette manière, nous avons par définition $v_x(0) = v_x(h) = 0$ et $V(0) = V(h) = \zeta$. Au milieu du canal (et donc loin des parois), le potentiel est constant : $(dV/dz)(h/2) = 0$, fixé par convention à $V(h/2) = 0$.

En tenant compte du fait que le canal est symétrique par rapport au plan $z = h/2$, on intègre les contributions élémentaires au courant d'écoulement :

$$I_e = -2l\varepsilon_d \int_0^{h/2} \frac{d^2V}{dz^2} v_x dz. \quad (\text{III.21})$$

Pour évaluer cette intégrale, nous allons effectuer deux intégrations par parties :

$$I_e = -2l\varepsilon_d \left\{ \underbrace{\left[\frac{dV}{dz} v_x \right]_0^{h/2}}_{=0} - \int_0^{h/2} \frac{dV}{dz} \frac{dv_x}{dz} dz \right\} \quad (\text{III.22})$$

$$= -2l\varepsilon_d \left\{ \underbrace{- \left[V \frac{dv_x}{dz} \right]_0^{h/2}}_{=A} + \underbrace{\int_0^{h/2} V \frac{d^2v_x}{dz^2} dz}_{=A\mathcal{O}(\kappa^{-1}/h) \ll A} \right\} \quad (\text{III.23})$$

$$= -2l\varepsilon_d V(0) \left. \frac{dv_x}{dz} \right|_{z=0} = -2l\varepsilon_d \zeta \frac{h}{2\eta} (-\nabla p) \quad (\text{III.24})$$

Lors de la première intégration le terme de gauche est nul car $v_x(0) = 0$ et $(dV/dz)(h/2) = 0$. Lors de la deuxième intégration il est possible de négliger le terme de droite qui est de l'ordre de κ^{-1}/h par rapport au terme de gauche¹ (cette approximation revient à considérer que le profil de vitesse est linéaire au niveau de la DCE). Finalement on obtient une relation linéaire entre le forçage $(-\nabla p)$ et le courant d'écoulement induit :

$$\boxed{I_e = -\frac{\varepsilon_d \zeta}{\eta} \times \mathcal{A} \times (-\nabla p)}, \quad (\text{III.25})$$

où $\mathcal{A} = hl$ est l'aire de la section du canal (il est en fait possible de démontrer cette expression indépendamment de la forme du canal). Cette relation est très importante, car elle est utilisée pour *définir* le potentiel ζ à partir des mesures de courant d'écoulement.

b. Électro-osmose Dans le cas de l'électro-osmose, une différence de potentiel appliquée entre les bornes d'un canal induit une force de volume au niveau de la DCE, qui génère *in fine* un écoulement de type «bouchon» de l'ensemble du liquide. L'écoulement «bouchon» est particulièrement adapté au transport de particules dans les systèmes microfluidiques car celui-ci permet de limiter leur dispersion. De plus nous allons montrer que le débit électro-osmotique varie linéairement avec les dimensions du canal, ce qui rend l'utilisation de l'électro-osmose très attractive pour manipuler les liquides dans des canaux de taille réduite, en particulier par rapport à l'utilisation de gradients de pression, pour laquelle le débit varie comme la puissance quatrième des dimensions du canal. Nous présentons maintenant la description classique de ce phénomène.

Considérons un électrolyte au voisinage de la paroi du canal située en $z = 0$. La différence de potentiel appliquée donne lieu à un champ électrique transverse $E_x \mathbf{e}_x$. Lorsque le liquide présente une charge nette, il subit donc une force volumique $\mathbf{f}_{\text{ext}} = \rho_e E_x \mathbf{e}_x$, où ρ_e est la densité de charge. L'équation de Stokes (III.15) s'écrit alors (en l'absence de gradient de pression) :

$$-\eta \frac{d^2 v_x}{dz^2} = \rho_e E_x \quad (\text{III.26})$$

En substituant ρ_e grâce à l'équation de Poisson (III.1), on obtient :

$$\eta \frac{d^2 v_x}{dz^2} = \varepsilon_d E_x \frac{d^2 V}{dz^2} \quad (\text{III.27})$$

On intègre une première fois cette équation en supposant que dV/dz et dv_z/dz s'annulent loin de la paroi :

$$\eta \frac{dv_x}{dz} = \varepsilon_d E_x \frac{dV}{dz}, \quad (\text{III.28})$$

En intégrant une deuxième fois cette équation entre un plan loin de la paroi, au niveau duquel $V = 0$ et $v_x = \text{cste} = v_{\text{eo}}$, et le plan de cisaillement, au niveau duquel par définition $V = \zeta$ et $v_x = 0$, on obtient l'expression de la vitesse d'écoulement dans le

¹Si κh est de l'ordre de 1, il n'est pas possible de négliger ce terme : le profil de vitesse n'est pas linéaire à l'échelle de la DCE.

canal en fonction du champ électrique externe appliqué² :

$$\boxed{v_{\text{eo}} = -\frac{\varepsilon_{\text{d}}\zeta}{\eta}E_x.} \quad (\text{III.29})$$

De même que la relation (III.25) pour le courant d'écoulement, cette relation sert de *définition* pour le potentiel ζ du point de vue expérimental.

A partir de la vitesse électro-osmotique, il est intéressant de calculer l'expression du débit. L'épaisseur de la DCE étant négligeable devant les dimensions du canal, on suppose que la vitesse est constante égale à v_{eo} sur toute la section du canal. Le débit est alors simplement donné par $Q_{\text{eo}} = v_{\text{eo}} \times \mathcal{A}$, où \mathcal{A} est l'aire de la section du canal. Finalement :

$$Q_{\text{eo}} = -\frac{\varepsilon_{\text{d}}\zeta}{\eta} \times \mathcal{A} \times E_x. \quad (\text{III.30})$$

On remarque une grande similitude de cette expression avec l'expression (III.25) obtenue pour le courant d'écoulement. De manière plus formelle, on constate l'égalité du rapport des flux au forçage imposé :

$$\left. \frac{Q_{\text{eo}}}{(-\nabla V)} \right|_{(-\nabla p)=0} = \left. \frac{I_e}{(-\nabla p)} \right|_{(-\nabla V)=0} \quad (\text{III.31})$$

Ces relations, reconnues expérimentalement dès 1892 par Saxen [147], découlent en fait des relations de réciprocité d'Onsager [126, 127]. En effet les phénomènes électrocinétiques sont des effets du deuxième ordre, qui relie un forçage d'un type avec un flux d'un autre type (par exemple champ électrique et débit, gradient de pression et courant électrique). Ce type de phénomène peut être étudié dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Sous l'hypothèse que l'équilibre local est conservé, et dans le domaine linéaire (flux proportionnel au forçage), il est possible de montrer que les coefficients croisés, reliant forçage et flux de types différents, sont égaux. On remarque que ces relations ne dépendent donc pas des hypothèses effectuées pour dériver les relations (III.25) et (III.30) ; en particulier les relations d'Onsager doivent donc rester valides même si la taille de la DCE n'est pas négligeable devant les dimensions du canal.

1.3 Influence des propriétés de surface

L'épaisseur de la DCE, qui fixe l'extension de la zone au sein de laquelle se déroulent les phénomènes électrocinétiques, étant typiquement nanométrique en solution aqueuse, ces effets électrocinétiques sont de fait sensibles à la *nano-rhéologie* du système solvant+ions. On peut alors légitimement s'interroger sur la pertinence de l'approche continue qui sous-tend pourtant la description traditionnelle de ces phénomènes. Cette dernière repose en effet, à la fois sur le modèle « champ-moyen » de Poisson-Boltzmann pour décrire le nuage d'ions formant la DCE, et sur les lois de l'hydrodynamique macroscopique pour ce qui est de la dynamique du système solvant+ions.

Cette description habituelle des effets électrocinétiques reposant sur les lois de l'hydrodynamique macroscopique, il est important de noter qu'elle s'appuie donc, outre le

²On remarque que cette expression ne dépend pas de la forme du potentiel électrique, pour peu que celui-ci soit écranté loin de la paroi. En particulier il n'est pas nécessaire de se placer dans le cadre du régime linéaire pour l'obtenir.

caractère continu de la description, sur l'hypothèse *phénoménologique* d'une condition limite de non-glissement du liquide à la paroi. Or nous avons vu que ce point particulier, s'il s'est toujours montré d'une parfaite robustesse aux échelles macroscopiques, a vu sa pertinence largement remise en cause ces dernières années en ce qui concerne les échelles nano ou micrométriques.

L'objet du travail que nous allons présenter est d'étudier comment les effets électrocinétiques se trouvent affectés, et modifiés, par la présence de glissement hydrodynamique au niveau de la surface chargée. Cela revient ainsi à réexaminer dans ces conditions le lien existant entre les mesures électrocinétiques (un courant d'écoulement par exemple) et les propriétés électriques de la surface. Autrement dit quelle est la signification, en terme de caractérisation de surface, d'une mesure de potentiel ζ si l'hypothèse traditionnelle de non-glissement à la paroi cesse d'être vérifiée ?

Pour ce faire, nous présentons ici une étude *in situ* de la dynamique de la DCE pour différentes conditions de mouillage électrolyte/surface chargée, et donc plusieurs conditions aux limites hydrodynamiques, explorant ainsi l'effet du glissement sur le potentiel ζ associé aux effets électrocinétiques. Nous commencerons d'abord par préciser le système simulé (section 2), ainsi que les détails de la procédure de simulation. Nous discuterons ensuite dans un premier temps (section 3) les résultats des simulations à l'équilibre, de manière à bien caractériser les propriétés électrostatiques du système, avant d'en arriver, dans un second temps, aux résultats des simulations concernant la dynamique proprement dite (section 4). Un certain nombre de cas extrêmes seront d'autre part explorés afin de valider la robustesse des effets observés (section 5). Nous terminerons en discutant les conséquences expérimentales des mécanismes mis en évidence (section 6).

2 Approche numérique : dynamique moléculaire

2.1 Introduction

Au cours de ce travail de thèse, les phénomènes électrocinétiques ont été l'objet d'un certain nombre de travaux numériques, dont nous allons présenter une brève revue. Différentes approches ont été utilisées pour explorer les limites de la description classique.

Il existe tout d'abord un certain nombre d'études modélisant les effets électrocinétiques en solutions aqueuses, utilisant le modèle SPC/E [163, 113] pour décrire les molécules d'eau :

- en 2002, Freund [55] a réalisé des simulations de dynamique moléculaire d'écoulements électro-osmotiques dans un canal nanométrique. Le liquide utilisé est une solution aqueuse d'ions chlorure en concentration $c = 10^{-2}$ M. L'éventuelle variation de la permittivité de l'eau due à l'orientation des molécules au voisinage de la paroi n'affecte pas de manière significative la distribution des ions. Cette distribution n'est cependant pas parfaitement décrite par la théorie de Poisson-Boltzmann près des parois ; cet écart est interprété comme étant dû aux interactions spécifiques entre les ions et les atomes des parois. Enfin une couche de viscosité importante est observée au niveau des parois, sans qu'aucune molécule ne soit pour autant immobilisée. Il en résulte que la première couche d'ion ne participe pas à

l'écoulement, ce qui correspond à la couche immobile traditionnellement introduite dans la description des effets électrocinétiques ;

- Qiao et Aluru [142] ont réalisé en 2003 des simulations de dynamique moléculaire d'écoulements électro-osmotiques de solutions aqueuses d'ions chlorures *ou* d'ions sodium, dans des canaux d'épaisseur variant entre 0,95 nm (environ 3 couches moléculaires) et 10 nm. La distribution des ions est influencée par la prise en compte du caractère discret du solvant ; cette modification est prise en compte à l'aide d'une approche de Poisson-Boltzmann modifiée, dans laquelle une contribution empirique (obtenue à partir de la distribution d'ions mesurée dans un canal de taille très réduite) est ajoutée au potentiel chimique pour rendre compte de l'interaction des ions avec les molécules du solvant et des parois. L'hydrodynamique continue permet de rendre compte des écoulements dans les canaux de taille égale ou supérieure à 2,2 nm (environ 6 couches moléculaires) ; une augmentation de la viscosité du liquide est alors observée au niveau des parois. Dans une étude plus récente [143], les auteurs montrent que, dans des canaux de très faible épaisseur (3,49 nm) et en présence de sel (KCl), les écarts au modèle de Poisson-Boltzmann dûs aux interactions des ions avec les molécules d'eau peuvent conduire à un potentiel ζ de signe opposé au potentiel de surface.

D'autre part, Kim et Netz [86, 121] ont récemment réalisé des simulations hydrodynamiques fondée sur l'équation de Langevin pour étudier l'influence des frottements électriques et hydrodynamiques au niveau des interfaces chargées sur les effets électrocinétiques. Dans le cadre de ces simulations, le solvant n'est pas simulé de manière explicite, ce qui permet de traiter le cas de systèmes dilués (les interactions hydrodynamiques sont calculées en utilisant une condition limite de non-glissement à la paroi). Il est montré que, en présence de rugosité, les ions sont piégés dynamiquement au niveau des parois sous l'effet conjugué des frottements électrique et hydrodynamique ; le potentiel ζ résultant est inférieur au potentiel de surface, et comparable aux potentiels expérimentaux.

Le but de la présente étude consiste à dégager les effets génériques du glissement sur les phénomènes électrocinétiques. Il est donc important de simuler explicitement le solvant, mais celui-ci doit être parfaitement caractérisé du point de vue de l'hydrodynamique interfaciale. C'est le cas du fluide de Lennard-Jones dont les propriétés de glissement à la paroi ont été étudié par Jean-Louis Barrat et Lydéric Bocquet à l'aide de simulations de dynamique moléculaire [21, 11, 10]. Nous avons donc choisi d'utiliser un modèle simple de Lennard-Jones pour décrire le solvant ; en dépit de cette relative simplification, nous attendons que les mécanismes identifiés soient de portée générale en ce qui concerne l'intrication entre électrocinétique et glissement hydrodynamique.

2.2 Modèle et paramètres

Nous allons à présent décrire le détail du modèle numérique utilisé (figure III.7). Nous considérons un liquide confiné entre deux parois solides (perpendiculaires à l'axe Oz), toutes deux composées de 5 couches d'atomes —fixes— positionnés suivant la face 100 d'un réseau cubique face centrée. Les atomes de liquide et de solide interagissent *via* un potentiel de Lennard-Jones :

$$v_{ij}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - c_{ij} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{III.32})$$

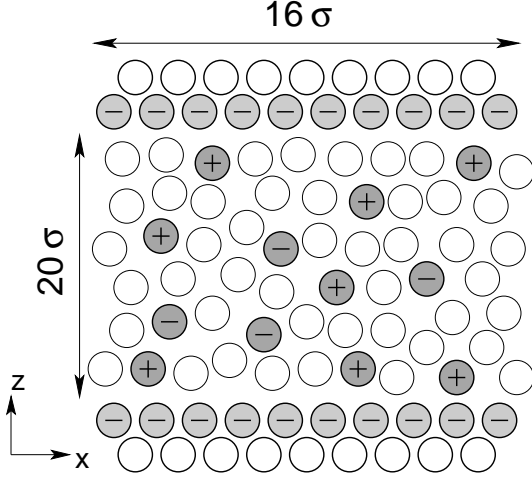


FIG. III.7 : Schéma du système simulé. La cellule de simulation s'étend aussi sur 16σ dans la direction Oy .

où l'énergie d'interaction ε et le diamètre atomique σ sont identiques pour tous les atomes. Le paramètre de « cohésion » c_{ij} nous permet alors de contrôler les propriétés de mouillage liquide/solide [11, 10] : pour une cohésion liquide-liquide c_{LL} donnée, une forte (respectivement faible) cohésion liquide-solide c_{LS} rend la surface plutôt mouillante (resp. non-mouillante). Dans la suite nous avons fixé $c_{LL} = 1,2$. Le cas « mouillant » (resp. non-mouillant) est ainsi obtenu pour $c_{LS} = 1$ (resp. $c_{LS} = 0,5$), ce qui correspond à un angle de contact mesuré $\theta \sim 80^\circ$ (resp. $\theta \sim 140^\circ$) pour une température $k_B T / \varepsilon = 1$ (voir [11, 10] pour une discussion plus développée du contrôle des propriétés de mouillage).

La charge de surface, quant à elle, est introduite de la manière suivante. Les N_w atomes de surface (c'est-à-dire appartenant à la première couche du substrat) de chaque paroi sont tous affectés d'une charge de valence $q_w = -Z/N_w$, de sorte que chaque paroi possède une charge $-Ze$. Le nombre approprié de contre-ions monovalents est alors créé en imposant une charge unitaire à une fraction des atomes de liquide : le solvant contient alors $2Z$ contre-ions de charge positive auxquels on ajoute pour terminer $N_+ + N_-$ ions de sel (l'électro-neutralité du système est garantie en imposant $N_+ = N_- = N_s$). Les atomes chargés interagissent avec tous les autres atomes (neutres ou chargés) *via* le potentiel de Lennard-Jones³, mais aussi avec tous les autres atomes chargés *via* un potentiel de Coulomb dans un milieu continu de permittivité diélectrique ε_d :

$$v_{\alpha\beta}(r) = k_B T q_\alpha q_\beta \frac{\ell_B}{r}, \quad (\text{III.33})$$

où q_α et q_β sont les valences des atomes en interaction. Dans les simulations présentées par la suite, la longueur de Bjerrum est fixée⁴ à $\ell_B = \sigma$.

Notre modèle numérique prend ainsi en compte la nature discrète du liquide et des charges, et nous permet de surcroît d'ajuster la mouillabilité de la surface : éléments dont aucun n'est pris en compte dans la description théorique classique des effets électrocinétiques. Notre approche possède néanmoins un point commun avec la description

³À noter que les paramètres d'interaction du potentiel Lennard-Jones sont identiques pour les atomes chargés et pour leurs homologues —liquide ou substrat— neutres. Ainsi que nous avons pu le vérifier (voir la section 5), cette simplification permet de séparer très clairement propriétés hydrodynamique et électrostatique sans affecter les comportements génériques observés.

⁴Ce choix est discuté dans la section 5. En particulier des simulations complémentaires pour d'autres valeurs de ℓ_B sont présentées, qui confirment le caractère générique des résultats obtenus.

classique : la permittivité du solvant est traitée à un niveau « milieu continu » effectif, caractérisé par sa permittivité ε_d .

2.3 Unités réduites de la simulation

À partir des grandeurs physiques ε , σ , m^* et k_B , il est possible de construire un système d'unités adapté aux interactions de Lennard-Jones. Pour présenter les résultats obtenus, nous utiliserons ce système d'unités, avec une distance caractéristique σ , une énergie caractéristique ε , et un temps $\tau = (m^* \sigma^2 / \varepsilon)^{1/2}$.

Le fluide réel le plus proche du modèle de Lennard-Jones est l'argon. Le passage des grandeurs adimensionnées (en unités Lennard-Jones) aux grandeurs physiques (en unités du système international) pourra donc se faire de manière indicative en utilisant les valeurs numériques correspondant à l'argon :

$$\frac{\varepsilon_{\text{Ar}}}{k_B} = 119,8 \text{ K} ; \quad \sigma_{\text{Ar}} = 0,34 \text{ nm} ; \quad m_{\text{Ar}}^* = 0,0394 \text{ kg/mol.} \quad (\text{III.34})$$

2.4 Détails des simulations

Pour réaliser les simulations, nous avons utilisé le code de dynamique moléculaire parallélisé LAMMPS 2001 utilisant le standard parallèle MPI [131]. Le code LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), écrit par S. Plimpton [138], est disponible à l'adresse <http://www.cs.sandia.gov/~sjplimp/lammps.html>.

Les systèmes simulés contiennent typiquement de l'ordre de 10^4 atomes. La densité du solvant est $\rho_f \sigma^3 \approx 1$. Dans les simulations présentées, la charge de surface est fixée⁵ à $0,2e/\sigma^2$ (pour $\ell_B = \sigma$ et les concentrations en sel utilisées, le potentiel de surface correspondant varie entre $\beta eV_0 \approx 1$ et $\beta eV_0 \approx 4$, ce qui nous a permis d'explorer le régime linéaire et le régime non-linéaire) et la concentration en sel $\rho_s = N_s/\mathcal{V}$ (\mathcal{V} est le volume de liquide) est variée entre $\rho_s \sigma^3 \approx 5 \times 10^{-3}$ et $\rho_s \sigma^3 \approx 0,16$, ce qui correspond approximativement à une force ionique allant de 10^{-2} M à 1 M. Les longueurs de Debye correspondantes varient de quelques ℓ_B à une fraction de ℓ_B . Nous appliquons des conditions limites périodiques en x et y , avec une périodicité de $L_x = L_y = 16 \sigma$. La distance entre les deux parois est de $L_z = 20,9 \sigma$. Les interactions électrostatiques sont calculées en utilisant les sommes d'Ewald, qui permettent de calculer les interactions à longue portée sans tronquer le potentiel. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT ; nous utilisons la méthode de Nosé-Hoover pour maintenir les atomes de liquide à une température $k_B T / \varepsilon = 1$. Les équations du mouvement sont intégrées numériquement par l'algorithme de Verlet. L'algorithme de Verlet, la méthode des sommes d'Ewald et le thermostat de Nosé-Hoover sont présentés de manière plus détaillée dans l'annexe A.

Le pas de temps utilisé pour l'intégration des équations du mouvement est choisi égal à 10^{-2} en unités Lennard-Jones. Grâce à l'observation des paramètres thermodynamiques instantanés, il est possible de diagnostiquer la fin du régime transitoire de thermalisation qui se produit après environ $4 \cdot 10^4$ itérations. Lorsque le régime permanent est atteint, les mesures sont effectuées sur typiquement $6 \cdot 10^4$ itérations. Le temps d'exécution correspondant à une simulation est alors de l'ordre de deux jours pour quatre processeurs (sur un cluster de processeurs Sparc III cadencés à 750 MHz).

⁵Des simulations complémentaires ont été réalisées afin d'étudier le rôle de la charge de surface ; les résultats sont présentés dans la section 5.

3 Équilibre

Bien que nous soyons essentiellement intéressés par les processus dynamiques, il convient, pour commencer, de bien caractériser les propriétés à l'équilibre de la DCE. Tout d'abord parce que la séparation des contributions électrique et hydrodynamique aux effets électrocinétiques requiert une bonne caractérisation de chacun de ces deux éléments. Ensuite parce que cela nous donne l'occasion d'éprouver la pertinence et la robustesse du modèle « champ-moyen » de Poisson-Boltzmann, traditionnellement utilisé pour décrire le nuage d'ions formant la DCE, face au modèle numérique prenant en compte le caractère discret du système solvant+charges.

3.1 Profils de densité de charge

Sur la figure III.8.a sont représentés des profils de densité d'ions typiques au voisinage de la surface chargée obtenus, à l'équilibre, dans nos simulations numériques.

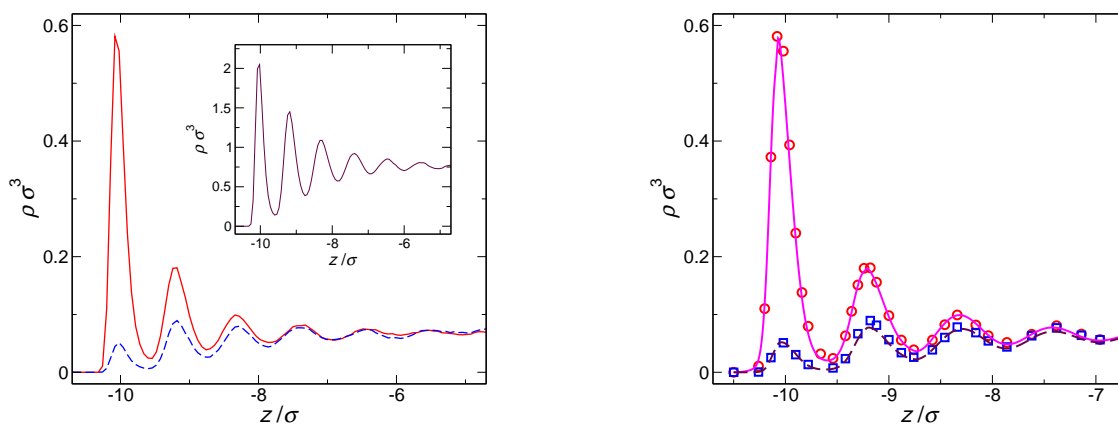


FIG. III.8 : Profils de densité d'ions près d'une surface, moyennés dans les directions x et y ($\rho_s \sigma^3 = 0,06$, cas mouillant). La position du mur, définie comme la position du centre des atomes de surface, est $z_w = -10,9$. (a). Profils mesurés pour les contre-ions (—) et les co-ions (---); encart : profil de densité du solvant. (b.) Symboles : profils mesurés pour les contre-ions (○) et les co-ions (□); traits : prédiction de la description de PB modifiée pour les contre-ions (—) et les co-ions (---).

On constate très nettement que si les ions s'organisent bien de manière à former une couche chargée au niveau de la paroi, celle-ci est fortement structurée, ce qui n'est évidemment pas prédit par le modèle continu de Poisson-Boltzmann (PB). Cependant, il s'avère que ce désaccord n'est pas le fait du traitement des interactions coulombiennes au niveau PB, mais résulte en réalité de la structuration du solvant environnant. Nous montrons dans ce qui suit qu'il est possible de prendre en compte cet effet du solvant au moyen d'une approche PB modifiée.

Dans cette nouvelle description, la distribution des ions est régie non seulement par le potentiel électrostatique dans lequel ils sont plongés (ce qui correspond à la description de PB), mais aussi par un potentiel effectif externe associé à la densité locale du solvant :

$$V_{\text{ext}} = -k_B T \ln[\rho_f(z)/\rho_f^\infty], \quad (\text{III.35})$$

où $\rho_f(z)$ est la densité locale de solvant et ρ_f^∞ sa valeur loin des parois. Le profil de densité d'équilibre des ions vérifie ainsi un équilibre de Boltzmann modifié :

$$\rho_\pm(z) \propto e^{\beta(\mp eV(z) - V_{\text{ext}}(z))} \propto \rho_f(z) e^{\mp \beta eV(z)}, \quad (\text{III.36})$$

où $\beta = 1/k_B T$ et $V(z)$ est le potentiel électrostatique. En insérant cette relation dans l'équation de Poisson (III.1), on obtient une équation de Poisson-Boltzmann modifiée pour le potentiel électrostatique :

$$\beta e \Delta V = \kappa^2 \frac{\rho_f(z)}{\rho_f^\infty} \sinh(\beta eV), \quad (\text{III.37})$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye.

Pour tester la validité de cette approche, nous avons mesuré les profils de densité de solvant $\rho_f(z)$, résolu l'équation de PB modifiée (III.37) pour le potentiel électrostatique $V(z)$ et déduit les profils de densité d'ions en utilisant la relation (III.36). Nous comparons sur la figure III.8.b les profils de densité d'ions mesurés et les résultats de ce calcul, qui montrent un excellent accord.

3.2 Potentiel électrostatique

Nous pouvons cependant aller plus loin en proposant une approximation pour le potentiel électrostatique : sur la figure III.9.a nous comparons le potentiel électrostatique exact, extrait des simulations par double intégration de la densité de charge $\rho_e(z) = e(\rho_+(z) - \rho_-(z))$, et le potentiel $V_{\text{PB}}(z)$ solution de l'équation de PB standard (III.4) sans effet de structure.

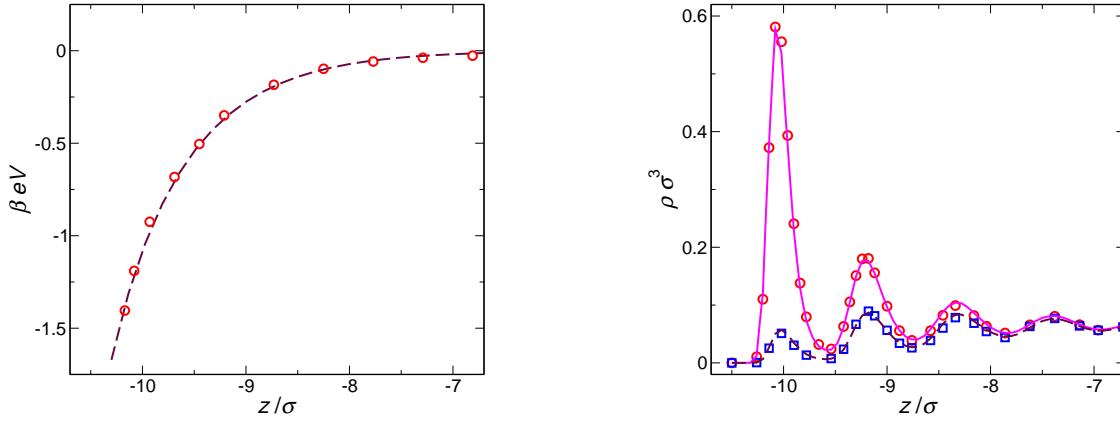


FIG. III.9 : (a.) Profil de potentiel électrostatique moyenné dans les directions x et y ($\rho_s \sigma^3 = 0,06$, cas mouillant). (○) : profil calculé à partir des profils de densité mesurés et de l'équation de Poisson; (—) : prédiction de PB (voir le texte pour plus de détails). (b.) Profils de densité d'ions. Symboles : profils mesurés pour les contre-ions (○) et les co-ions (□); traits : prédiction de la description de PB classique (III.38) pour les contre-ions (—) et les co-ions (—).

Malgré la forte structuration de la densité de charge au niveau de la paroi, on constate que ce potentiel de PB simple est une excellente approximation du potentiel électrostatique. Cette observation s'explique par le fait que le potentiel n'est sensible qu'à la

densité de charge doublement intégrée *via* l'équation de Poisson (III.1). L'effet de structure, important pour la densité, est ainsi complètement lissé au niveau du potentiel électrique par les deux opérations d'intégration successives.

En ce qui concerne les profils de densité d'ions, cela conduit alors à l'expression simplifiée :

$$\rho_{\pm}(z) \propto \rho_f(z) e^{\mp\beta e V_{PB}(z)}. \quad (\text{III.38})$$

Sur la figure III.9.b nous comparons les profils de densité d'ions extraits des simulations avec cette nouvelle expression. Nous obtenons à nouveau un excellent accord, ce qui valide l'approximation supplémentaire réalisée.

En conclusion, malgré la présence dans nos simulations de forts effets liés à la nature discrète du système solvant+ions, l'approche continue PB constitue une excellente description du potentiel électrique dans le liquide, ce qui nous permet de valider cet aspect du traitement classique des phénomènes électrocinétiques.

4 Dynamique

Nous abordons désormais l'étude des propriétés dynamiques de la DCE. Pour ce faire nous avons réalisé des expériences numériques de mesure de courant d'écoulement et d'écoulements électro-osmotiques.

4.1 Mesures de courant d'écoulement

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences numériques de mesure de courant d'écoulement : une force volumique uniforme f_0 —correspondant à un gradient de pression : $f_0 = (-\nabla p)$ —, appliquée dans un canal, y induit un écoulement de Poiseuille et l'on mesure le courant électrique I_e qui apparaît alors, suite au mouvement convectif des ions de la double couche. En pratique, nous avons appliqué une force par particule dans la direction Ox à toutes les particules de liquide, ions compris, et mesuré l'écoulement et le courant électrique résultants. Dans cette configuration, le système n'est plus thermostaté que dans la direction Oy pour ne pas perturber la dynamique du système (l'énergie thermique se redistribue spontanément sur les trois degrés de liberté des particules). Nous avons soigneusement vérifié dans nos simulations la dépendance linéaire du courant avec le forçage. Dans la suite, le forçage est fixé à $f_0 = 0,02$ en unités Lennard-Jones. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'influence de la mouillabilité des parois sur les propriétés hydrodynamiques du système, puis nous déterminerons le potentiel ζ à partir des mesures de courant d'écoulement, *en accord avec la procédure expérimentale*.

4.1.1 Cas mouillant

Intéressons nous en premier lieu aux profils de vitesse obtenus, c'est-à-dire aux propriétés hydrodynamiques du liquide, en commençant par le cas mouillant. Ce cas d'un substrat mouillant —obtenu pour $c_{FS} = 1$ — est représenté sur la figure III.10.a. On constate que le profil de vitesse est de forme parabolique, en accord avec les prédictions de l'hydrodynamique macroscopique, et ce jusqu'à l'échelle de la DCE. De plus la viscosité, déduite de la courbure du profil de vitesse, est la même qu'en milieu infini. Cependant, il faut remarquer que la condition limite hydrodynamique de non-glissement

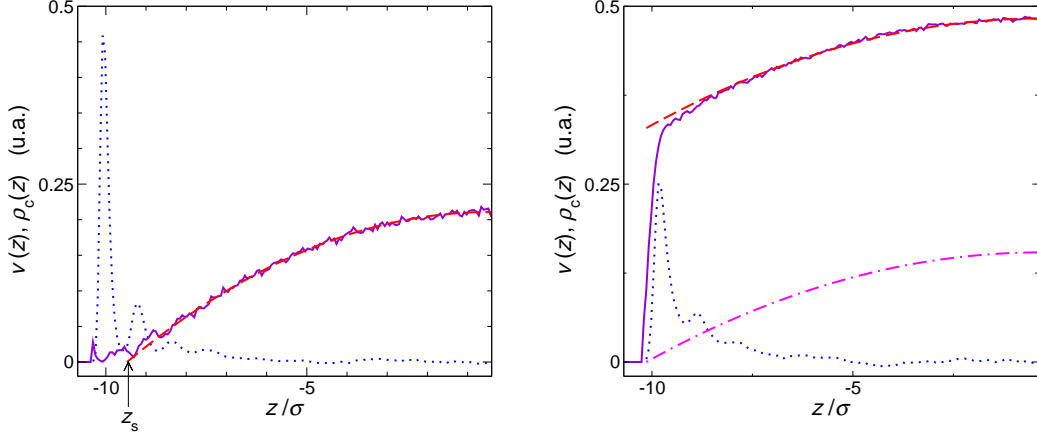


FIG. III.10 : (a). Écoulement de Poiseuille ($\rho_s \sigma^3 = 0,06$). (—) : profil de vitesse mesuré dans le cas mouillant. (---) : prédiction de l’hydrodynamique continue avec une condition de non-glisement appliquée en z_s (la position du mur, définie comme la position du centre des atomes de surface, est $z_w = -10,9$); (···) : profil de densité de charge $\rho_e(z) = e(\rho_+(z) - \rho_-(z))$, en unité arbitraire. (b). Cas non-mouillant. (—) : profil de vitesse mesuré; (---) : prédiction de l’hydrodynamique continue avec une longueur de glissement $b \approx 11 \sigma$; (- · -) : prédiction avec une condition limite de non-glisement; (···) : profil de densité de charge, en unité arbitraire.

s’applique non pas précisément à la surface solide —positionnée en $z_w = -10,9 \sigma$ — mais légèrement à l’intérieur du liquide, à une distance de l’ordre d’une couche moléculaire. Cette constatation est conforme à des travaux théoriques précédents sur des systèmes non-chargés [11, 10]. Ceci nous permet de définir, dans ce cas précis, la position z_s du « plan de cisaillement » traditionnellement introduit en électrocinétique et correspondant au plan d’application de la condition de non-glisement (voir la section 1.2.2). Dans les conditions présentées, z_s est pratiquement indépendant de la concentration en sel⁶.

Sur cette même figure III.10.a, nous avons superposé au profil de vitesse précédent, le profil de densité de charge $\rho_e(z) = e(\rho_+(z) - \rho_-(z))$. Nous constatons ainsi qu’une fraction importante de la charge portée par la DCE se trouve entre la surface solide z_w et le plan de cisaillement z_s . Cette couche immobile, environ constituée par la première couche d’ions, ne contribue donc pas au courant d’écoulement, et peut s’identifier avec la couche dite de Stern de la description électrocinétique classique⁷. De la sorte, il apparaît à l’analyse de nos simulations que dans le cas mouillant, nous retrouvons une situation parfaitement décrite par le traitement théorique traditionnel : le potentiel est, comme nous l’avons vu, bien décrit par PB, la dynamique du liquide parfaitement conforme à l’hydrodynamique continue, avec une condition de non-glisement s’appliquant, non pas exactement sur le substrat, mais au niveau de la couche de Stern d’ions immobiles.

⁶Nous étudierons plus en détail l’influence des différents paramètres électriques (longueur de Debye κ^{-1} , charge de surface Σ et longueur de Bjerrum ℓ_B) sur la condition limite hydrodynamique dans la section 5.

⁷Dans nos simulations cependant, l’agitation thermique n’est pas modifiée à l’intérieur de la couche immobile : il ne s’agit donc pas d’une couche « compacte » adsorbée mais bien d’une tranche de liquide qui n’est pas entraînée par l’écoulement

4.1.2 Cas non-mouillant

Le cas du substrat non-mouillant —obtenu pour $c_{FS} = 0,5$ —, représenté sur la figure III.10.b, présente en revanche un comportement très différent. L'écoulement est certes toujours compatible avec les prédictions de l'hydrodynamique continue, mais le liquide exhibe désormais une forte vitesse de glissement à la paroi. La longueur de glissement mesurée est $b \approx 11 \sigma$. Pour la charge de surface utilisée, elle est légèrement inférieure à la longueur de glissement obtenue sur un substrat non-charge, et ne dépend pas de manière mesurable de la concentration en sel de la solution⁶. En d'autres termes, dans le cas non-mouillant la position du plan de cisaillement est virtuellement à une dizaine de tailles moléculaires *à l'intérieur de la paroi*, et la couche de Stern a de fait complètement disparu. En comparaison de la description classique que représente le cas mouillant, les effets électrocinétiques vont se trouver ici grandement amplifiés pour deux raisons : d'une part, à forçage f_0 identique, la vitesse de convection des ions de la DCE —et donc le courant associé— est plus importante en présence de glissement, et d'autre part la remobilisation des ions précédemment dans la couche de Stern ajoute une contribution nouvelle à ce courant d'écoulement.

4.2 Potentiel Zêta

Les résultats de ces expériences sont résumés sur la figure III.11 où nous avons tracé le potentiel ζ , déduit des mesures de courant d'écoulement en utilisant la relation (III.25), en fonction du « facteur d'écrantage », défini comme la longueur de Bjerrum rapportée à la longueur de Debye (κl_B). Afin de pouvoir correctement identifier les contributions électriques et hydrodynamiques au potentiel ζ , celui-ci est normalisé, sur cette figure, par le potentiel de surface $V_0 = V_{PB}(z_w)$ obtenu à partir de l'expression de PB qui, rappelons le, correspond parfaitement au potentiel mesuré (voir fig. III.9.a et texte associé). Il ressort ainsi très nettement (fig. III.11) que les effets électrocinétiques sont fortement amplifiés dans le cas d'une interaction non-mouillante entre le liquide et le substrat : tandis que dans le cas mouillant, le potentiel ζ est bien inférieur au potentiel de surface V_0 , il peut excéder celui-ci de plus d'un ordre de grandeur dans le cas non-mouillant !

Plus précisément, dans le cas mouillant la description classique des phénomènes électrocinétiques est pertinente et le potentiel ζ coïncide avec la valeur du potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement : $\zeta = V(z_s)$. Sur la figure III.11 les points de simulations sont comparés avec l'estimation de PB de cette valeur, et montrent un bon accord. Dans le régime linéaire (c'est-à-dire lorsque $eV_0/k_B T \ll 1$), cette expression devient : $\zeta = V_0 \exp(-\kappa z_s)$. Bien qu'en pratique la position exacte du plan de cisaillement z_s soit inconnue, celle-ci correspond typiquement à une couche moléculaire, et $\kappa z_s \ll 1$: le potentiel ζ est alors effectivement un bon indicateur du potentiel de la surface, et reflète directement les propriétés électrostatiques du couple substrat/liquide+ions.

Au contraire, dans le cas non-mouillant, la couche de Stern a disparu et le potentiel ζ apparaît essentiellement dominée par les effets de glissement. On peut calculer ces effets en insérant la condition limite de glissement partiel dans le calcul standard des phénomènes électrocinétiques (ce calcul est réalisé dans l'annexe B). Dans la limite linéaire des faibles potentiels de surface ($eV_0/k_B T \ll 1$), on aboutit à la relation centrale de cette étude :

$$\boxed{\zeta = V_0(1 + \kappa b)}. \quad (\text{III.39})$$

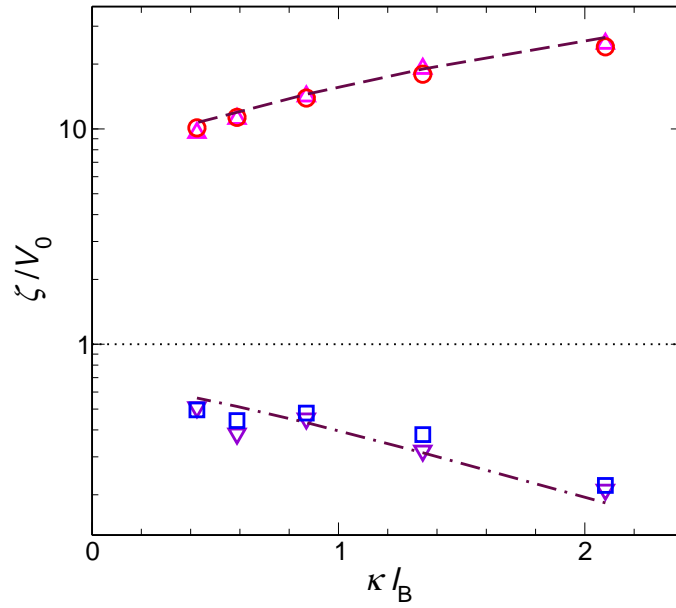


FIG. III.11 : Potentiel ζ mesuré en fonction du « facteur d'écrantage » κl_B , sur les simulations de courant d'écoulement (cas mouillant : \square ; cas non-mouillant : \circ) et sur les simulations d'électro-osmose (cas mouillant : ∇ ; cas non-mouillant : \triangle). Le potentiel ζ est normalisé par le potentiel de surface déduit de l'expression de PB (voir discussion de la statique). Pour le cas mouillant (en bas), la courbe correspond à la valeur du potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement z_s , très peu affecté par la salinité ; pour le cas non-mouillant (en haut), la courbe correspond à la prédiction théorique en présence de glissement $(1 + \kappa_{\text{eff}} b)$ où κ_{eff} est la longueur de Debye effective (voir texte associé) et b , mesuré indépendamment, ne varie quasiment pas avec la salinité ($b = 11 \sigma$).

Pour des potentiels de surface plus importants, cette expression peut être généralisée sous la forme :

$$\zeta = V_0(1 + \kappa_{\text{eff}} b), \quad (\text{III.40})$$

où la longueur de Debye effective κ_{eff}^{-1} est définie par $\kappa_{\text{eff}} = -\partial_z V(z=z_w)/V_0$, et tend vers κ^{-1} dans la limite linéaire. Cette expression (III.40) est comparée avec les résultats des simulations sur la figure III.11, montrant aussi un très bon accord.

4.3 Écoulements électro-osmotiques

Nos expériences numériques de courant d'écoulement ont ainsi montré que les mesures électrocinétiques ne permettaient pas, en général, d'accéder aux seules propriétés électrostatiques du système : en présence de glissement, le potentiel ζ est très supérieur au potentiel de surface réel. En pratique, cela signifie aussi que les effets électrocinétiques utilisés pour mouvoir les liquides dans les systèmes microfluidiques pourraient être très amplifiés par le glissement. Afin d'illustrer cette perspective intéressante, nous avons réalisé des expériences d'électro-osmose sur ce même modèle numérique : un champ électrique uniforme E_x appliqué dans un canal exerce une force de volume au niveau de la DCE qui génère *in fine* un écoulement de type « bouchon » de l'ensemble du liquide. Dans notre expérience numérique, nous avons appliqué une force électrique $f_x = qeE_x$ à tous les ions (qe est la charge de l'ion) et mesuré la vitesse résultante au milieu du canal. Nous utilisons alors la relation (III.29) pour calculer le potentiel ζ correspondant.

La force électrique n'étant appliquée qu'à une faible fraction des atomes de liquide, nous avons dû imposer un champ relativement important pour obtenir un écoulement permettant d'effectuer des mesures suffisamment précises. Après avoir vérifié la linéarité de la réponse pour les forçages considérés, nous avons réalisé les simulations présentées pour une valeur du champ électrique $E_x = 1,0$ en unités Lennard-Jones.

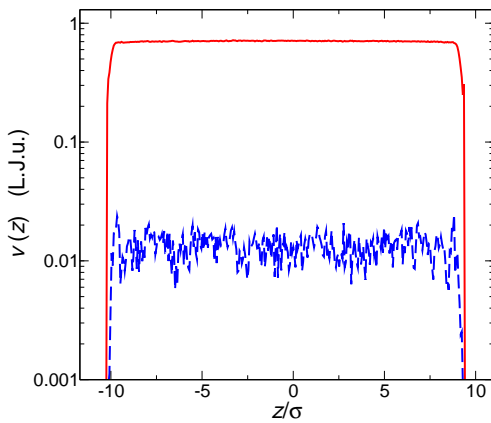


FIG. III.12 : Profils de vitesse mesurés lors d'une expérience numérique d'électro-osmose ($\rho_s \sigma^3 = 0,06$; $\kappa \ell_B = 1,3$). (—) : cas mouillant ; (—) : cas non-mouillant. On observe du bruit thermique dans le cas mouillant car la vitesse est très faible. Les positions des parois sont $z_w = -10,9$ et $z_w = 10,0$.

Nous avons représenté sur la figure III.12 des profils de vitesse typiques. On reconnaît le profil « bouchon » caractéristique des écoulements électro-osmotiques. On constate par ailleurs que la vitesse d'écoulement est amplifiée de près de deux ordres de grandeur dans le cas non-mouillant, pour un même champ électrique appliqué et une charge de surface identique. Les potentiels ζ mesurés sur ces simulations sont en parfait accord qualitatif et quantitatif avec ceux issus des simulations de courant d'écoulement (figure III.11).

Afin de valider les mesures effectuées, nous avons souhaité vérifier les relations de réciprocité d'Onsager. Pour cela, nous avons comparé le rapport du courant d'écoulement

au forçage mécanique I_e/f_0 et le rapport du débit électro-osmotique au forçage électrique Q_{eo}/E_x . L'accord est excellent pour le cas non-mouillant (écart $< 1\%$), et reste relativement bon pour le cas mouillant (écart $< 10\%$). Les mesures relativement bruitées des faibles débits électro-osmotiques obtenus dans le cas mouillant sont probablement à l'origine des écarts plus importants observés.

On note cependant que, dans le cadre des simulations effectuées, l'épaisseur de la double couche n'est pas négligeable devant la hauteur du canal, et il n'est donc pas strictement équivalent de déterminer le potentiel ζ à partir du débit ou de la vitesse d'écoulement électro-osmotique; de même, la courbure du profil de vitesse n'est pas tout à fait négligeable à l'échelle de la double couche dans le cadre des mesures de courant d'écoulement. Ainsi, pour vérifier les relations d'Onsager, nous avons directement comparé les flux (débit et courant électrique), tandis que le potentiel ζ a été déterminé à partir de la vitesse électro-osmotique, et que l'effet de courbure du profil de vitesse a été corrigé pour les mesures de courant d'écoulement. Toutefois ces différentes définitions impliquent des écarts très faibles, qui ne remettent pas en cause les conclusions obtenues.

5 Robustesse des effets

Dans le cadre de cette étude, nous avons montré que les propriétés de mouillage pouvaient influencer les effets électrocinétiques, *via* une modification de la condition limite hydrodynamique. Pour cela, nous avons utilisé un modèle simple (présenté en 2.2 et 2.4) et un jeu de paramètres électriques réduit. Nous pensons cependant que la simplicité même de ce modèle nous a permis d'identifier des mécanismes de portée très générale. Dans cette section, nous présentons les différents tests effectués qui supportent cette affirmation et attestent de la robustesse des effets.

5.1 Influence des propriétés de mouillage des ions

Pour cette étude de l'influence des propriétés de mouillage sur la dynamique de la DCE, nous avons utilisé un système très simple pour lequel les paramètres d'interaction du potentiel de Lennard-Jones — et donc les propriétés de mouillage — étaient identiques pour tous les atomes de liquide, ions et atomes de solvant.

Ce choix nous a en effet permis de séparer les propriétés électrostatiques à l'interface des propriétés dynamiques de glissement; pour cela, il était important que les ions interagissent avec la paroi de la même manière que les atomes de solvant, afin que les propriétés de frottement à l'interface ne soient pas modifiées. De plus, nous n'avons pas connaissance d'observation expérimentale d'une modification des propriétés de glissement par la présence de sel dans le liquide; ceci suggère l'absence de comportement spécifique des ions à la paroi, ou en d'autres termes que les interactions ions-paroi et solvant-paroi ne sont pas trop dissymétriques.

Néanmoins, afin de confirmer l'image selon laquelle le potentiel ζ résulte du couplage entre les propriétés électrostatiques du nuage d'ions et les propriétés dynamiques du liquide (glissement), nous avons réalisé des simulations complémentaires en faisant varier indépendamment les paramètres de cohésion solvant-paroi c_{FS} et ions-paroi c_{IS} pour des valeurs comprises entre 0,5 et 1, et ce pour différentes concentrations en sel.

Nous allons à présent détailler les résultats obtenus pour les propriétés statiques et dynamiques de ces systèmes.

5.1.1 Équilibre

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les propriétés à l'équilibre (profils de densité d'ions et potentiel électrostatique) de ces systèmes. Pour des situations faiblement dissymétriques ($\delta c_{IS} \lesssim 0,2$), l'approche de PB modifiée (section 3) est toujours valide : le potentiel $V_{PB}(z)$, solution de l'équation de Poisson-Boltzmann standard (sans effet de structure), décrit encore de manière très satisfaisante le potentiel électrostatique exact, extrait des simulations par double intégration de la densité de charge $\rho_e(z) = e(\rho_+(z) - \rho_-(z))$ (figure III.13.a).

Cependant, dans les situations extrêmes pour lesquelles les interactions sont très dissymétriques —typiquement lorsque le solvant est « non-mouillant » ($c_{FS} = 0,5$) et les ions « mouillants » ($c_{IS} = 1$)—, nous observons des interactions spécifiques entre les ions et les parois, dont l'approche de PB ne peut pas rendre compte (figure III.13.b). En l'état, l'approche de PB modifiée proposée dans la section 3 se montre aussi inadaptée. Pour décrire cette situation de mouillage préférentiel, il faudrait en effet prendre en compte l'adsorption spécifique des ions sur la surface, ce qui ne semble pas évident *a priori*.

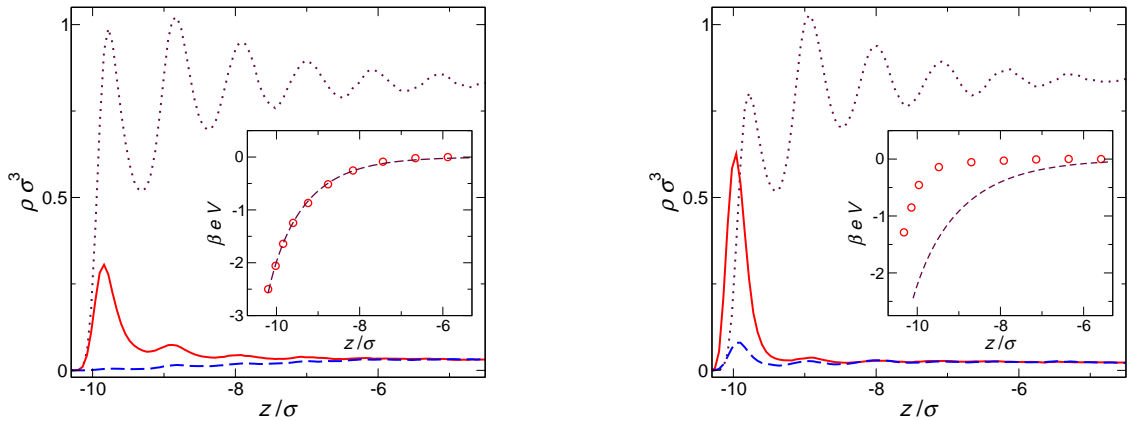


FIG. III.13 : Profils de densité près d'une surface dans le cas d'une interaction non-mouillante pour le solvant ($c_{FS} = 0,5$). (a). faible dissymétrie des propriétés de mouillage ($c_{IS} = 0,6$); (b). forte dissymétrie ($c_{IS} = 1,0$). (—) : contre-ions; (—) : co-ions; (···) : atomes de solvant. Encart : Profil de potentiel électrostatique. (○) : profil calculé à partir des profils de densité mesurés et de l'équation de Poisson; (—) : prédiction de PB (voir le texte pour plus de détails).

En conclusion, l'approche de Poisson-Boltzmann se montre pertinente pour décrire le potentiel électrique dans une gamme de paramètres modérément dissymétriques, *a priori* représentative de la réalité expérimentale. Néanmoins cette approche seule échoue à décrire les situations de fortes interactions spécifiques des ions avec le solide.

5.1.2 Dynamique

Du point de vue de la dynamique cependant, toutes les situations envisagées valident l'image proposée. Sur la figure III.14, nous avons comparé les potentiels ζ , déduits d'ex-

périences numériques de courant d'écoulement, avec l'expression théorique (III.40). Pour les situations faiblement dissymétriques, nous avons utilisé les valeurs du potentiel de PB théorique pour calculer le potentiel ζ théorique, tandis que pour les situations très dissymétriques, nous avons utilisé les valeurs du potentiel électrostatique « exact », extrait des simulations. On constate que la prédiction théorique prenant en compte le glissement est en parfait accord avec les résultats numériques.

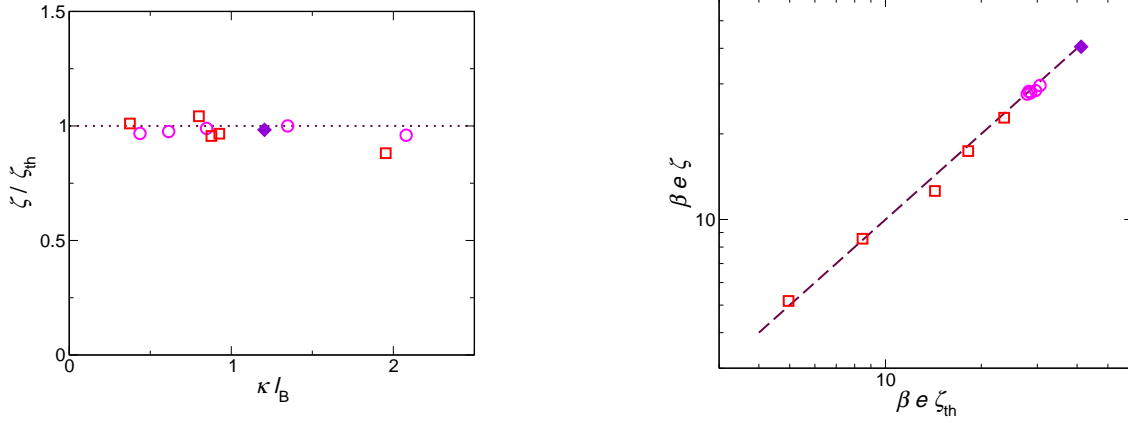


FIG. III.14 : (a.) Évolution du potentiel ζ mesuré avec le « facteur d'écrantage » $\kappa \ell_B$ dans le cas d'une interaction non-mouillante pour le solvant ($c_{FS} = 0,5$). Le potentiel ζ est normalisé par la prédiction théorique prenant en compte le glissement du liquide à la paroi (III.40) (voir le texte pour plus de détails). Les **ronds** correspondent aux simulations précédentes pour lesquelles ions et atomes de liquide sont non-mouillants ($c_{FS} = c_{IS} = 0,5$) et pour différentes concentrations en sel ($\rho_s \sigma^3 \in [5.10^{-3}; 0,16]$). Les **carrés** correspondent aux simulations complémentaires, pour différentes propriétés de mouillage des ions ($c_{IS} \in [0,6; 1,0]$) et différentes concentrations en sel ($\rho_s \sigma^3 \in [4.10^{-3}; 0,14]$). Le **diamant** correspond à une simulation complémentaire avec $\ell_B = 2\sigma$ (ions et solvant non-mouillants, $\rho_s = 0,03$). Les **pointillés** représentent $\zeta / \zeta_{th} = 1$. (b.) Comparaison du potentiel ζ mesuré et de la prédiction théorique (III.40). Les **tirets** représentent $\zeta = \zeta_{th}$.

5.2 Influence des paramètres électriques

Dans le cadre de l'étude principale, nous n'avons exploré qu'une gamme relativement restreinte de paramètres électriques.

Tout d'abord, pour étudier l'influence de la dynamique du solvant aux interfaces sur les effets électrocinétiques, nous avons choisi de prendre en compte explicitement le solvant dans le cadre de simulations de dynamique moléculaire. Toutefois, cette approche nous a contraint d'utiliser des systèmes relativement concentrés en atomes chargés pour obtenir une statistique satisfaisante. Plus précisément, afin d'éviter le recouvrement des DCE développées en vis-à-vis des deux parois, il ne nous a pas été possible d'explorer des concentrations en sel inférieures à $\rho_s \sim 10^{-2}$ M. Pour palier à cette lacune, nous avons réalisé des simulations complémentaires en l'absence d'électrolyte. L'étude des propriétés électrostatiques spécifiques de ces systèmes a été reportée dans l'annexe C.

Pour réaliser les simulations présentées dans la partie principale, nous avons d'autre part fixé un certain nombre de paramètres, en particulier la charge de surface ($\Sigma = 0,2e/\sigma^2$) et la permittivité du milieu ($\ell_B = \sigma$) :

- la charge de surface considérée correspondait à une charge expérimentale tout à fait réaliste, voire même assez importante. Dans ces conditions, nous n’avons pourtant pas observé d’effet notable de la charge sur la condition limite hydrodynamique. On s’attend néanmoins à ce que la présence de charge modifie les frottements à l’interface, et *a fortiori* les propriétés de glissement ; cette influence devrait donc se manifester pour des charges encore plus grandes. Pour caractériser ces effets et étudier comment ceux-ci peuvent affecter la description proposée dans la partie principale, nous avons réalisé des simulations complémentaires pour lesquelles la charge de surface est variée sur près d’un ordre de grandeur ;
- nous avons par ailleurs choisi la longueur de Bjerrum de manière à ce que dans notre système, la taille moléculaire soit comparable à la portée des interactions électrostatiques. On note cependant que, en négligeant le phénomène d’hydratation des ions qui leur confère une taille plus importante, la longueur de Bjerrum dans l’eau est de l’ordre de deux fois la taille moléculaire. Afin de déterminer dans quelle mesure les conclusions présentées dans la partie principale dépendent du choix de la longueur de Bjerrum, nous avons fait varier cette dernière dans le cadre des simulations sans électrolyte, et nous avons réalisé des simulations complémentaires avec $\ell_B = 2\sigma$.

Lors de l’utilisation de charges importantes ou de grandes longueurs de Bjerrum, il faut s’assurer que les corrélations entre ions restent bien négligeables. Nous rappelons que les corrélations deviennent importantes lorsque le paramètre de couplage $\Gamma = \ell_B/d_{ii}$ (d_{ii} est la distance typique entre ions) est supérieur à 2 [104]. À longueur de Bjerrum fixée égale à σ , on note que la distance entre ions est limitée par la répulsion à courte distance de l’interaction de Lennard-Jones : $d_{ii} > \sigma$ et $\Gamma < 1$; le régime de fort couplage n’est donc jamais atteint. D’autre part lorsque la charge est fixée égale à $0,2e/\sigma^2$, la distance entre ions est donnée par : $d_{ii} = \Sigma^{-1/2} = 2,2$. Les corrélations entre ions peuvent donc être négligées tant que $\ell_B < 4,4$.

Nous allons dans un premier temps étudier comment la condition limite hydrodynamique est affectée par la modification des paramètres électriques (section 5.2.1). Nous vérifierons ensuite que les mécanismes proposés dans le cadre de l’étude principale ne sont pas remis en cause par ces effets (section 5.2.2).

5.2.1 Modification de la condition limite hydrodynamique

Dans cette section nous étudions l’influence des paramètres électriques sur les propriétés hydrodynamiques du système. Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons développer un modèle simple destiné à rendre compte de l’influence de ces paramètres sur le frottement aux parois, puis nous préciserons comment la condition limite est mesurée à partir des résultats des simulations.

a. Modélisation du frottement électrique Pour déterminer l’influence des différents paramètres du système sur les propriétés de glissement, nous nous basons sur une expression de Green-Kubo pour le coefficient de friction interfacial [21] :

$$\lambda = \frac{\eta}{b} = \frac{1}{\mathcal{A} k_B T} \int_0^\infty \langle F_x(t) F_x(0) \rangle dt, \quad (\text{III.41})$$

où $\mathcal{A} = L_x L_y$ est l'aire de la surface solide considérée, et F_x la composante selon Ox de la force totale exercée par la paroi sur le liquide à l'équilibre.

Sauf pour quelques cas très simples, il est très difficile d'évaluer directement cette expression. Nous nous contenterons ici d'en extraire des lois d'échelles pour la longueur de glissement b . Tout d'abord, nous évaluons un ordre de grandeur pour l'intégrale d'auto-corrélation temporelle :

$$\int_0^\infty \langle F_x(t) F_x(0) \rangle dt = \frac{F_x^2 \ell_r^2}{D}, \quad (\text{III.42})$$

où $F_x = \sqrt{\langle F_x^2(t) \rangle}$ est la valeur r.m.s. de la force, D le coefficient d'auto-diffusion des molécules de liquide, et ℓ_r la période caractéristique de la rugosité de la surface solide. Nous supposons ensuite qu'il est possible de séparer les contributions respectives des interactions de Lennard-Jones et des interactions électriques à la force totale : $F_x = F_{\text{LJ}} + F_{\text{ES}}$. Il est alors possible de réécrire l'équation (III.41) sous la forme :

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{\eta \mathcal{A} k_B T} \frac{(F_{\text{LJ}} + F_{\text{ES}})^2 \ell_r^2}{D} = \frac{1}{\eta \mathcal{A} k_B T} \frac{\ell_r^2}{D} (F_{\text{LJ}}^2 + F_{\text{LJ}} F_{\text{ES}} + F_{\text{ES}}^2), \quad (\text{III.43})$$

Dans les différentes expériences numériques réalisées, nous avons constaté que les propriétés de glissement étaient faiblement affectées par la présence de charges ; nous supposons donc que la contribution électrique au frottement est faible par rapport à celle des interactions de Lennard-Jones. Nous pouvons donc négliger le terme purement électrique et finalement :

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_{\text{LJ}}} + \frac{1}{b'}, \quad (\text{III.44})$$

avec

$$\frac{1}{b'} = \frac{1}{\eta \mathcal{A} k_B T} \frac{\ell_r^2}{D} F_{\text{LJ}} F_{\text{ES}}. \quad (\text{III.45})$$

On évalue enfin un ordre de grandeur pour la contribution des interactions électriques à la force :

$$\frac{1}{b'} \sim F_{\text{ES}} \sim Q \times E, \quad (\text{III.46})$$

où Q est la charge totale des ions subissant la force électrique, et E la valeur du champ électrique à l'interface. La charge des ions doit compenser la charge de la surface considérée, donc $Q = \Sigma \mathcal{A}$. D'autre part, la force de frottement doit varier comme le champ électrique à l'interface, donné par l'équation (III.11) : $E = \Sigma / \varepsilon_d \sim \Sigma \ell_B$. Finalement nous trouvons que la contribution b' au glissement doit varier comme :

$$\boxed{b' \sim \Sigma^{-2} \ell_B^{-1}}, \quad (\text{III.47})$$

et ne dépend pas de la longueur de Debye.

b. Méthode de mesure de la condition limite hydrodynamique Dans les situations mouillantes, z_s est défini comme la distance entre le plan de cisaillement —là où l'ajustement parabolique du profil de vitesse vient s'annuler— et la paroi. La position de la paroi est déterminée de manière à ce que $z_s = 1$ corresponde exactement à une couche d'ions immobile. Celle-ci est pour cela fixée à égale distance du plan des centres

de la première couche d'atomes de solide et du plan des centres de la première couche d'atomes de liquide⁸.

Dans les situations non-mouillantes, la longueur de glissement b est définie comme la distance à la paroi pour laquelle l'extrapolation linéaire de l'ajustement parabolique du profil de vitesse vient s'annuler. Pour déterminer rigoureusement la position z_w à laquelle s'applique la condition de glissement partiel, il faudrait réaliser aussi un écoulement de Couette dans la cellule de simulation [21]. Néanmoins pour les longueurs de glissement mesurées, de l'ordre de 10σ , un léger décalage de la position de la paroi z_w modifie très peu les résultats. Nous avons donc choisi de fixer cette dernière de la même manière que pour le cas mouillant, soit à mi-distance entre la première couche d'atomes de solide et la première couche d'atomes de liquide.

Pour tester le modèle de frottement proposé auparavant, nous avons dû extraire la contribution b' au glissement. Pour cela, nous avons mesuré la contribution b_{LJ} des interactions de Lennard-Jones dans le cadre de simulations complémentaires, réalisées sur des systèmes identiques mais non-chargés.

c. Influence de la charge de surface Pour étudier l'influence de la charge de surface, nous avons utilisé des paramètres essentiellement identiques à ceux présentés dans la section 2. En particulier la longueur de Bjerrum est fixée à $\ell_B = \sigma$, et la concentration en sel est de $\rho_s \sigma^3 = 0,06$. Les charges de surface testées couvrent un domaine allant de $0,1$ à $0,8e/\sigma^2$.

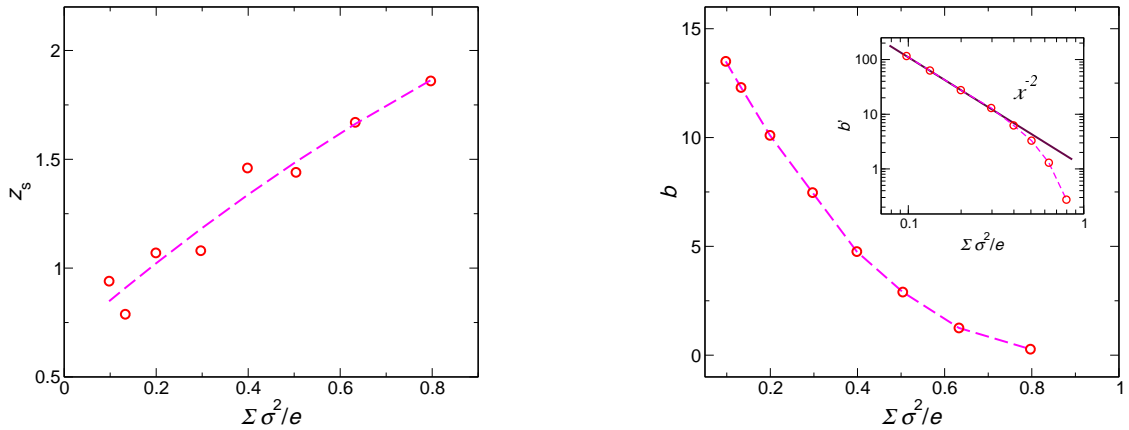


FIG. III.15 : (a). Évolution de l'épaisseur de la couche immobile z_s avec la charge de surface (cas mouillant, $\rho_s = 0,06$, $\ell_B = \sigma$). Les tirets sont un guide pour les yeux. (b). Évolution de la longueur de glissement b avec la charge de surface (cas non-mouillant, $\rho_s = 0,06$, $\ell_B = \sigma$). Les tirets sont un guide pour les yeux. Encart : Évolution de la correction au premier ordre b' due au terme de frottement électrique.

Sur la figure III.15, nous avons représenté l'évolution de z_s et b avec la charge de surface. Dans les situations mouillantes, on observe une augmentation de l'épaisseur de la couche immobile avec la charge de surface, celle-ci atteignant quasiment deux couches d'ions pour les très grandes charges (il faut cependant remarquer que les charges extrêmes considérées ne sont pas réalistes d'un point de vue expérimental). D'autre part

⁸On note que le « contact » des deux parois correspond effectivement à la coïncidence des positions des parois dans le cadre de cette définition.

l'évolution de la longueur de glissement avec la charge est très correctement décrite par le modèle simple présenté auparavant. Pour les très grandes charges de surface, on note toutefois un écart, probablement dû au fait que la contribution purement électrique au frottement n'est plus négligeable.

Nous avons aussi étudié l'influence de la répartition de la charge sur la surface. Pour cela, trois situations ont été distinguées :

- la charge de surface est distribuée uniformément sur les atomes de surface des parois (situation considérée pour les autres études) ;
- la charge est répartie en charges élémentaires distribuées sur une fraction des atomes ; ces atomes sont répartis de manière ordonnée (réseau) ou désordonnée.

Aucun effet notable de la distribution de la charge de surface n'a été mesuré. Il semble donc que la charge a pour effet d'augmenter les frottements *via* une augmentation de la contrainte normale, mais qu'elle ne modifie pas la rugosité effective de la paroi.

d. Influence de la longueur de Bjerrum Nous avons étudié l'influence de la longueur de Bjerrum dans le cadre des simulations en l'absence d'électrolyte (figure III.16). L'augmentation de l'épaisseur de la couche immobile avec la longueur de Bjerrum est relativement faible (inférieure à 20 % lorsque ℓ_B double). Des simulations réalisées en présence d'électrolyte ($\rho_s \sigma^3 = 0,03$) fournissent des résultats cohérents : $z_s = 1,18\sigma$ pour $\ell_B = 2\sigma$, contre $z_s = 1,02\sigma$ pour $\ell_B = \sigma$. On constate par ailleurs que, de même que pour la charge de surface, l'influence de la longueur de Bjerrum sur le glissement est bien décrite par le modèle simple présenté auparavant.

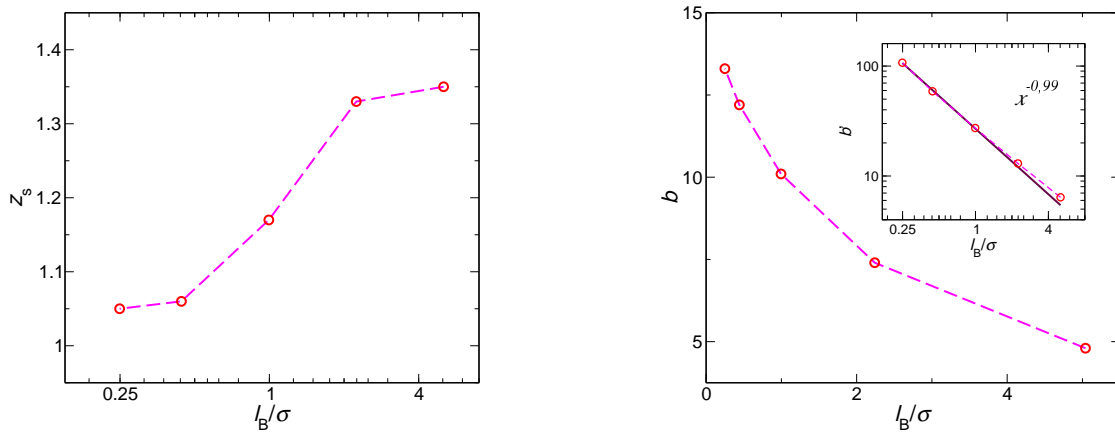


FIG. III.16 : (a). Évolution de l'épaisseur de la couche immobile z_s avec la longueur de Bjerrum (cas mouillant, pas de sel, $\Sigma = 0,2e/\sigma^2$). Les tirets sont un guide pour les yeux. (b). Évolution de la longueur de glissement b avec la longueur de Bjerrum (cas non-mouillant, pas de sel, $\Sigma = 0,2e/\sigma^2$). Les tirets sont un guide pour les yeux. Encart : Évolution de la correction au premier ordre b' due au terme de frottement électrique.

5.2.2 Conséquences sur les effets électrocinétiques

Enfin nous avons souhaité confirmer la robustesse de la description proposée, selon laquelle le potentiel ζ trouvait son origine dans le couplage entre les propriétés électrostatiques du nuage d'ions et les propriétés hydrodynamiques du solvant. Pour cela, nous avons comparé les mesures de courant d'écoulement extraites des simulations réalisées

pour différentes charges de surface avec les expressions théoriques prenant en compte la condition limite à la paroi. Un très bon accord est observé (figure III.17.a).

Les simulations réalisées pour $\ell_B = 2\sigma$ s'accordent de même avec l'expression théorique proposée (figure III.14). Dans le cadre des simulations effectuées en l'absence de sel, le potentiel électrique n'est pas écranté (voir l'annexe C) et il n'est pas possible d'exprimer simplement le courant d'écoulement. Néanmoins les mesures numériques sont très bien décrites par un modèle simple prenant en compte les propriétés électrostatiques au niveau PB sans effet de structure, et les propriétés hydrodynamiques au niveau continu avec présence de glissement (figure III.17.b). L'écart observé pour $\ell_B = 5,04\sigma$ traduit l'échec de la description de PB modifiée des propriétés électrostatiques du système (voir l'annexe C).

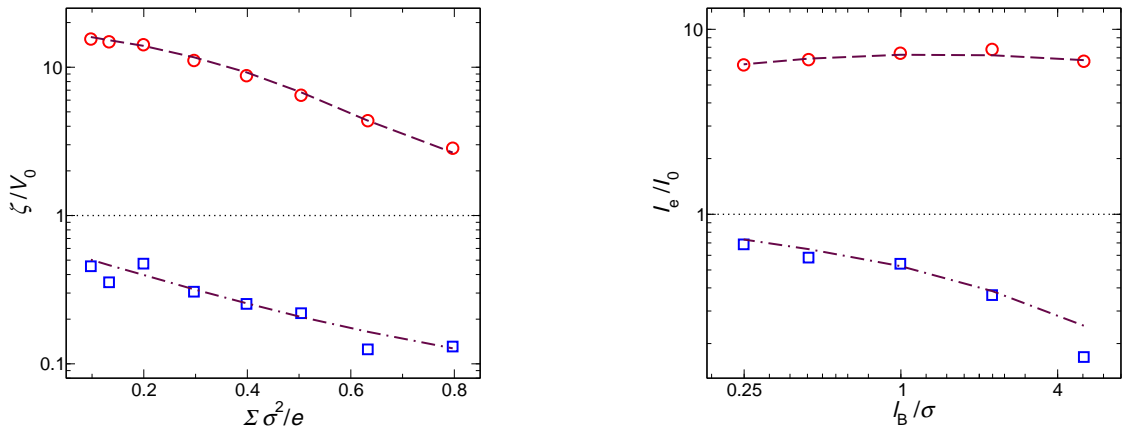


FIG. III.17 : (a.) Potentiel ζ mesuré en fonction de la charge de surface Σ , sur des simulations de courant d'écoulement (cas mouillant : \square ; cas non-mouillant : \circ). Le potentiel ζ est normalisé par le potentiel de surface déduit de l'expression de PB (voir discussion de la statique). Pour le cas mouillant (en bas), la courbe correspond à la valeur du potentiel électrostatique de PB au niveau du plan de cisaillement : $V_{PB}(z_s)$; pour le cas non-mouillant (en haut), la courbe correspond à la prédiction théorique en présence de glissement : $V_0(1 + \kappa_{\text{eff}}b)$, où κ_{eff} est la longueur de Debye effective (voir l'annexe B). On note que dans les expressions théoriques, la charge de surface affecte non-seulement les paramètres électriques, mais aussi la condition limite hydrodynamique (c'est à dire z_s ou b). (b.) Évolution du courant d'écoulement en fonction de la longueur de Bjerrum en l'absence d'électrolyte : comparaison des mesures numériques (cas mouillant : \square ; cas non-mouillant : \circ) avec des expressions théoriques obtenues à partir d'un modèle simple (voir le texte associé). Les courants sont normalisés par la prédiction théorique I_0 obtenue pour une condition de non-glissement s'appliquant précisément à la paroi (cette normalisation est l'équivalent de la normalisation de ζ par V_0).

En conclusion, nous avons montré que les paramètres électriques, en plus de modifier les propriétés électrostatique de la DCE, affectaient également les propriétés hydrodynamiques aux interfaces. Néanmoins les mécanismes génériques mis en évidence dans le cadre de l'étude principale ne sont aucunement remis en cause par ces simulations complémentaires.

6 Applications

Ce travail nous a permis d'identifier des mécanismes génériques d'interaction entre les propriétés de surface et les phénomènes électrocinétiques. En particulier, nous avons mis en évidence la possibilité d'une amplification du potentiel ζ *via* l'apparition d'un glissement du liquide sur les parois hydrophobes.

Dans des situations expérimentales réalistes, le facteur d'amplification d'origine purement dynamique $1 + \kappa b$ peut prendre des valeurs très importantes, même pour des longueurs de glissement modérées de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (par exemple nous avons mesuré $b \approx 20$ nm sur des surfaces lisses hydrophobes, en accord avec des mesures en SFA réalisées précédemment dans notre équipe [38], ainsi qu'avec les prescriptions théoriques), puisque la longueur de Debye peut facilement atteindre quelques nanomètres. Un facteur 10 entre le potentiel de surface électrostatique et le potentiel ζ semble ainsi une valeur tout à fait envisageable.

Des effets aussi importants devraient avoir des répercussions expérimentales significatives. Nous allons effectivement dans cette section discuter de différentes observations expérimentales plutôt favorables au modèle proposé.

6.1 Potentiels ζ sur surfaces hydrophobes

Tout d'abord, ce travail propose une interprétation à l'observation de potentiels ζ importants sur des surfaces hydrophobes : ceux-ci pourraient résulter en fait de faibles potentiels de surface *via* le facteur d'amplification associé à la présence de glissement à la paroi.

Nous présentons dans la suite une brève revue des différentes mesures de potentiel ζ sur des surfaces hydrophobes. À titre de comparaison, nous reportons tout d'abord des mesures de courant d'écoulement réalisées sur des surfaces de verre (hydrophiles) plongées dans des solutions aqueuses de KCl [148]. Le potentiel ζ mesuré dépend de la concentration en sel et du pH ; par exemple, pour un pH de 5,7 et des concentrations en sel variant de 10^{-4} M à 10^{-2} M, celui-ci varie entre 80 mV et 40 mV. Bien que les surfaces hydrophobes soient *a priori* beaucoup moins chargées que les surfaces hydrophiles (nous discuterons des mécanismes de génération de charge sur les surfaces hydrophobes dans la partie suivante), nous allons voir que les potentiels ζ mesurés sont tout à fait comparables aux potentiels ζ mesurés sur les surfaces de verre :

- Chibowski et Waksmundzki [29] ont réalisé des mesures de potentiel ζ pour des surfaces en PTFE (Téflon[®]), polymère hydrophobe comportant des groupements fluorés $(\text{CF}_2)_n$. Dans de l'eau bidistillée, donc pour un pH de l'ordre de 5,7, ceux-ci mesurent $\zeta = -46,6$ mV.
- Laskowski et Kitchener [97] ont été parmi les premiers à tenter de mesurer le potentiel ζ à l'interface entre une solution aqueuse d'électrolyte et une surface de verre silanisée (ici par greffage de triméthylchlorosilanes). Malgré une importante dispersion des mesures, Les auteurs constatent que, étonnamment, les surfaces de verre nues et silanisées possèdent pratiquement le même potentiel ζ (de l'ordre de quelques dizaines de mV).
- Parreira et Schulmann [133] mesurent des potentiels ζ allant jusqu'à -35 mV sur des plaques de paraffine présentant un angle de contact de $\theta = 105^\circ$.
- Ozon *et al.* [130] ont réalisé des mesures de potentiel ζ sur des surfaces d'or recouvertes de thiols chargés hydrophiles et de thiols neutres hydrophobes. Les po-

tentiels mesurés sur les thiols neutres hydrophobes (de l'ordre de -40 mV) sont comparables aux potentiels mesurés sur les thiols hydrophiles (-55 mV).

- Schweiss *et al.* [153] ont mesuré le potentiel ζ de surfaces recouvertes d'octadécanthiols. Il ont montré que le potentiel variait avec le pH et la concentration en sel.

Les résultats des études [130, 153] sont interprétés comme provenant de l'adsorption préférentielle d'anions (ions hydroxyde ou chlorure). Une étude par AFM [74] des propriétés de surface de monocouches greffées, ainsi qu'une étude numérique récente [92] montrent que ce phénomène peut effectivement contribuer dans une certaine mesure à augmenter la charge de la surface.

Nous terminerons par mentionner une étude expérimentale récente réalisée par Churaev *et al.* [32], qui ont effectué des mesures de potentiel ζ pour une solution aqueuse de KCL à 10^{-4} M dans des capillaires de quartz silanisés à l'aide de triméthylchlorosilanes. Lorsqu'un surfactant non-ionique est ajouté dans la solution, le potentiel ζ mesuré décroît : cet effet est attribué à la suppression du glissement du liquide à la paroi résultant de l'adsorption du surfactant. À partir de la formule (III.39), ceux-ci obtiennent une longueur de glissement effective (car moyennée sur toute la surface des canaux utilisés) comprise entre 5 nm et 8 nm. Ces premières expériences de mesure du glissement *via* son influence sur les effets électrocinétiques est très encourageante, mais il faut néanmoins relativiser les résultats obtenus : en effet, pour appliquer la formule (III.39), les auteurs supposent que l'adsorption du surfactant a pour unique effet de modifier les propriétés de mouillage de la surface (et donc la condition limite hydrodynamique), sans affecter ses propriétés électriques, ce qui n'est probablement pas exact.

Pour s'affranchir de ces difficultés, des mesures statiques (SFA ou AFM) et dynamiques (mesures électrocinétiques) comparatives *sur les mêmes surfaces* permettraient de mettre en évidence les mécanismes suggérés dans cette étude. À notre connaissance, aucune étude de ce type n'a pour l'instant été réalisée.

6.2 Mobilité électrophorétique de bulles de gaz

De manière générale il semble difficile de trancher pour ou contre le modèle proposé simplement à partir de mesures de potentiel ζ . En effet les informations sur les propriétés électriques et hydrodynamiques sont intriquées dans une mesure unique, sans qu'il soit possible de les extraire indépendamment.

Il existe cependant une situation pour laquelle la longueur de glissement est connue sans ambiguïté : au niveau d'une interface liquide/gaz, les frottements sont négligeables et on peut considérer que le glissement est infini. Dans cette situation extrême, nous attendons des effets très importants, qui ne devraient pas pouvoir passer inaperçus.

Une interface de type est mise en jeu dans le cadre de l'électrophorèse de bulles de gaz. Nous nous sommes donc intéressé aux études expérimentales de ce phénomène, afin de tester si une signature de l'effet du glissement y avait été détectée.

6.2.1 Introduction

L'électrophorèse concerne le déplacement d'objets chargés en suspension dans une solution d'électrolyte sous l'action d'un champ électrique. On constate expérimentalement que la vitesse des objets est proportionnelle à l'amplitude du champ appliqué :

$$\mathbf{v}_e = \mu_e \mathbf{E}, \quad (\text{III.48})$$

où μ_e est appelée mobilité électrophorétique de l'objet.

Dans un article de 1996, Kelsall *et al.* [85] reportent des mesures de mobilités électrophorétiques de bulles de gaz anormalement élevées. Dans les expériences présentées, un soin particulier est apporté à la purification des électrolytes utilisés de toute trace de surfactants, notamment grâce au passage préliminaire de bulles de gaz dans l'électrolyte. En mesurant la vitesse d'ascension de bulles sous l'action de la seule poussée d'Archimède, les auteurs vérifient alors que la force de traînée est bien décrite par la formule de Rybczynski-Hadamard [103], obtenue en supposant l'absence de frottement à la surface des bulles. Les auteurs mesurent des mobilités électrophorétiques négatives, étonnamment larges en comparaison de celles obtenues généralement pour des particules solides. De plus, les mobilités mesurées varient linéairement avec le rayon des bulles, et augmentent avec le champ électrique appliqué (la relation entre la vitesse électrophorétique et le champ appliqué n'est pas linéaire).

Nous allons montrer dans la suite que ces observations peuvent —en partie— être interprétées en considérant le fait que le liquide glisse à la surface de la bulle. Pour cela, nous allons généraliser le calcul de la mobilité électrophorétique d'une sphère chargée lorsque l'hypothèse de non-glissement au niveau de la sphère n'est plus vérifiée. Ce calcul nous permettra par ailleurs de déterminer dans quelle mesure les conclusions présentées auparavant pour des surfaces planes sont généralisables au cas de particules sphériques. Il sera d'autre part possible d'appliquer les résultats obtenus au cas de bulles de gaz en se plaçant dans le cadre des hypothèses suivantes :

- nous considérerons la bulle comme une sphère indéformable. L'indéformabilité des bulles est dans la pratique assurée par la tension de surface γ ; les effets capillaires doivent donc dominer les effets de gravité (taille de la bulle petite devant la longueur capillaire : $a \ll \ell_c = \sqrt{\gamma/\rho_f g}$), les effets visqueux (petit nombre capillaire : $Cp = \eta U/\gamma \ll 1$) et les effets d'inertie (petit nombre de Weber : $W = \rho_f a U^2/\gamma \ll 1$);
- nous considérerons que la charge reste répartie uniformément sur la surface de la bulle en présence d'un champ électrique appliqué (cette dernière hypothèse soulève la question de l'origine de la charge à l'interface eau-gaz et sera discutée plus en détail dans la suite).

6.2.2 Mobilité électrophorétique d'une sphère glissante

Nous présentons maintenant un calcul initialement proposé par Smoluchowski [155] en 1921, que nous avons adapté pour prendre en compte la possibilité d'un glissement du liquide à la surface de la sphère. Considérons une particule diélectrique sphérique, de rayon a , plongée dans une solution d'électrolyte et soumise à un champ extérieur \mathbf{E}_∞ . On suppose que l'épaisseur de la double couche est très faible devant le rayon de la particule ($\kappa a \gg 1$), et que la permittivité de la particule est très faible devant celle du liquide⁹. Nous considérons enfin que le champ électrique extérieur ne modifie pas la

⁹Cette hypothèse, raisonnable pour la plupart des particules dont la permittivité diélectrique est très inférieure à celle de l'eau, n'est en fait pas nécessaire : il a été montré que la mobilité était indépendante de la permittivité de la particule [125] (en l'absence de glissement).

distribution des ions de la DCE¹⁰. Nous allons alors résoudre séparément les équations du problème à l'intérieur et à l'extérieur de la DCE. On note \mathcal{S}^+ la sphère qui sépare la DCE et l'extérieur.

Comme la permittivité de la particule est très faible, la composante normale du champ électrique est nulle juste à l'extérieur de la double couche. À l'intérieur de la DCE, le problème se réduit à un problème d'électro-osmose¹¹, et on peut immédiatement écrire :

$$\mathbf{v}_{\parallel} \Big|_{\mathcal{S}^+} = \frac{\varepsilon_d \zeta}{\eta} \mathbf{E}_{\parallel} \Big|_{\mathcal{S}^+}. \quad (\text{III.49})$$

Enfin, pour un écoulement irrotationnel, le potentiel des vitesses associé à l'écoulement vérifie, comme le potentiel électrique, l'équation de Laplace dans toute la zone de fluide extérieure à la DCE. Compte tenu du fait que les conditions aux limites à l'infini et sur \mathcal{S}_+ sont les mêmes, on peut identifier les deux champs à la constante $\varepsilon_d \zeta / \eta$ près. On en déduit directement que $\mathbf{v}_e = \varepsilon_d \zeta / \eta \mathbf{E}_{\infty}$.

Cependant, la condition limite de glissement partiel doit être modifiée pour prendre en compte la courbure de la surface de la particule [48]. En effet cette condition limite traduit à l'origine l'égalité des contraintes tangentielles de frottement λv_{θ} et visqueuse $\sigma_{r\theta}$. Or l'expression du tenseur des contraintes en coordonnées sphériques à une distance a de l'origine fait intervenir un terme de courbure : $\sigma_{r\theta} = \eta(\partial_r v_{\theta} - v_{\theta}/a)$. On en déduit l'expression de la condition limite de glissement partiel généralisée au cas d'une surface de rayon de courbure a :

$$\frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} = v_{\theta} \left(\frac{1}{b_0} + \frac{1}{a} \right), \quad (\text{III.50})$$

où $b_0 = \eta/\lambda$ est la longueur de glissement pour une surface plane ; on définit la longueur de glissement sur la surface courbe b_c par :

$$\boxed{\frac{1}{b_c} = \frac{1}{b_0} + \frac{1}{a}}. \quad (\text{III.51})$$

Le glissement est donc limité par la plus petite des deux longueurs : dans le cas d'une interface liquide/gaz, on peut considérer que les frottements sont pratiquement nuls, et on suppose que $b_0 \gg a$. Localement tout se passe donc comme si la surface était plane, avec une longueur de glissement donnée par le rayon de la sphère ; on déduit alors de l'expression (III.39) pour le potentiel ζ :

$$\boxed{\zeta = V_0(1 + \kappa a)}. \quad (\text{III.52})$$

On note d'autre part que d'après (III.51), la longueur de glissement n'est quasiment pas affectée par les effets de courbure tant que celle-ci reste faible devant le rayon de la particule. L'expression du potentiel ζ déterminée dans le cas plan est alors tout à fait applicable aux mesures électrophorétiques, notamment utilisées dans les « zétamètres » commerciaux.

¹⁰Il est possible de calculer l'expression de la mobilité électrophorétique sans effectuer cette hypothèse. La solution complète est présentée dans un article de O'Brien [124] (en l'absence de glissement).

¹¹En négligeant les termes en $1/r^2$ dans le laplacien vectoriel du champ de vitesse, on retrouve exactement les équations du cas plan, dans lesquelles v_{θ} remplace v_t et r remplace n (cette approximation revient à négliger les termes de l'ordre $\mathcal{O}(1/(\kappa a)^2)$).

6.2.3 Application aux résultats expérimentaux

Ce modèle permet de donner une interprétation à l'observation de mobilités importantes, ainsi qu'à la dépendance linéaire de la mobilité avec le rayon de la bulle. En effet les rayons des bulles utilisées dans [85] varient de quelques dizaines de microns à cent microns, tandis que pour les concentrations en sel utilisées, la longueur de Debye est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, même en présence de faibles charges de surface, le facteur d'amplification $1 + \kappa a \approx 1000$ pourrait donner lieu à de grandes mobilités.

Remarquons cependant que les auteurs obtiennent la même expression pour la mobilité, en utilisant un raisonnement très différent. L'hypothèse principale consiste à supposer que la charge de surface de la bulle est polarisée jusqu'à ce que la force de traînée électrophorétique s'annule. En écrivant l'égalité de la force motrice électrique $F_e = 4\pi a^2 \Sigma E$, et de la force de traînée hydrodynamique sur une bulle $F_d = 4\pi \eta a v_e$ (formule de Rybczynski-Hadamard [103]), les auteurs obtiennent pour la mobilité électrophorétique $\mu_e = \sigma a / \eta$; la charge de surface étant reliée au potentiel par la relation (III.13), on obtient finalement :

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_d V_0}{\eta} \times (\kappa a), \quad (\text{III.53})$$

qui s'identifie avec la relation (III.52) dans la limite $\kappa a \gg 1$. On remarque que la forme de la condition limite sur la bulle n'intervient pas dans le calcul de la force électrique (par contre la force de traînée est calculée en supposant une condition limite de glissement parfait sur la bulle, ce qui introduit simplement une correction d'un facteur 2/3 par rapport au cas non-glissant). D'autre part, la polarisation du système résultant elle-même du champ électrique, il est plus facile de comprendre la dépendance non-linéaire de la vitesse avec le champ appliqué [24] dans le cadre de cette interprétation.

Chacun des deux modèles proposés semble trop simpliste et il est probable qu'en réalité une situation intermédiaire s'établit. Ces deux modèles se distinguent en particulier au niveau de la distribution de la charge de surface, et pour discuter de leur pertinence il est nécessaire de considérer l'origine de cette charge :

- celle-ci pourrait provenir de l'adsorption d'impuretés résiduelles insolubles. Dans ce cas il serait probable que les impuretés migrent aisément le long de la surface de la bulle, et les effets de polarisation pourraient effectivement être importants. Cette hypothèse tendrait ainsi à valider le modèle proposé par les auteurs ;
- cependant de récents résultats expérimentaux et numériques ont permis de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la charge des surfaces hydrophobes plongeées dans l'eau (voir [122] pour une revue). Il a été montré qu'une couche de vide de quelques dixièmes de nanomètres apparaissait entre le liquide et les surfaces, et que l'orientation des molécules d'eau de la première couche induisait un moment dipolaire qui favorisait l'adsorption des ions hydroxydes. Dans cette situation, la densité de charge, provenant d'un phénomène dynamique, devrait rester plutôt uniforme, et le modèle de sphère glissante serait plus proche de la réalité. On note de manière générale que l'apparition d'une couche de faible densité au niveau des surfaces hydrophobes pourrait favoriser le glissement de l'eau sur ces surfaces (hypothèse qu'il serait intéressant de vérifier par des études moléculaires de la *dynamique* de l'eau aux interfaces).

Il faut signaler qu’il existe d’autres études expérimentales, qui n’ont pas toutes abouti aux mêmes conclusions (en particulier concernant les mobilités très importantes et la dépendance linéaire avec le rayon des bulles). L’étude présentée est cependant la seule pour laquelle la présence d’une interface sans frottement a été validée grâce à l’étude de la vitesse d’ascension sous l’action de la poussée d’Archimède.

En conclusion, il n’est une fois encore pas possible de trancher en faveur ou au détriment du modèle proposé. Celui-ci fournit néanmoins une interprétation convaincante des résultats expérimentaux sur la mobilité électrophorétique de bulles de gaz.

7 Conclusion et perspectives

À l’aide de simulations de dynamique moléculaire, nous avons montré que la notion de potentiel ζ , sur laquelle repose la description des effets électrocinétiques, met en jeu des mécanismes dépendants de la mouillabilité du substrat. Dans le cas d’une interaction mouillante, le potentiel ζ est effectivement relié directement aux propriétés électrostatiques de la DCE, confirmant la description standard en terme de couche de Stern. Dans le cas non-mouillant par contre, on ne peut pas dissocier les effets électriques des effets hydrodynamiques : nous avons montré que la présence de glissement à la paroi amplifie considérablement le potentiel ζ , qui n’est plus alors représentatif du potentiel de surface « statique ».

Ce travail propose ainsi une interprétation à l’observation de potentiels ζ importants sur des surfaces hydrophobes : ceux-ci pourraient résulter en fait de faibles potentiels de surface *via* le facteur d’amplification associé à la présence de glissement à la paroi. Des mesures statiques (SFA ou AFM) et dynamiques (mesures électrocinétiques) comparatives permettraient alors de mettre en évidence les mécanismes suggérés dans cette étude. À notre connaissance, aucune étude de ce type n’a pour l’instant été réalisée. Parallèlement, ce travail suggère que des effets électrocinétiques de grande amplitude pourraient être obtenus en imposant, par polarisation [149], le potentiel de surface de substrats non-mouillants, avec à la clef d’évidentes applications en microfluidique.

Afin de dégager les effets génériques du glissement sur les phénomènes électrocinétiques, nous avons choisi de modéliser le solvant par un liquide de Lennard-Jones, celui-ci étant déjà bien caractérisé du point de vue de l’hydrodynamique interfaciale [11, 10]. Néanmoins, des études numériques récentes [143], utilisant un modèle plus réaliste d’électrolyte (eau SPC/E et KCl), ont montré que les interactions des ions avec le solvant pouvaient modifier de manière importante la distribution des ions, mais aussi que les propriétés hydrodynamiques du solvant pouvaient être affectées au voisinage des parois. Il paraît ainsi important de déterminer dans quelle mesure les mécanismes identifiés dans cette étude sont modifiés par l’introduction d’un modèle d’électrolyte plus réaliste. Pour cela, il faudra avant tout caractériser les propriétés hydrodynamiques du modèle SPC/E de l’eau au voisinage des parois, sur des substrats de mouillabilité variable. Cette étude présente en elle-même un grand intérêt, car des études expérimentales récentes [30] suggèrent que la polarité du liquide —qui échappe aux modèles de type Lennard-Jones— influence le glissement à la paroi ; par ailleurs, le liquide utilisé pour étudier la condition limite étant généralement l’eau, cette étude pourrait permettre de comparer de manière plus quantitative les prédictions numériques aux résultats expérimentaux.

Enfin, il serait intéressant de généraliser ce travail au cas de surfaces hétérogènes. Au cours de sa thèse, Cécile Cottin-Bizonne a étudié numériquement l'influence conjuguée de la mouillabilité et de la rugosité sur le glissement liquide/solide [37, 36]. Cette étude a montré que des glissements importants pouvaient être obtenus sur des surfaces hydrophobes nano-structurées, grâce à l'apparition d'un état démoillé « super-hydrophobe ». L'intégration de telles surfaces dans les dispositifs microfluidiques pourrait ainsi permettre une amélioration notable de leurs performances. Pour cela, il est cependant nécessaire de maîtriser la dynamique du liquide au niveau des interfaces super-hydrophobes, et en particulier de pouvoir décrire le comportement dynamique de la DCE sur une interface chargée de manière hétérogène. Une étude préliminaire suggère que le rôle de l'hétérogénéité ne soit pas trivial, donnant lieu à un certain nombre de phénomènes originaux, par exemple l'obtention d'effets électrocinétiques inverses. Afin d'aborder ce phénomène complexe, il semble donc intéressant de généraliser les études de dynamique moléculaire réalisées au cours de cette thèse aux systèmes étudiés par Cécile Cottin-Bizonne [35].

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au comportement hydrodynamique de liquides simples évoluant au voisinage de parois solides, ainsi qu'à ses répercussions à plus grande échelle sur la dynamique des systèmes chargés. Ces problématiques ont été abordées grâce à l'utilisation conjointe d'approches expérimentales et numériques.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à la détermination de la condition limite hydrodynamique à l'interface liquide/solide ; pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. D'une part, l'utilisation d'une approche à l'équilibre (*i.e.* à taux de cisaillement strictement nul) permet en effet une caractérisation parfaitement passive des surfaces, en opposition avec l'ensemble des méthodes existantes. D'autre part, nous avons montré que cette méthode possède une excellente résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Il est donc possible de caractériser des propriétés nanohydrodynamiques par une méthode optique !

À l'aide du dispositif mis en place, nous avons étudié le comportement hydrodynamique de l'eau aux interfaces. Nous montrons que, sur des surfaces lisses, la condition limite est influencée par les propriétés de mouillage de la paroi : tandis que l'hypothèse de non-glissement est respectée sur les parois mouillantes, nous observons un glissement du liquide sur les parois non-mouillantes, avec une longueur caractéristique de 18 ± 5 nm. Nous montrons de plus que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et supprime le phénomène de glissement. Ces résultats s'associent avec ceux de l'étude par SFA réalisée dans le cadre de la thèse de Cécile Cottin-Bizonne [35], *sur les mêmes surfaces*, pour proposer une vision expérimentale cohérente des propriétés hydrodynamiques de l'eau aux interfaces, parfaitement compatible avec le cadre théorique actuel. En particulier, ces deux études reportent des longueurs de glissement identiques (18 ± 5 nm et 19 ± 2 nm [38]) pour des taux de cisaillement très différents (0 s^{-1} et $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$). Ceci exclut d'une part tout effet de seuil en cisaillement pour l'apparition du glissement, et confirme d'autre part la linéarité de la condition limite dans une très large gamme de taux de cisaillement.

L'ensemble de ces travaux fournit une réponse claire au problème académique de la validité de l'hypothèse de non-glissement aux petites échelles. Néanmoins, d'un point de vue pratique, on ne s'attend pas *a priori* à ce que la présence d'un glissement nanométrique affecte les écoulements aux échelles supérieures. En particulier, les résultats obtenus semblent donc interdire la possibilité d'influencer les écoulements micro-échelle en jouant uniquement sur les propriétés de mouillage des parois. Dans le but d'exploiter le phénomène de glissement hydrodynamique, deux types de solutions peuvent être explorées. Une première piste consiste à concevoir des surfaces permettant de générer

des glissements particulièrement importants. À l'aide de simulations de dynamique moléculaire [37, 36], il a par exemple été suggéré que l'utilisation de surfaces hydrophobes nano-structurées devrait permettre d'obtenir des effets de glissement géant, grâce à l'apparition d'un état démoillé, similaire à l'état « fakir » étudié dans le groupe de D. Quéré [17, 94]. Des mesures expérimentales récentes [128] reportent effectivement des longueurs de glissement supérieures au micromètre sur des surfaces hydrophobes structurées. Il reste cependant à comprendre et à contrôler la robustesse des effets mis en évidence. Dans cette perspective, la méthode mise en place dans le cadre de cette thèse s'avèrerait un outil de choix. Il s'agit en effet de l'unique méthode qui permet de sonder les propriétés de glissement à taux de cisaillement strictement nul, et donc de manière tout à fait passive.

On peut cependant songer à une piste alternative pour l'exploitation du glissement dans les dispositifs microfluidiques : plutôt que de générer des effets de glissement géants, n'est-il pas possible de *remonter les échelles* et de générer des effets « macroscopiques » à partir de glissements modérés ? Il est pour cela nécessaire de considérer des systèmes physiques mettant en jeu une longueur naturelle comparable aux longueurs de glissement nanométriques mises en évidence dans la partie expérimentale. . .

C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés dans une deuxième partie à l'influence des propriétés de surface sur la dynamique des systèmes chargés : ceux-ci font en effet intervenir la longueur de Debye, qui caractérise la portée des interactions électrostatiques, elle-même typiquement nanométrique en solution aqueuse d'électrolyte. Ce problème a été abordé d'un point de vue numérique à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, cet outil étant parfaitement adapté aux échelles considérées.

Nous montrons que la dynamique de la double couche électrique dépend fortement des propriétés de mouillage du couple liquide/paroi. Pour des surfaces mouillantes, la dynamique est principalement contrôlée par les propriétés électrostatiques de l'interface, et ce travail fournit une interprétation claire de la couche immobile « de Stern » introduite de manière phénoménologique dans les modèles traditionnels. Pour des surfaces non-mouillantes en revanche, la couche immobile disparaît et l'amplitude des effets électrocinétiques est très fortement amplifiée par la présence d'un glissement du liquide au niveau des parois solides. Nous montrons de plus que les résultats des simulations sont en très bon accord avec une prédiction théorique qui prend en compte la présence de glissement aux parois. Le facteur d'amplification est ainsi contrôlé par le rapport entre la longueur de glissement et la longueur de Debye du système, et peut par conséquent prendre des valeurs importantes, même pour les longueurs de glissement modérées mises en évidence sur des surfaces lisses.

Ces résultats permettent de reconsidérer un certain nombre de données expérimentales, concernant en particulier les potentiels zêta de surfaces hydrophobes (comme le PTFE ou le verre silanisé), et les mobilités électrophorétiques de bulles de gaz. Parallèlement, ce travail suggère que des effets électrocinétiques de grande amplitude pourraient être obtenus en imposant, par polarisation [149], le potentiel de surface de substrats non-mouillants, avec à la clef d'évidentes applications en microfluidique. Enfin, ce travail suggère la possibilité d'utiliser de nouvelles observables (potentiel zêta) pour caractériser l'hydrodynamique aux interfaces, *via* le couplage aux petites échelles de phénomènes relevant de physiques très différentes, dans ce cas électrostatique et hydrodynamique. Dans le cadre de cette perspective expérimentale, il semble intéressant de raffiner les

modèles numériques utilisés au cours de cette étude, en prenant en compte des solvants et des micro-ions plus proches des systèmes expérimentaux (eau SPC/E, ions de taille et de mouillabilité différentes, *etc.*), dans le but final de déterminer quantitativement les propriétés de glissement grâce à l'étude des phénomènes électrocinétiques.

Annexe A

Dynamique moléculaire

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à préparer un système modèle constitué de N particules en interaction, et à résoudre de manière itérative les équations du mouvement. Lorsque le système atteint un régime stationnaire, on extrait les différentes quantités physiques et thermodynamiques moyennes à partir des positions et des vitesses des particules du système.

Nous allons introduire dans cette annexe quelques points techniques clés mis en jeu dans les simulations effectuées. Pour une présentation plus détaillée des simulations moléculaires de liquides, on pourra se référer aux ouvrages de Allen et Tildesley [3] et de Frenkel et Smit [54].

1 Intégration des équations du mouvement : algorithme de Verlet

Les équations du mouvement sont résolues de manière itérative, par des approches de différences finies. Avant de présenter l'algorithme que nous avons utilisé, nous allons brièvement discuter des qualités que doit posséder un algorithme adapté aux simulations de dynamique moléculaire. La rapidité de l'algorithme n'est pas une qualité cruciale, car la durée d'une simulation est en général limitée par le calcul des forces. Par contre, il est important que l'algorithme d'intégration permette l'usage d'un pas de temps important, afin de limiter le nombre d'itérations nécessaires pour couvrir une durée de simulation donnée. Il n'est pas non-plus nécessaire que l'algorithme utilisé soit précis : en effet nous ne nous intéressons pas aux trajectoires individuelles de chaque particules, mais plutôt aux quantités physiques moyennes. De plus, quelle que soit la précision de l'algorithme, les trajectoires individuelles finissent toujours par diverger sur le nombre d'itérations généralement effectuées au cours d'une simulation. Il est par contre crucial que l'algorithme soit réversible dans le temps afin de respecter la conservation de l'énergie. Enfin un bon algorithme doit pouvoir s'exprimer sous une forme simple et facile à programmer. L'algorithme le plus couramment utilisé respecte parfaitement ce cahier des charges. Il s'agit de l'algorithme de Verlet, dont nous allons présenter brièvement le principe.

Considérons une ensemble de N particules en interaction. La position \mathbf{r}_i de la particule i , de masse m_i , est solution du principe fondamental de la dynamique :

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m_i, \tag{A.1}$$

où $\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}_i$ est l'accélération de la particule i , et \mathbf{f}_i la force exercée sur la particule i par l'ensemble des autres particules. Il s'agit alors, connaissant les positions $\{\mathbf{r}_i(t)\}$ et les vitesses $\{\mathbf{v}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t)\}$ de chaque particule à l'instant t , de déterminer l'ensemble de ces quantités à l'instant $t + \delta t$. Pour dériver l'expression de l'algorithme de Verlet, on commence par écrire le développement de Taylor de la position d'une particule \mathbf{r}_i autour du temps t :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + (1/2m_i) \mathbf{f}_i(t)\delta t^2 + (1/6) \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \\ \mathbf{r}_i(t - \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + (1/2m_i) \mathbf{f}_i(t)\delta t^2 - (1/6) \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4)\end{aligned}$$

En ajoutant ces deux équations, on obtient l'algorithme de Verlet :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + (1/m_i) \mathbf{f}_i(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (\text{A.2})$$

La vitesse des particules, nécessaire pour estimer l'énergie cinétique du système, et donc sa température, n'apparaît pas explicitement dans cet algorithme. Celle-ci est déterminée *a posteriori* à partir des trajectoires des particules :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (\text{A.3})$$

Dans l'équation (A.2), $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$ et $\mathbf{r}_i(t - \delta t)$ ont un rôle symétrique ; l'algorithme de Verlet est donc réversible dans le temps, ce qui permet de limiter les dérives de l'énergie aux temps longs.

Dans les simulations effectuées [138], nous avons en fait utilisé une forme modifiée de l'algorithme de Verlet, faisant intervenir la vitesse :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + (1/2m_i) \mathbf{f}_i(t)\delta t^2 \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + (1/2m_i) [\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)]\delta t^2 \quad (\text{A.5})$$

On montre que cette formulation est strictement équivalente à la formulation originale (A.2) ; elle possède ainsi les mêmes qualités.

2 Forces à longue portée : sommes d'Ewald

Généralement l'étape la plus coûteuse en temps de calcul consiste à calculer la force exercée sur chaque particule par toutes les particules voisines (y compris les particules images dues aux conditions limites périodiques). Pour les interactions à courte portée comme les interactions de Lennard-Jones, on définit simplement un rayon de coupure autour de chaque particule, au delà duquel les interactions sont négligées.

Par contre, pour calculer les interactions à longue portée —en particulier les interactions coulombiennes—, il n'est pas possible de simplement tronquer le potentiel. La méthode des sommes d'Ewald permet de calculer efficacement les interactions électriques entre les particules chargées du système. Nous présentons dans cette section une discussion simple et non-rigoureuse de cette méthode, initialement développée pour l'étude des cristaux ioniques [50, 111].

Considérons un système constitué de N particules chargées (ions), de charge q_α , placées dans une boîte de simulation —choisie cubique pour simplifier les expressions—

de côté L . Des conditions aux limites périodiques s'appliquent dans les trois directions x , y , et z , et le système est électriquement neutre. Chaque ion interagissant avec ses images, tous ses voisins et toutes leurs images, l'énergie potentielle de Coulomb s'écrit (pour simplifier les notations, nous utilisons le système d'unités de Gauss) :

$$\mathcal{U}_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \left(\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{\mathbf{r}_{\alpha\beta} + \mathbf{n}} \right). \quad (\text{A.6})$$

La somme sur $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$ correspond à une somme sur toutes les images périodiques de la boîte de simulation. Le prime indique que l'on omet $\alpha = \beta$ pour $\mathbf{n} = \mathbf{0}$.

Il n'est pas possible d'utiliser directement la somme (A.6) pour calculer l'énergie électrostatique car celle-ci converge très difficilement. La méthode d'Ewald consiste à entourer chaque charge ponctuelle par une distribution de charge diffuse, de charge opposée, qui écranthe le potentiel d'interaction. On choisit une forme gaussienne pour cette distribution de charge :

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{r}) = -q_{\alpha} (\kappa^2 / \pi)^{3/2} \exp(-\kappa^2 r^2), \quad (\text{A.7})$$

où le paramètre arbitraire κ fixe la largeur de la distribution et \mathbf{r} est la position relative par rapport à la charge ponctuelle. Il est alors facile de calculer l'énergie d'interaction due aux charges écrantées dans l'espace direct car il s'agit de forces à courte portée.

Il reste à ajouter une distribution de charge de même signe que la charge originale et de même forme que la distribution $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ (figure A.1). Cette distribution compensatrice varie lentement, et elle est périodique. Elle peut donc être représentée par une série de Fourier qui converge rapidement. Il faut cependant retirer de l'expression de l'énergie totale l'interaction non-physique de la distribution compensatrice avec les charges originales.

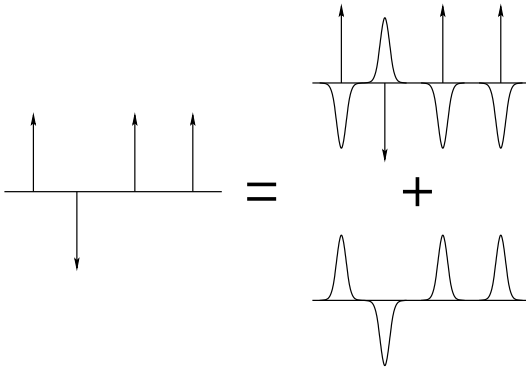


FIG. A.1 : Un ensemble de charges ponctuelles peut être considéré comme la somme d'un ensemble de charge ponctuelles écrantées et d'une distribution de charges compensatrice.

Finalement l'énergie d'interaction (A.6) peut être réécrite comme la somme d'un terme dû aux charges écrantées (calculé dans l'espace réel) et d'un terme dû à la distribution compensatrice (calculé dans l'espace de Fourier), auxquels il faut soustraire le terme non-physique d'interaction entre la distribution compensatrice et les charges

originales :

$$\begin{aligned}
\mathcal{U}_{\text{Coul}} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \left(\sum'_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{\alpha\beta} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{\alpha\beta} + \mathbf{n}|} \right. \\
& + \frac{1}{\pi L_x L_y L_z} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{4\pi^2}{k^2} \exp(-k^2/4\kappa^2) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta}) \left. \right) \\
& - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{\alpha=1}^N q_{\alpha}^2,
\end{aligned} \tag{A.8}$$

où erfc est la fonction erreur complémentaire définie par $\text{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$, qui tend vers 0 lorsque x augmente. Ainsi, en choisissant κ suffisamment large, le premier terme se réduit à la contribution de la seule boîte originale ($\mathbf{n} = 0$). Le second terme est une somme sur les vecteurs réciproques $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$. Une valeur importante de κ correspondant à des distributions de charge plus piquées, il faut inclure suffisamment de termes dans l'espace de Fourier pour en rendre compte assez précisément. En pratique, κ est typiquement de l'ordre de $5/L$ et on utilise de l'ordre de 100 à 200 vecteurs d'onde dans l'espace de Fourier.

La méthode des sommes d'Ewald permet de calculer les interactions à longue portée de manière très efficace pour des systèmes infinis dans les trois dimensions de l'espace. Cependant pour étudier les effets électrocinétiques, nous devons considérer un liquide confiné dans une des dimensions z de l'espace (et infini dans les deux autres x et y), et il faut adapter la méthode des sommes d'Ewald. L'idée la plus simple consiste à utiliser la même approche que dans le cas tri-dimensionnel, en limitant l'espace de Fourier utilisé aux deux dimensions x et y . Ce calcul est possible [179], mais extrêmement coûteux en temps de calcul (en effet, contrairement au cas d'une géométrie non-confinée, la double somme présente dans la partie de Fourier de l'expression de l'énergie potentielle ne peut pas être exprimée comme le carré d'une somme simple).

Une alternative intéressante consiste à utiliser les sommes d'Ewald tri-dimensionnelles en intercalant une tranche de vide entre les images périodiques dans la direction z . Cependant, les tranches de vide se comportent comme une série de condensateurs : si le système considéré possède un moment dipolaire selon z , il apparaît alors un champ électrique non physique. Il est possible d'ajouter un terme correctif qui permet d'obtenir le bon comportement limite dans le cas d'un système infiniment fin [180] :

$$\mathcal{U}_c = -\frac{2\pi}{L^3} \mathcal{M}_z^2, \tag{A.9}$$

où $\mathcal{M}_z = \sum_{\alpha} q_{\alpha}$ est le moment dipolaire selon z de la boîte de simulation. Si le système possède une épaisseur finie, il faut ajouter des termes d'ordre supérieur. Cependant, il a été montré que cette correction à l'ordre le plus bas était suffisante lorsque l'épaisseur de vide entre les images périodiques du système variait entre 3 et 5 fois la taille du système simulé [180] (par ailleurs les systèmes que nous étudions sont symétriques et ne possèdent donc pas de moment dipolaire selon z). Dans le cadre de l'étude présentée au chapitre III, nous avons utilisé cette méthode avec une épaisseur de vide de 3 fois la taille du système simulé.

3 Simulations dans l'ensemble NVT : thermostat de Nosé-Hoover

Pour maintenir le système étudié à température constante, nous avons utilisé un thermostat de Nosé-Hoover, dont nous rappelons succinctement le principe dans la suite.

Pour traiter la dynamique d'un système en contact avec un réservoir, Nosé propose d'introduire un degré de liberté supplémentaire représentant ce réservoir, et de réaliser les simulations dans le système étendu ainsi obtenu [123]. L'énergie peut circuler entre le réservoir et le système (cette méthode est très similaire à l'utilisation d'un piston pour contrôler le volume d'un échantillon); le réservoir possède une certaine inertie thermique, qu'il faut ajuster de manière empirique : si l'inertie thermique est trop grande, les échanges d'énergie sont très faibles et on retrouve une simulation dans l'ensemble NVE; au contraire si l'inertie est trop faible, il en résulte des oscillations de l'énergie et le système n'arrive pas à atteindre l'équilibre. Dans la formulation de Hoover [72], les échanges thermiques apparaissent par l'intermédiaire d'une force de frottement thermodynamique.

Lorsque le liquide est mis en écoulement, le système n'est plus thermostaté que dans la direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement et à la direction du cisaillement, afin de ne pas perturber la dynamique du système. L'énergie thermique se redistribue alors spontanément sur les trois degrés de liberté des particules.

Annexe B

Calcul du potentiel ζ sur une paroi glissante

Nous avons présenté dans la section 1.2.3 du chapitre III le calcul classique du potentiel ζ pour deux effets électrocinétiques conjugués : courant d'écoulement et électro-osmose. Nous allons à présent détailler comment ce calcul est modifié lorsque la condition limite de non-glissement cesse d'être vérifiée.

1 Courant d'écoulement

Pour déterminer l'expression du courant d'écoulement, nous nous plaçons dans une situation plus générale d'un canal de section quelconque, représenté sur la figure B.1. On suppose que la longueur de Debye est très petite devant la dimension caractéristique

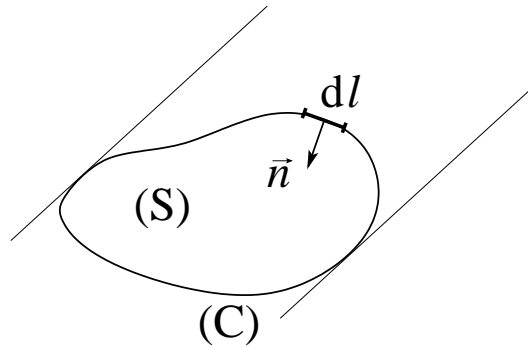


FIG. B.1 : Schéma du canal utilisé pour déterminer l'expression du potentiel ζ .

R du canal, ainsi que devant la courbure locale r du canal sur l'ensemble de son contour. À l'échelle de la DCE, on peut ainsi considérer que la surface du canal est localement plane.

La contribution élémentaire au courant d'écoulement due au déplacement de la DCE en vis-à-vis de la tranche de canal de longueur dl est :

$$dI_e = dl \int_0^\infty \rho_e(n)v(n)dn, \quad (\text{B.1})$$

où ∞ représente une distance grande devant κ^{-1} , et n est la coordonnée normale à la surface. En substituant ρ_e grâce à l'équation de Poisson (III.1), on obtient :

$$dI_e = -\varepsilon_d dl \int_0^\infty \frac{d^2V}{dn^2} v(n) dn. \quad (\text{B.2})$$

En présence de glissement à la paroi, les conditions aux limites sont modifiées. Au niveau de la paroi, la vitesse vérifie la condition de glissement partiel : $v(0) = b d_n v$ (on suppose de plus que la longueur de glissement b est petite devant la courbure locale) ; on note $V_0 = V(0)$ la valeur du potentiel électrique à la paroi. Loin de la paroi, le potentiel est constant : $d_n V = 0$, fixé par convention à $V(\infty) = 0$. Pour évaluer l'intégrale (B.2), nous allons effectuer deux intégrations par parties :

$$dI_e = -\varepsilon_d dl \left\{ \left[\frac{dV}{dn} v \right]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{dV}{dn} \frac{dv}{dn} dn \right\} \quad (\text{B.3})$$

$$= -2\varepsilon_d dl \left\{ - \frac{dV}{dn} \Big|_{n=0} v(0) - \left[V \frac{dv}{dn} \right]_0^\infty + \underbrace{\int_0^\infty V \frac{d^2v}{dn^2} dn}_{=\mathcal{O}(\kappa^{-1}/R) \ll 1} \right\} \quad (\text{B.4})$$

$$= -2\varepsilon_d dl \left\{ - \frac{dV}{dn} \Big|_{n=0} \times b \frac{dv}{dn} \Big|_{n=0} + V_0 \frac{dv}{dn} \Big|_{n=0} \right\} \quad (\text{B.5})$$

$$= -2\varepsilon_d dl \times V_0 \frac{dv}{dn} \Big|_{n=0} \left\{ 1 + b \frac{-d_n V(0)}{V_0} \right\} \quad (\text{B.6})$$

Pour obtenir l'expression du courant total, il reste à intégrer cette expression sur le contour du canal :

$$I_e = -\varepsilon_d V_0 \left(1 + b \frac{-d_n V(0)}{V_0} \right) \times \oint_{\mathcal{C}} \frac{dv}{dn} dl. \quad (\text{B.7})$$

Le second théorème de Green [63] nous permet alors de transformer cette expression :

$$I_e = -\varepsilon_d V_0 \left(1 + b \frac{-d_n V(0)}{V_0} \right) \times \iint_{\mathcal{S}} \Delta v dS. \quad (\text{B.8})$$

Or le laplacien de la vitesse est directement relié au forçage par l'équation de Stokes (III.15) : $\Delta v = (1/\eta)(-\nabla p) = \text{cste}$. On obtient finalement :

$$I_e = -\frac{\varepsilon_d V_0 (1 + \kappa_{\text{eff}} b)}{\eta} \times \mathcal{A} \times (-\nabla p), \quad (\text{B.9})$$

où la longueur de Debye effective κ_{eff}^{-1} est définie par $\kappa_{\text{eff}} = -d_n V(0)/V_0$, et tend vers κ^{-1} dans la limite linéaire (\mathcal{A} est l'aire de la section du canal). Le potentiel ζ , déterminé par des mesures de courant d'écoulement, est donc relié au potentiel de surface par un facteur d'amplification dynamique dû au glissement :

$$\boxed{\zeta = V_0 (1 + \kappa_{\text{eff}} b)}. \quad (\text{B.10})$$

2 Électro-osmose

Pour déterminer l'expression de la vitesse électro-osmotique, nous résolvons l'équation de Stokes avec les nouvelles conditions aux limites présentées dans la section précédente :

$$-\eta \frac{d^2 v}{dn^2} = \rho_e E_t \quad (\text{B.11})$$

En substituant ρ_e grâce à l'équation de Poisson (III.1), on obtient :

$$\eta \frac{d^2 v}{dn^2} = \varepsilon_d E_t \frac{d^2 V}{dn^2} \quad (\text{B.12})$$

On intègre une première fois cette équation en supposant que dV/dn et dv/dn s'annulent loin de la paroi :

$$\eta \frac{dv}{dn} = \varepsilon_d E_t \frac{dV}{dn}, \quad (\text{B.13})$$

De cette équation on déduit que $v(0) = b \, d_n v(0) = b(\varepsilon_d E_t / \eta) d_n V(0)$. Par une deuxième intégration entre la paroi, au niveau de laquelle $V = V_0$ et $v(0) = b \, d_n v(0)$, et un plan situé à l'extérieur de la DCE, au niveau duquel $V = 0$ et $v = \text{cste} = v_{\text{eo}}$, on obtient :

$$v_{\text{eo}} - v(0) = -\frac{\varepsilon_d E_t}{\eta} (V_0 - 0) \quad (\text{B.14})$$

$$v_{\text{eo}} = -\frac{\varepsilon_d E_t}{\eta} \left(V_0 - b \left. \frac{dV}{dn} \right|_{n=0} \right), \quad (\text{B.15})$$

d'où l'expression de la vitesse électro-osmotique :

$$v_{\text{eo}} = -\frac{\varepsilon_d \zeta}{\eta} \times E_t, \quad (\text{B.16})$$

avec pour le potentiel ζ :

$$\boxed{\zeta = V_0(1 + \kappa_{\text{eff}} b)}. \quad (\text{B.17})$$

L'identité des potentiels ζ obtenus pour les deux phénomènes indique que la relation de réciprocité d'Onsager est toujours vérifiée.

Annexe C

Simulations sans électrolyte

Dans le chapitre III, nous avons présenté une étude de l'influence des propriétés de surface sur la dynamique de la DCE. Afin de tester la robustesse des effets observés (voir la section 5.2), nous avons réalisé des simulations complémentaires en l'absence d'électrolyte.

Hormis l'absence de sel, les paramètres des simulations effectuées sont essentiellement identiques à ceux présentés dans la section 2. En particulier la charge de surface est fixée à $\Sigma = 0,2e/\sigma^2$. Nous avons cependant étudié l'influence de la permittivité du liquide : différentes simulations ont été effectuées pour $\ell_B \in [0,25; 5]$. Nous allons dans cette annexe détailler les résultats obtenus concernant les propriétés électrostatiques des systèmes étudiés.

En l'absence d'électrolyte, les seuls ions en solution sont les contre-ions dont la charge totale compense exactement la charge des surfaces. L'équation de Poisson-Boltzmann devient :

$$\beta e \Delta V = -4\pi\ell_B e \rho_0 e^{-\beta e V}, \quad (\text{C.1})$$

où ρ_0 représente la densité en ions de référence, pour laquelle $V = 0$.

Cette équation peut être résolue analytiquement dans le cas d'un liquide confiné entre deux parois de même charge surfacique (nous nous limiterons au cas d'ions monovalents). Considérons deux parois situées en $z = \pm h/2$, de charge surfacique $\Sigma < 0$. On obtient pour le potentiel :

$$\beta e V_{\text{PB}}(z) = \ln [\cos^2(Kz)] \quad (\text{C.2})$$

et pour le profil de densité d'ions :

$$\rho_i = \rho_m / \cos^2(Kz), \quad (\text{C.3})$$

où ρ_m est la densité d'ions au niveau du plan médian $z = 0$. La longueur K^{-1} (à ne pas confondre avec la longueur de Debye κ^{-1}) est liée à ρ_m par la relation :

$$K^2 = 2\pi\ell_B \rho_m. \quad (\text{C.4})$$

Enfin l'électro-neutralité du système nous permet de relier K^{-1} à la charge surfacique des parois Σ :

$$Kh \tan\left(\frac{Kh}{2}\right) = -2\pi\ell_B \frac{\Sigma}{e} h = \frac{h}{\ell_{\text{GC}}}, \quad (\text{C.5})$$

où ℓ_{GC} est la longueur de Gouy-Chapman, définie dans l'introduction (1.1).

Sur la figure C.1, nous avons représenté une étude typique des propriétés à l'équilibre des systèmes simulés. Malgré la forte structuration de la densité d'ions au voisinage des parois, on constate que le potentiel électrostatique, calculé à partir des profils de densité mesuré, est très bien décrit par la prédiction de Poisson-Boltzmann (C.2), sans effet de structure (figure C.1.a). Il est par conséquent possible de rendre compte des profils de densité d'ions observé à l'aide de l'expression simplifiée :

$$\rho_i(z) \propto \rho_f(z) e^{-\beta e V_{PB}(z)}, \quad (\text{C.6})$$

comme représenté sur la figure C.1.b.

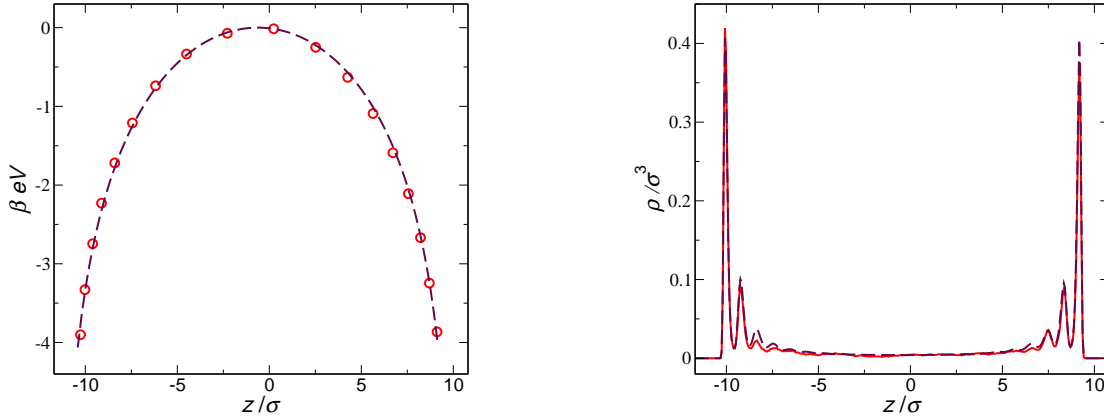


FIG. C.1 : (a). Profil de potentiel électrostatique moyenné dans les directions x et y ($\ell_B = \sigma$). (\circ) : profil calculé à partir des profils de densité mesurés et de l'équation de Poisson; ($---$) : prédiction de PB (voir le texte pour plus de détails). (b.) Profils de densité d'ions. ($---$) : profils mesurés; ($---$) : prédiction de la description de PB classique (C.6).

On note toutefois que pour les deux plus grandes longueurs de Bjerrum considérée, soit $\ell_B = 2,24\sigma$ et $\ell_B = 5,04\sigma$, la prédiction de PB ne parvient plus à décrire correctement les profils de potentiel. Cet échec n'est en fait pas surprenant : l'approche de PB modifiée proposée dans la section 3 s'appuie sur l'hypothèse que les contributions des interactions de Lennard-Jones et coulombiennes à l'énergie du système sont indépendantes; cette approximation doit cependant perdre sa validité lorsque $(\Sigma/e)\ell_B^2 > 1$, soit pour la charge de surface considérée $\ell_B > 2,24\sigma$.

Bibliographie

- [1] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN. *Handbook of mathematical functions*. Dover publications, New-York, 1991.
- [2] A.A. ALEXEYEV et O.I. VINOGRADOVA. *Colloids Surf. A*, 108 :173, 1996.
- [3] M.P. ALLEN et D.J. TILDESLEY. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [4] Y. ALMÉRAS, J.-L. BARRAT, et L. BOCQUET. *Journal de Physique IV (France)*, 10 :27, 2000.
- [5] Y. ALMÉRAS. « Calcul du coefficient de diffusion d'un fluide confiné ». Mémoire de D.E.A., École normale supérieure de Lyon, 1999.
- [6] D. ANDELMAN. Electrostatic Properties of Membranes : the Poisson-Boltzmann Theory. Dans R. LIPOWSKY et E. SACKMANN, éditeurs, *Membranes : Their Structure and Conformations*. Elsevier, 1999.
- [7] D. ANDRIENKO, B. DUNWEG, et O.I. VINOGRADOVA. *J. Chem. Phys.*, 119 :13106, 2003.
- [8] P. ATTARD, D.J. MITCHELL, et B.W. NINHAM. *J. Chem. Phys.*, 89 :4358, 1988.
- [9] P. ATTARD, M.P. MOODY, et J.W.G. TYRRELL. *Physica A*, 314 :696, 2002.
- [10] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET. *Faraday Discuss.*, 112 :119, 1999.
- [11] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :4671, 1999.
- [12] G.K. BATCHELOR. *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge University Press, 1973.
- [13] J. BAUDRY, E. CHARLAIX, A. TONCK, et D. MAZUYER. *Langmuir*, 17 :5232, 2001.
- [14] M. BAZANT et T. SQUIRES. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :066101, 2004.
- [15] J. BECHHOEFFER, J.-C. GÉMINARD, L. BOCQUET, et P. OSWALD. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :4922, 1997.
- [16] B.J. BERNE et R. PECORA. *Dynamic light scattering*. Wiley, New-York, 1976.
- [17] J. BICO, C. MARZOLIN, et D. QUÉRÉ. *Europhys. Lett.*, 47 :220, 1999.
- [18] J.R. BLAKE. *Prog. Colloid Polymer Sci.*, 70 :303, 1971.
- [19] T.D. BLAKE. *Colloids Surf.*, 47 :135, 1990.
- [20] L. BOCQUET. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 316(II) :7, 1993.
- [21] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT. *Phys. Rev. E*, 49 :3079, 1994.
- [22] E. BONACCURSO, H.-J. BUTT, et V.S.J. CRAIG. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :144501, 2003.

- [23] E. BONACCURSO, M. KAPPL, et H.-J. BUTT. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :076103, 2002.
- [24] N.P. BRANDON, G.H. KELSALL, S. LEVINE, et A.L. SMITH. *J. Appl. Electrochem.*, 15 :485, 1985.
- [25] H. BRENNER. *Chem. Eng. Sci.*, 16 :242, 1961.
- [26] D.Y.C. CHAN et R.G. HORN. *J. Chem. Phys.*, 83 :5311, 1985.
- [27] D.L. CHAPMAN. *Philos. Mag.*, 25 :475, 1913.
- [28] J.T. CHENG et N. GIORDANO. *Phys. Rev. E*, 65(031206), 2002.
- [29] E. CHIBOWSKI et A. WAKSMUNDZKI. *J. Colloid Interface Sci.*, 66 :213, 1978.
- [30] J.H. CHO, B.M. LAW, et F. RIEUTORD. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :166102, 2004.
- [31] C.H. CHOI, K. JOHAN, A. WESTIN, et K.S. BREUER. *Phys. Fluids*, 15 :2897, 2003.
- [32] N.V. CHURAEV, J. RALSTON, I.P. SERGEEVA, et V.D. SOBOLEV. *Adv. Coll. Int. Sci.*, 96 :265, 2002.
- [33] N.V. CHURAEV, V.D. SOBOLEV, et A.N. SOMOV. *J. Colloid Int. Sci.*, 97 :574, 1984.
- [34] M. CIEPLAK, J. KOPLIK, et J.R. BANAVAR. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :803, 2001.
- [35] C. COTTIN-BIZONNE. « *Hydrodynamique à l'interface solide-liquide : étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2003.
- [36] C. COTTIN-BIZONNE, C. BARENTIN, E. CHARLAIX, L. BOCQUET, et J.-L. BARRAT. *Eur. Phys. J. E*, 15 :427, 2004.
- [37] C. COTTIN-BIZONNE, J.-L. BARRAT, L. BOCQUET, et E. CHARLAIX. *Nature Mat.*, 2 :237, 2003.
- [38] C. COTTIN-BIZONNE, B. CROSS, A. STEINBERGER, et E. CHARLAIX. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :056102, 2005.
- [39] C.A. COULOMB. *Mémoires relatifs à la physique*. 1784.
- [40] V. CRAIG, C. NETO, et D. WILLIAMS. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :054504, 2001.
- [41] P.-G. DE GENNES. *Langmuir*, 18 :3413, 2002.
- [42] P. DEBYE et E. HUCKEL. *Physik. Z.*, 24 :185, 1923.
- [43] J. DUCHET. « *Système modèle polyéthylène/verre : rôle de chaînes connectrices greffées sur l'adhésion* ». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 1996.
- [44] J. DUCHET, B. CHABERT, J.-P. CHAPEL, J.-F. Gérard and J. M. CHOVELON, et N. JAFFREZIC-RENAULT. *Langmuir*, 13 :2271, 1997.
- [45] J. DUCHET, J.-P. CHAPEL, B. CHABERT, et J.-F. GERARD. *Macromolecules*, 31 :8264, 1998.
- [46] E.R. DUFRESNE, D. ALTMAN, et D.G. GRIER. *Europhys. Lett.*, 53 :264, 2001.
- [47] A. EINSTEIN. *Annalen der Physik*, 17 :549, 1905.
- [48] D. EINZEL, P. PANZER, et M. LIU. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :2269, 1990.
- [49] L.D. ESKE et D.W. GALIPEAU. *Colloids Surf. A*, 154 :33, 1999.

-
- [50] P.P. EWALD. *Ann. Phys.*, 64 :253, 1921.
- [51] L.P. FAUCHEUX et A.J. LIBCHABER. *Phys. Rev. E*, 49 :5158, 1994.
- [52] H. FAXEN. *Ark. Mat. Astron. Fys.*, 17 :27, 1923.
- [53] M.I.M. FEITOSA et O.N. MESQUITA. *Phys. Rev. A*, 44 :6677, 1991.
- [54] D. FRENKEL et B. SMIT. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, London, seconde édition, 2002.
- [55] J.B. FREUND. *J. Chem. Phys.*, 116 :2194, 2002.
- [56] T.M. GALEA et P. ATTARD. *Langmuir*, 20 :3477, 2004.
- [57] P. GANATOS, S. WEINBAUM, et R. PFEFFER. *J. Fluid Mech.*, 84 :79, 1978.
- [58] P. GANATOS, S. WEINBAUM, et R. PFEFFER. *J. Fluid Mech.*, 99 :755, 1980.
- [59] J. GAO, W.D. LUEDTKE, et U. LANDMAN. *J. Chem. Phys.*, 106 :4309, 1997.
- [60] J.-M. GEORGES, S. MILLOT, J.-L. LOUBET, et A. TONCK. *J. Chem. Phys.*, 98 :7345, 1993.
- [61] A.J. GOLDMAN, R.G. COX, et H. BRENNER. *Chem. Eng. Sci.*, 22 :637, 1967.
- [62] G. GOUY. *J. Phys.*, 9 :457, 1910.
- [63] I.S. GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK. *Table of integrals, series, and products*. Academic press, sixth édition, 2000.
- [64] S. GRANICK, Y. ZHU, et L. HYUNJUNG. *Nature Mat.*, 2 :221, 2003.
- [65] H. GREBERG et R. KJELLANDER. *J. Chem. Phys.*, 108 :2940, 1998.
- [66] S.A. GUPTA, H.D. COCHRAN, et P.T. CUMMINGS. *J. Chem. Phys.*, 107 :10316, 1997.
- [67] J. HAPPEL et H. BRENNER. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Kluwer, 1973.
- [68] S.H. HELL, G. REINER, C. CREMER, et E.H.K. STELZER. *Journal of Microscopy*, 169 :391, 1993.
- [69] C.L. HENRY, C. NETO, D.R. EVANS, S. BIGGS, et V.S.J. CRAIG. *Physica A*, 339 :60, 2004.
- [70] H. HERVET et L. LÉGER. *C. R. Physique*, 4 :241, 2003.
- [71] S.T. HESS et W.W. WEBB. *Biophys. J.*, 83 :2300, 2002.
- [72] W.G. HOOVER. *Phys. Rev. A*, 34 :2499, 1986.
- [73] R.G. HORN, D.T. SMITH, et W. HALLER. *Chem. Phys. Lett.*, 162 :404, 1989.
- [74] K. HU et A.J. BARD. *Langmuir*, 13 :5114, 1997.
- [75] R.J. HUNTER. *Zeta potential in colloid science*. Academic Press, London, 1981.
- [76] R.J. HUNTER. *Foundations of colloid science*. Oxford Univ. Press, Oxford, seconde édition, 2001.
- [77] N. ISHIDA, T. INOUE, M. MIYAHARA, et K. HIGASHITANI. *Langmuir*, 16 :6377, 2000.
- [78] J. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, seconde édition, 1992.
- [79] J.N. ISRAELACHVILI. *J. Colloid Int. Sci.*, 110 :263, 1986.
- [80] A. JABBARZADEH, J.D. ATKINSON, et R.I. TANNER. *Phys. Rev. E*, 61 :690, 2000.

- [81] K.L. JOHNSON. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1996.
- [82] P. JOSEPH et P. TABELING. *Phys. Rev. E*, 71 :035303, 2005.
- [83] C. JOURNET, S. MOULINET, C. YBERT, S. PURCELL, et L. BOCQUET. *Europhys. Lett.*, 71 :104, 2005.
- [84] P. KASK, R. GÜNTHER, et P. AXHAUSEN. *Eur. Biophys. J.*, 25 :163, 1997.
- [85] G.H. KELSALL, S. TANG, S. YURDAKUL, et A.L. SMITH. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 :3887, 1996.
- [86] Y.W. KIM et R.R. NETZ. soumis à *Phys. Rev. Lett.*
- [87] O.A. KISELEVA, V.D. SOBOLEV, et N.V. CHUAREV. *Colloid J.*, 61 :263, 1999.
- [88] R. KJELLANDER, T. AKERSSON, B. JONSSON, et S. MARCELJA. *J. Chem. Phys.*, 97 :1424, 1992.
- [89] R. KJELLANDER et S. MARCELJA. *J. Chem. Phys.*, 82 :2122, 1985.
- [90] R. KJELLANDER et S. MARCELJA. *J. Phys. Chem.*, 90 :1230, 1986.
- [91] D.E. KOPPEL. *Phys. Rev. A*, 10 :1938, 1974.
- [92] H.J. KREUZER, R.L.C. WANG, et M. GRUNZE. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :8384, 2003.
- [93] O. KRICHEVSKY et G. BONNET. *Rep. Prog. Phys.*, 65 :251, 2002.
- [94] A. LAFUMA et D. QUÉRÉ. *Nature Mat.*, 2 :457, 2003.
- [95] P. LANÇON, G. BATROUNI, L. LOBRY, et N. OSTROWSKY. *Europhys. Lett.*, 54 :28, 2001.
- [96] P. LANÇON, G. BATROUNI, L. LOBRY, et N. OSTROWSKY. *Physica A*, 304 :65, 2002.
- [97] J. LASKOWSKI et J.A. KITCHENER. *J. Colloid Interface Sci.*, 29 :670, 1969.
- [98] E. LAUGA et M.P. BRENNER. *Phys. Rev. E*, 70 :026311, 2004.
- [99] E. LAUGA, M.P. BRENNER, et H.A. STONE. Microfluidics : the no-slip boundary condition. Dans C. Tropea J. FOSS et A. YARIN, éditeurs, *Handbook of Experimental Fluid Dynamics*, Chapitre 15. Springer, 2005. À paraître, cond-mat/0501557.
- [100] E. LAUGA et T.M. SQUIRES. « Brownian motion near a partial slip boundary, a local probe of the no-slip condition ». preprint, cond-mat/0506212.
- [101] E. LAUGA et H.A. STONE. *J. Fluid Mech.*, 489 :55, 2003.
- [102] B. LEFEVRE. « Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans les systèmes solides poreux/liquides non mouillants ». Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2002.
- [103] V.G. LEVICH. *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1962.
- [104] Y. LEVIN. *Rep. Prog. Phys.*, 65 :1577, 2002.
- [105] B. LIN, J. YU, et S.A. RICE. *Phys. Rev. E*, 62 :3909, 2000.
- [106] Z. LIN et S. GRANICK. *Langmuir*, 19 :7061, 2003.
- [107] N. LIRON et S. MOCHON. *J. Eng. Math.*, 10 :287, 1976.
- [108] L. LOBRY et N. OSTROWSKY. *Phys. Rev. B*, 53 :12050, 1996.

-
- [109] D. LUMMA, A. BEST, A. GANSEN, F. FEUILLEBOIS, J.O. RÄDLER, et O.I. VINOGRADOVA. *Phys. Rev. E*, 67 :056313, 2003.
- [110] J. LYKLEMA. *Fundamentals of interface and colloid science*, volume 2. Academic Press, London, 1995.
- [111] E. MADELUNG. *Phys. Z.*, 19 :524, 1918.
- [112] D. MAGDE, E. ELSON, et W.W. WEBB. *Phys. Rev. Lett.*, 29 :705, 1972.
- [113] P. MARK et L. NILSSON. *J. Phys. Chem. A*, 105 :9954, 2001.
- [114] V. MARRY, J.F. DUFRECHE, M. JARDAT, G. MERIGUET, P. TURQ, et F. GRUN. *Coll. Surf. A*, 222 :147, 2003.
- [115] V. MARRY, P. TURQ, T. CARTAILLER, et D. LEVESQUE. *J. Chem. Phys.*, 117 :3454, 2002.
- [116] T. MASON et D. WEITZ. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1250, 1995.
- [117] J.C. MAXWELL. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, 170 :231, 1867.
- [118] M.E. MCGOVERN, K.M.R. KALLURY, et M. THOMPSON. *Langmuir*, 10 :3607, 1994.
- [119] P. MORSE et H. FESHBACH. *Methods of theoretical physics*. McGraw-Hill, 1953.
- [120] C. NETO, V.S.J. CRAIG, et D.R.M. WILLIAMS. *Eur. Phys. J. E*, 12 :S71, 2003.
- [121] R.R. NETZ. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :138101, 2003.
- [122] R.R. NETZ. *Curr. Op. Coll. Int. Sci.*, 9 :192, 2004.
- [123] S. NOSÉ. *Mol. Phys.*, 52 :255, 1984.
- [124] R.W. O'BRIEN. *J. Colloid Interface Sci.*, 92 :204, 1983.
- [125] R.W. O'BRIEN et L.R. WHITE. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 74 :1607, 1978.
- [126] L. ONSAGER. *Phys. Rev.*, 37 :405, 1931.
- [127] L. ONSAGER. *Phys. Rev.*, 38 :2265, 1931.
- [128] J. OU, B. PEROT, et J.P. ROTHSTEIN. *Phys. Fluids*, 16 :4635, 2004.
- [129] F. OZON. « *Adsorption de polyampholytes sur des surfaces chargées* ». Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg 1, 2001.
- [130] F. OZON, J.-M. DI MEGLIO, et J.-F. JOANNY. *Eur. Phys. J. E*, 8 :321, 2002.
- [131] P.S. PACHECO. *Parallel programming with MPI*. Morgan Kauffman, San Francisco, 1997.
- [132] A.N. PARIKH, D.L. ALLARA, I. BEN AZOUZ, et F. RONDELEZ. *J. Phys. Chem.*, 98 :7577, 1994.
- [133] H.C. PARREIRA et J.H. SCHULMAN. *Advan. Chem. Ser.*, 33 :160, 1961.
- [134] J.R. PHILIP. *Z. Angew. Math. Phys.*, 23 :960, 1972.
- [135] R. PIT. « *Mesure locale de la vitesse à l'interface solide-liquide simple : glissement et rôle des interactions* ». Thèse de Doctorat, Université Paris XI, 1999.
- [136] R. PIT, H. HERVET, et L. LÉGER. *Tribol. Lett.*, 7 :147, 1999.
- [137] R. PIT, H. HERVET, et L. LÉGER. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5) :980, 2000.
- [138] S.J. PLIMPTON. *J. Comp. Phys.*, 117 :1, 1995.
- [139] N.V. PRIEZJEV et S.M. TROIAN. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :018302, 2004.

- [140] H. QIAN. *Biophysical Chemistry*, 38 :49, 1990.
- [141] H. QIAN et E.L. ELSON. *Appl. Opt.*, 30 :1185, 1991.
- [142] R. QIAO et N.R. ALURU. *J. Chem. Phys.*, 118 :4692, 2003.
- [143] R. QIAO et N.R. ALURU. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :198301, 2004.
- [144] S. RICHARDSON. *J. Fluid Mech.*, 59 :707, 1973.
- [145] R. RIGLER et E.S. ELSON, éditeurs. *Fluorescence Correlation Spectroscopy : Theory and Applications*. Springer, 2001.
- [146] R. RIGLER, U. METS, J. WIDENGREN, et P. KASK. *Eur. Biophys. J.*, 22 :169, 1993.
- [147] U. SAXEN. *Wied. Ann.*, 47 :46, 1892.
- [148] P.J. SCALES, F. GRIESER, T.W. HEALY, L.R. WHITE, et D. CHAN. *Langmuir*, 8 :965, 1992.
- [149] R. SCHASFOORT, S. SCHLAUTMANN, J. HENDRIKSE, et A. VAN DEN BERG. *Science*, 286 :942, 1999.
- [150] T. SCHMATKO. « *Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide : rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique* ». Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2003.
- [151] T. SCHMATKO, H. HERVET, et L. LÉGER. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :244501, 2005.
- [152] E. SCHNELL. *J. Appl. Phys.*, 27(10) :1149, 1956.
- [153] R. SCHWEISS, P.B. WELZEL, C. WERNER, et W. KNOLL. *Langmuir*, 17 :4304, 2001.
- [154] P. SCHWILLE et E. HAUSTEIN. « Fluorescence Correlation Spectroscopy ». Précédemment publié dans *Biophysics Textbook Online (BTOL)*.
- [155] M. von SMOLUCHOWSKI. *Handbuch der Electricität und des Magnetismus*, volume II. Graetz, 1921.
- [156] V.P. SOKHAN, D. NICHOLSON, et N. QUIRKE. *J. Chem. Phys.*, 115 :3878, 2001.
- [157] K. STARCHEV, J. ZHANG, et J. BUFFLE. *J. Colloid Interface Sci.*, 203 :189, 1998.
- [158] R. STEITZ, T. GUTBERLET, T. HAUSS, B. KLÖSGEN, R. KRASTEVEV, S. SCHEM-MEL, A.C. SIMONSEN, et G.H. FINDENEGG. *Langmuir*, 19 :2409, 2003.
- [159] O. STERN. *Z. Elektrochem.*, 30 :508, 1924.
- [160] H. STONE, A. STROOCK, et A. AJDARI. *Ann. Rev. Flu. Mech.*, 36 :381, 2004.
- [161] G. SUN, E. BONACCURSO, V. FRANZ, et H.-J. BUTT. *J. Chem. Phys.*, 117(22) :10311, 2002.
- [162] P. TABELING. *C. R. Physique*, 5 :531, 2004.
- [163] T. TASSAING, M.-C. BELLISENT-FUNEL, B. GUILLOT, et Y. GUISSANI. *Europhys. Lett.*, 42 :265, 1998.
- [164] P.A. THOMPSON et M.O. ROBBINS. *Phys. Rev. A*, 41 :6830, 1990.
- [165] P.A. THOMPSON et S.M. TROIAN. *Nature*, 389 :360, 1997.
- [166] D.M. TOLSTOI. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 85 :1089, 1952. en Russe.
- [167] D.C. TRETHERWAY et C.D. MEINHART. *Phys. Fluids*, 14 :9, 2002.

-
- [168] D.C. TRETHERWAY et C.D. MEINHART. *Phys. Fluids*, 16 :1509, 2004.
- [169] D.C. TRETHERWAY, S. STONE, et C.D. MEINHART. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 49 :215, 2004.
- [170] C.P. TRIPP et M.L. HAIR. *Langmuir*, 8 :1120, 1992.
- [171] J.W.G. TYRRELL et P. ATTARD. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17) :176104, 2001.
- [172] J.W.G. TYRRELL et P. ATTARD. *Langmuir*, 18 :160, 2002.
- [173] O.I. VINOGRADOVA. *Langmuir*, 11 :2213, 1995.
- [174] O.I. VINOGRADOVA. *Int. J. Mineral Process.*, 56 :31, 1999.
- [175] O.I. VINOGRADOVA, N.F. BUNKIN, N.V. CHURAEV, O.A. KISELEVA, A.V. LOBEYEV, et B.W. NINHAM. *J. Colloid Interface Sci.*, 173 :443, 1995.
- [176] O.I. VINOGRADOVA et G.E. YAKUBOV. « Surface Roughness and Hydrodynamic Boundary Conditions ». preprint, cond-mat/0510462.
- [177] O.I. VINOGRADOVA et G.E. YAKUBOV. *Langmuir*, 19 :1227, 2003.
- [178] K. WATANABEE, Y. UDAGAWA, et H. UDAGAWA. *J. Fluid Mech.*, 381 :225, 1999.
- [179] A.H. WIDMANN et D.B. ADOLF. *Comput. Phys. Comm.*, 107 :167, 1997.
- [180] I.C. YEH et M.L. BERKOWITZ. *J. Chem. Phys.*, 111 :3155, 1999.
- [181] Y. ZHU et S. GRANICK. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :096105, 2001.
- [182] Y. ZHU et S. GRANICK. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :106102, 2002.

Résumé :

Ce travail a pour objectif d'étudier l'influence des propriétés de surface sur la nanohydrodynamique de liquides simples au voisinage de parois solides.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à la détermination de la condition limite hydrodynamique à l'interface liquide/solide ; pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode fondée sur la mesure, par spectroscopie de corrélation de fluorescence, du mouvement thermique de colloïdes confinés. Nous montrons que, sur des surfaces lisses, la condition limite est influencée par les propriétés de mouillage de la paroi : tandis que l'hypothèse de non-glissement est respectée sur les parois mouillantes, nous observons un glissement du liquide sur les parois non-mouillantes, avec une longueur caractéristique de 18 ± 5 nm. Nous montrons de plus que, en l'absence de forçage extérieur, la présence d'une rugosité nanométrique à l'interface augmente les frottements et supprime le phénomène de glissement.

Dans une deuxième partie, nous avons exploré, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire, les conséquences de ces modifications de la condition limite aux interfaces sur la dynamique des systèmes chargés. Sur des parois mouillantes, nous validons la description continue classique. Sur des parois non-mouillantes en revanche, nous mettons en évidence la possibilité d'une forte amplification des différents effets électrocinétiques.

Mots-clés : hydrodynamique, interfaces, glissement liquide/solide, électrocinétique, microfluidique, spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS), dynamique moléculaire.

Nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces : from experimental characterization without external forcing to consequences on the dynamics of charged systems

This work concerns the interplay between surface properties and nanohydrodynamics of simple liquids in the vicinity of solid surfaces.

In a first part, we have developed a new method to characterize the hydrodynamic boundary condition (HBC) relying solely on the measurement of the thermal motion of confined colloids, using a home build fluorescence correlation spectroscopy (FCS) setup. We show that, for smooth surfaces, the HBC depends on the wetting properties of the wall : while the no-slip assumption is fulfilled on hydrophilic surfaces, a finite slippage is measured on hydrophobic surfaces, with a characteristic slip length of 18 ± 5 nm.

In a second part, we investigated the consequences of such modifications of the HBC on the dynamics of charged systems. For wetting surfaces, this work provides a clear interpretation for the traditional continuum description. In contrast, for non-wetting surfaces, we show that electrokinetic effects are considerably amplified by the existence of a slippage at the solid substrate.

Key-words : hydrodynamics, interfaces, liquid/solid slippage, electrokinetics, microfluidics, fluorescence correlation spectroscopy (FCS), molecular dynamics.