



HAL
open science

Ondes capillaires à une interface fluide fonctionnalisée : détection micromécanique de brins d'ADN

Cyril Picard

► **To cite this version:**

Cyril Picard. Ondes capillaires à une interface fluide fonctionnalisée: détection micromécanique de brins d'ADN. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007. Français. NNT: . tel-00203106

HAL Id: tel-00203106

<https://theses.hal.science/tel-00203106>

Submitted on 9 Jan 2008

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

T H E S E

pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPG

spécialité **Mécanique des Fluides et Transferts**

préparée au **Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels**

dans le cadre de l'**École Doctorale Mécanique et Énergétique**

présentée et soutenue publiquement par

Cyril Picard

le 25 Avril 2007

**Ondes capillaires à une
interface fluide fonctionnalisée :
détection micromécanique
de brins d'ADN**

Directeur de thèse : Laurent Davoust

JURY

M. Roger Prud'Homme	Président
Mme Anne Renault	Rapporteur
M. Marc Fermigier	Rapporteur
M. Franz Bruckert	Examineur
M. Laurent Davoust	Directeur de thèse

Remerciements

Au hasard d'un passage furtif à l'école d'Hydraulique, pendant mon stage de DEA effectué alors à Stockholm, je rencontre de manière fortuite Laurent Davoust qui me propose un sujet de thèse des plus intrigants. Je saisis l'opportunité et découvre un thème de recherche original, riche, passionnant.

A l'issue des quelques années inoubliables passées au LEGI, je tiens tout d'abord à remercier Laurent. Il m'a offert la chance de me pencher sur un sujet des plus captivants dans d'excellentes conditions de travail grâce à son implication constante tout au long de ma thèse. Par son enthousiasme et son esprit critique, Laurent a largement contribué à conforter mon goût pour le travail de recherche. Très rapidement, il m'a accordé une grande confiance. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Lors de nos discussions opportunes, Jean-Luc Achard a su guider mes premiers pas dans un contexte interdisciplinaire parfois déroutant. Par ses remarques pertinentes, il m'a aidé concrètement à me situer dans ce contexte. Je l'en remercie vivement.

Sans l'apport du Laboratoire de Génie Enzymatique et Biomoléculaire, ce travail n'aurait tout simplement pas existé. Dans le cadre de notre collaboration Agnès Girard-Egrot, Daphné Thomas ont établi le protocole de biochimie mis en oeuvre lors des expériences. Je tiens à les remercier pour cette contribution décisive et tout particulièrement Daphné qui a eu la patience de m'inculquer les rudiments essentiels concernant les techniques expérimentales de physico-chimie, lors de notre travail commun au LEGI.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude envers les membres du Jury qui ont pris le temps d'évaluer mon travail et notamment ce pesant manuscrit. Par leurs remarques judicieuses ils m'ont apporté un éclairage nouveau qui permettra indéniablement de donner une orientation pertinente à la suite de ce projet pluridisciplinaire.

Ma thèse doit également beaucoup à la compétence du personnel du LEGI. Le pool technique m'a aidé à concevoir et à réaliser une myriade de pièces indispensables à la construction du dispositif expérimental. Un grand merci à Vincent Govart et Jean-Marie Miscioscia pour leur participation active et une mention spéciale pour Joseph Virone qui a même pris le temps de nous apprendre quelques passes de rock entre deux passes à la fraiseuse. Merci à Jean-Paul Barbier-Neyret dont le savoir-faire et la disponibilité m'ont été d'un grand secours tant pour la réalisation que la réparation de

montages électroniques. Merci à Gabriel Fournier et à Michel Riondet qui m'ont toujours rendu services dans ma quête de matériels exotiques. Je souhaite aussi remercier Muriel Lagauzère et Laurent Terrier qui m'ont souvent sorti des embûches de la programmation sous Labview ainsi que François Bonnel qui a toujours su visualiser les solutions relatives à nos problèmes en optique, sans oublier Milé le solid worker. Merci à Jean-Marc Barnoud et aux gars de l'infra pour leur aide au cours de l'aménagement de la salle de manip MIP, ainsi qu'à Benjamin, Loïc, Kevin et Gabi pour le secours informatique. Merci à Frédéric et Souad pour toutes les impressions irréprochables même de dernière minute. Et bien entendu Merci à Nicole, Geneviève, Sylvie et l'ensemble des bonnes fées du LEGI qui m'ont aidé à résoudre les problèmes administratifs dont je suis si friand.

De ces quelques années passées au LEGI, je garderai en mémoire l'ambiance extraordinaire qui s'est créée avec mes compagnons de route. Sans aucun doute, elle a constitué une motivation majeure, et le point de départ de fortes amitiés. Cette ambiance, associée au souvenir de mazagrans remplis de café fumant, a été le cadre, d'échanges vrais, de riches débats et de multiples questionnements. Merci à Fares pour sa générosité démesurée et son écoute infinie, à Philippe pour les rebonds scientifiques à Linda pour sa gentillesse, à Ervin pour tous les services rendus, à Marie et Amandine pour leur bonne humeur, à Claudio pour les coups de main sous L^AT_EX, ... Les quelques lignes dont je dispose ne me permettent pas de mentionner tous ceux qui m'ont touché et que je n'oublierai pas. Bon courage à Stéphane pour les derniers mètres du thésathlon!

Je pense également à Christelle et Mathieu qui comptent beaucoup pour moi. Merci pour leur soutien, leurs attentions et les moments, notamment les rando vélo, que nous avons partagées.

Je ne sais comment remercier ma famille pour sa compréhension, son implication et son réconfort. Merci pour tous les moments de détente à Annecy, en Provence ou à Strasbourg. Merci à tous ceux qui ont participé à ma soutenance. Je pense à Pierre et Brigitte qui nous ont accueillis dans des conditions idéales de préparation, à toutes les petites mains qui m'ont déchargé de l'organisation du pot notamment Térésa, ainsi qu'aux nombreuses personnes venues m'écouter. Mille mercis à Elisabeth et Michel pour tout le temps consacré à la cueillette si ce n'est parfois la récolte des fautes d'orthographe sur l'ensemble du manuscrit.

Il est certain qu'Estelle est la personne qui m'a fait le plus vibrer ces dernières années. Sa patience, sa volonté, son dévouement ont toujours su adoucir mon humeur parfois oscillante (avec une manip pareille faut dire ...). Lumière des longs mois de rédaction, Estelle a tout simplement éclairé mes réflexions parfois emmêlées. Merci, mon étoile attentionnée.

*A Papinou,
source de ma curiosité scientifique.*

The pure and simple truth is rarely pure and never simple.

OSCAR WILDE

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction	1
1 Détection de biomolécules	5
1.1 Biocapteurs et biopuces : état de l’art	5
1.1.1 Contexte actuel	5
1.1.2 Principe de fonctionnement d’une biopuce à ADN	6
1.1.3 Revue des techniques actuelles	8
1.2 Vers une biopuce fluide	13
1.2.1 Systèmes lipidiques organisés pour la fixation d’espèces poly- nucléotidiques	14
1.2.2 Fonctionnalisation interfaciale et bioréception	15
1.2.3 Détection des molécules à l’interface	17
1.3 Caractérisation micromécanique d’une interface fluide	18
1.3.1 Interface fluide	19
1.3.2 Tension de surface et mesure statique	23
1.3.3 Paramètres dynamiques interfaciaux	27
1.3.4 Technique retenue pour notre application	45
1.4 Conclusion	45
2 Ondes gravito-capillaires	47
2.1 Ondes capillaires excitées par oscillation de la gravité	47
2.1.1 Ondes de Faraday et ondes de ménisque	48
2.1.2 Atténuation des ondes	54
2.1.3 Régime transitoire, régime stationnaire	58
2.2 Hydrodynamique d’ondes de surface	60
2.2.1 Hydrodynamique des phases adjacentes à l’interface	61
2.2.2 Atténuation radiale et ondes quasi-stationnaires	65
2.2.3 Bilan à l’interface fluide	70

2.2.4	Influence des paramètres de volume sur la trajectoire des particules fluides	77
2.3	Géométrie d'ondes à une interface liquide gaz	82
2.3.1	Écritures simplifiées pour une interface liquide gaz	82
2.3.2	Impact de la viscoélasticité interfaciale	90
2.3.3	Sensibilité aux paramètres interfaciaux	97
2.4	Conclusion	100
3	Modélisation du transport chimique à l'interface	103
3.1	Objectifs	103
3.2	Equations de transport	105
3.2.1	Écriture intrinsèque	105
3.2.2	Mise en forme tensorielle	110
3.2.3	Analyse physique du problème transitoire, développement en perturbation	112
3.3	Solutions au premier ordre	121
3.3.1	Résolution dans l'espace de Laplace	121
3.3.2	Retour dans l'espace physique	126
3.3.3	Expressions asymptotiques aux temps longs	130
3.4	Transitoire chimique dans trois cas limites	131
3.4.1	Transport interfacial d'un surfactant insoluble	131
3.4.2	Vieillissement contrôlé par la sorption	132
3.4.3	Vieillissement contrôlé par la diffusion	133
3.5	Transport chimique et propriétés interfaciales	136
3.5.1	Bulles ou gouttes pulsées et réseau d'ondes	136
3.5.2	Compléments sur le transport chimique à une interface perturbée par un réseau d'ondes	137
3.5.3	Loi de comportement pour le module dilatationnel	138
3.5.4	Cas d'un surfactant insoluble	140
3.6	Conclusion	145
4	Caractérisation expérimentale des propriétés interfaciales	147
4.1	Dispositif expérimental	148
4.1.1	Excitation des ondes	149
4.1.2	Mesure de pente par réfractométrie	156
4.1.3	Mesure de déplacement par interférométrie	163
4.1.4	Optimisation du montage optique	168
4.1.5	Automatisation	168
4.2	Identification des paramètres d'intérêt	169

4.2.1	Ménisque statique	170
4.2.2	Régime dynamique	172
4.2.3	Amplitude au centre	176
4.3	Protocole expérimental	179
4.3.1	Procédure de caractérisation de l'interface	179
4.3.2	Physico-chimie	181
4.4	Conclusion	186
5	Caractérisation d'ondes de ménisque, détection d'hybridation	189
5.1	Excitation d'ondes de ménisque	190
5.1.1	Ondes de ménisque en géométrie confinée	190
5.1.2	Influence de la courbure du ménisque statique	197
5.1.3	Influence de la contamination de l'interface	204
5.1.4	Points clés	208
5.2	Paramètres interfaciaux en régime chimique établi	209
5.2.1	Caractérisation d'une monocouche de DOGS	209
5.2.2	Paramètres micromécaniques	209
5.2.3	Sensibilité à la présence de brins d'ADN à l'interface	218
5.2.4	Sensibilité à l'hybridation	220
5.3	Etude du transitoire chimique au cour de l'adsorption d'ADN	226
5.3.1	Spectre d'amplitude	226
5.3.2	Estimation de la tension de surface	238
5.4	Conclusion	241
	Conclusion et Perspectives	243
	Bibliographie	247
A	Ecriture tensorielle exacte des bilans à l'interface fluide	259
A.1	Ecriture explicite des équations	259
A.2	Choix des métriques	261
A.3	Equations sous forme tensorielle	266
B	Calcul des racines caractéristiques du transitoire chimique	273
C	Transport chimique en présence d'une diffusivité interfaciale in-	
	finie	275

Introduction

Le développement de systèmes pour la détection précise et rapide de molécules biochimiques est un des enjeux majeurs des biotechnologies. Que ce soit en médecine, en criminologie ou dans le contexte de normes environnementales ou agroalimentaires, on note un besoin croissant de procédés rapides et fiables pour la préparation et la manipulation d'échantillons ainsi que la détection de constituants chimiques ou biologiques spécifiques qu'ils pourraient contenir (protéines, cellules, matériel génétique, métaux toxiques, etc.). Idéalement, un dispositif portable offrant la possibilité de réaliser l'ensemble de ces opérations *in situ* limiterait fortement les risques de dénaturation des échantillons à analyser. A terme, l'objectif serait de fabriquer des laboratoires sur puce (ou labopuces) intégrant sur un même composant un ensemble d'éléments microscopiques assurant chacun des fonctions nécessaires à l'analyse d'échantillons macroscopiques prélevés dans la nature, sur un malade ou sur le lieu d'un crime.

De nombreuses techniques sont aujourd'hui disponibles pour l'étape de détection. Parmi les plus courantes, nous pouvons mentionner les test ELISA (*Enzyme-linked immunosorbent assays*) (Joos *et al.*, 2000), les dispositifs reposant sur la résonance de plasmon de surface (SPR) (Quinn *et al.*, 2000) ou encore les microbalances à Quartz (QCM) (O'Sullivan & Guilbault, 1999) sans oublier les biocapteurs ou biopuces (Caillat *et al.*, 1999; Halperin & Buhot, 2006) particulièrement indiquées comme unité de détection des futures labopuces.

Ces biopuces sont fondées pour la plupart sur le principe de la reconnaissance moléculaire. Elles comportent une couche sensible capable d'identifier de façon sélective une molécule particulière. Le principe de reconnaissance de ces biopuces repose sur l'affinité spécifique entre les deux composés d'un "couple moléculaire". Parmi l'immense variété de couples moléculaires, on peut citer les paires anticorps-antigènes ou enzymes-substrat ainsi que les paires de séquence d'ARN ou d'ADN, objet central de cette thèse. Chacune de ces paires, de nature différente offre une possibilité de reconnaissance spécifique.

Afin de détecter un composé particulier, dit substance cible, le composé complémentaire de celui recherché, appelé substance sonde, est fixé sur la couche

sensible de la biopuce. Un dispositif supplémentaire est alors nécessaire afin de traduire les modifications physico-chimiques engendrées lors de l'appariement des molécules cibles et sondes en un signal optique ou électrique, facilement mesurable. Actuellement, les biopuces reposent sur un substrat solide recouvert d'une couche sensible sur laquelle peut être déposée l'échantillon liquide contenant potentiellement une substance cible à détecter. La stratégie envisagée ici, consiste à capturer les molécules d'intérêt (sondes et cibles) à une interface fluide eau-air, par l'intermédiaire d'un film lipidique insoluble qui s'organise spontanément et spécifiquement à l'interface. Ce concept novateur de biopuce fluide offre de nouvelles opportunités telles que la possibilité de déformer l'interface sensible ou la possibilité de déplacer les molécules d'intérêt au sein de l'interface de façon à les concentrer. Ainsi les éventuelles variations de propriétés micromécaniques interfaciales induites par l'appariement des molécules cibles et sondes pourraient être directement mesurées par déformation de l'interface. La détection s'effectuerait ainsi en l'absence de dispositif supplémentaire de traduction de l'appariement moléculaire (marqueur fluorescent), ce qui constitue un intérêt potentiel de la biopuce fluide. Récemment, il a été démontré (Thomas *et al.*, 2005a,b) que la pression de surface d'une interface eau-air est sensible à la présence de brins d'ADN captés à l'interface grâce à un film lipidique. Un diagnostic micromécanique fondé sur les propriétés tensioactives de brins d'ADN peut donc être sérieusement envisagé pour la reconnaissance de molécules d'ADN à l'interface. L'enjeu du travail réalisé durant cette thèse est de développer une nouvelle méthodologie de détection fondée sur l'étirement dynamique de l'interface, dont la sensibilité est *a priori* supérieure à celle d'une mesure de pression de surface seule.

A la différence des dispositifs de rhéométrie interfaciale habituellement utilisés, incompatibles avec la plupart des exigences liées à la manipulation de matériel biologique, une technique non intrusive, fondée sur une quantité de réactif limitée et permettant d'éviter toute contamination extérieure est considérée. Un petit récipient cylindrique, rempli à ras bord d'une solution aqueuse est agité verticalement. Le réseau d'ondes capillaires ainsi créé à l'interface eau-air, induit une déformation axisymétrique de cette interface dont la géométrie est susceptible d'évoluer au cours de l'adsorption de molécules d'ADN à l'interface. En effet, la géométrie du réseau d'onde est directement liée aux propriétés micromécaniques de l'interface, sensible à la présence d'ADN. Le dispositif expérimental envisagé vise à caractériser la forme du réseau d'onde par l'intermédiaire de deux techniques optiques complémentaires qui permettent d'accéder à des mesures finement résolues dans l'espace ou dans le temps.

Avant d'aborder cette partie expérimentale, plusieurs chapitres permettront

de définir, d'une part le contexte de ce travail, et d'autre part les concepts physiques et théoriques nécessaires à la compréhension et à l'analyse des phénomènes observés.

Le premier chapitre de cette thèse décrit dans une première partie le principe de fonctionnement des biocapteurs et en particulier des puces à ADN. Il s'agit d'un bref inventaire qui offre une vue d'ensemble des systèmes d'analyse existant actuellement à l'échelle internationale. Dans ce contexte, "l'alternative fluide" est présentée dans une deuxième partie. Les atouts d'une biopuce fluide sont plus amplement détaillés, notamment en ce qui concerne l'étape de détection. La possibilité d'une détection micromécanique évoquée précédemment nous conduit naturellement à présenter dans un troisième temps, les diverses techniques de rhéométrie interfaciale envisageables pour caractériser une interface fluide. La pertinence de chacune de ces techniques quant à une utilisation en présence de matériel biologique est discutée afin de dégager une technique optimale de caractérisation. C'est ainsi que la méthodologie fondée sur un réseau d'ondes capillaires émerge en tant que réponse optimale aux exigences biologiques.

Les ondes engendrées à une interface fluide peuvent être de natures variées et dépendent entre autre du type de sollicitation. Le second chapitre distingue les différentes sources d'excitation permettant de créer un réseau d'ondes capillaires. Les caractéristiques de chaque type d'ondes obtenues sont précisées afin de sélectionner le type d'excitation adapté à notre configuration. La géométrie des ondes retenues pour notre application est alors décrite à l'aide des équations de l'hydrodynamique interfaciale. Une relation dite de dispersion liant les paramètres géométriques et les paramètres rhéologiques de l'interface est aussi mise en évidence.

Afin de mieux comprendre la dépendance entre paramètres rhéologiques et déformation de l'interface, le troisième chapitre vise à modéliser le transport chimique à l'interface. Les gradients de concentration interfaciaux directement contrôlés par les déformations subies par l'interface, ont en effet une importance capitale sur les paramètres rhéologiques. Par une approche macroscopique, une modélisation est mise en place afin de tenir compte du couplage entre les différents phénomènes physico-chimiques responsables du transport chimique à et dans l'interface. Les échanges entre sous-phase et interface sont en particulier considérés. A l'issue de ce chapitre la dépendance fréquentielle des paramètres rhéologiques interfaciaux est établie en fonction de différents paramètres physico-chimiques.

Au terme de ces trois premiers chapitres, les différentes notions utilisées pour l'interprétation et le traitement de nos mesures ont été abordées. Le quatrième chapitre décrit dans un premier temps le dispositif expérimental utilisé. En par-

ticulier, les techniques optiques de mesures développées pour la reconnaissance précise de la géométrie de l'interface sont détaillées. Les précautions à respecter afin de garantir une bonne précision des mesures font l'objet d'une attention particulière. Dans un deuxième temps, ce chapitre apporte des précisions concernant le processus de traitement des mesures utilisé pour identifier les paramètres géométriques du réseau d'ondes. Enfin, dans une troisième partie, sont présentés les réactifs utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi pour la réalisation des mesures.

Le dernier chapitre expose les résultats obtenus l'issue des mesures effectuées sur le dispositif expérimental en utilisant un protocole physico-chimique élaboré au Laboratoire de Génie Enzymatique et Biomoléculaire de Lyon dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires. Est présentée, d'une part, la dépendance fréquentielle de l'amplitude du déplacement au centre de l'interface en fonction de la géométrie de la surface au repos et de la composition du système, et d'autre part, la dépendance des paramètres rhéologiques en fonction, de nouveau, de la composition du système. Les possibilités offertes quant à la détection de brins d'ADN, à l'origine de ce travail, sont précisées au fur et à mesure de ce chapitre.

Chapitre 1

Détection de biomolécules : d'un substrat solide vers une interface fluide

1.1 Biocapteurs et biopuces : état de l'art

1.1.1 Contexte actuel

Suite au lancement du projet de séquençage du génome humain, le début des années 90 a vu l'émergence du concept de puce à ADN, proposant une alternative prometteuse aux tentatives infructueuses d'automatisation des méthodes classiques de séquençage. Motivées par l'intérêt et l'ambition d'un tel projet, les nombreuses études effectuées dans ce domaine ont rapidement fait évoluer cette nouvelle technologie. En une courte décennie, la course effrénée à la miniaturisation s'est même orientée vers la conception de laboratoire sur puce ou labopuce. Ce rêve, évoqué d'ailleurs dès les années 70, bien avant l'arrivée des premières biopuces, s'est pourtant déjà traduit par plusieurs tentatives concrètes (Torsen *et al.*, 2002). Idéalement, un labopuce peut être décrit comme un système d'analyse chimique ou biologique complètement miniaturisé de façon à intégrer dans un seul composant, l'ensemble des volumineux appareils d'analyse biologique, depuis la préparation des échantillons (Séparation cellulaire, extraction de l'ADN, marquage...) jusqu'à l'étape de diagnostic. A l'image de l'évolution du transistor en microélectronique, l'effervescence actuelle nous conduit à penser que la biopuce constituera rapidement un des nombreux éléments des futurs labopuces. Il reste cependant encore plusieurs verrous technologiques à surmonter. La fiabilité des biopuces n'est d'ailleurs pas encore complètement assurée. Elle dépend plei-

nement de l'étape essentielle qu'est la préparation des échantillons. Néanmoins, grâce aux progrès gigantesques réalisés au cours de ces 10 dernières années, on ne peut remettre en question le succès indéniable déjà rencontré par les biopuces en particulier en terme de détection.

Les biopuces actuelles sont non seulement issues de développements en biologie moléculaire et chimie combinatoire, mais sont également le fruit du mariage de procédés microtechnologiques empruntés à l'informatique et la microélectronique. Aussi, ces nouveaux outils multifonctionnels se sont-ils imposés de manière incontournable dans l'analyse génomique automatisée et plus généralement dans les micro/nano biotechnologies modernes. L'atout de tels systèmes est de constituer de véritables plates-formes technologiques intégrées, du fait de leur miniaturisation, de leur capacité de traitement en parallèle de milliers d'informations génétiques différentes, et de leur remarquable aptitude à l'automatisation. Leur utilité se manifeste par les diverses applications qu'il en est fait, incluant entre autres le génotypage, la mesure de l'expression des gènes ou la détection de mutations. Cet éventail non exhaustif est puisé dans un vaste champ d'applications, incluant le diagnostic prénatal, la recherche pharmaceutique dans l'élaboration de nouveaux médicaments, le diagnostic médical et le suivi thérapeutique, sans oublier les secteurs de la criminalité, de l'environnement ou encore de l'industrie agro-alimentaire.

1.1.2 Principe de fonctionnement d'une biopuce à ADN

Le principe de fonctionnement d'une biopuce à ADN repose sur la capacité d'hybridation de deux brins d'acides nucléiques complémentaires. L'hybridation consiste en l'appariement, par complémentarité de bases, des deux séquences d'acides nucléiques afin de former une molécule double brin, ou duplex. Breveté en 1988 par le britannique E. Southern, le concept de biopuce se base sur cette règle d'appariement pour déduire des séquences inconnues de brins d'ADN, les cibles, d'après leur hybridation avec des fragments d'ADN connus, les sondes. Il introduit également le principe que cette réaction d'hybridation peut être conduite sur un support solide (test hétérogène), au même titre que dans une phase liquide (test homogène). Ainsi, un nombre considérable de sondes moléculaires, généralement des oligo-nucléotides, sont fixées sur un support de quelques centimètres carré composé d'un matériau choisi en vertu de ses propriétés physico-chimiques (verre, silicium, or...). Ces milliers de sondes, qui présentent chacune une séquence bien spécifique différente les unes des autres, sont réparties sur des emplacements d'une centaine de micromètres carrés (Caillat *et al.*, 1999) localisés précisément sur le

support de la biopuce.

Cet ensemble support-sondes est ensuite exposé à un échantillon contenant des séquences d'acide nucléique potentiellement complémentaires des séquences sondes. Au préalable, une étape d'amplification par réaction en chaîne par polymérase (ou *polymerase chain reaction* PCR), est souvent utilisée pour répliquer un grand nombre de fois les séquences cibles afin d'augmenter la quantité de duplex cibles-sondes appariés (Dressman *et al.*, 2003). L'un des deux brins, la cible ou la sonde, est marqué par un réactif qui peut être notamment un fluorophore ou un groupement radioactif, selon le mode de détection choisi. Après une étape de lavage éliminant les molécules n'ayant pas réagi, une analyse de la surface de la puce permet de détecter les hybridations grâce aux signaux émis par les marqueurs : « lire » une puce à ADN revient alors à repérer les zones où la réaction d'hybridation a effectivement eu lieu. À partir de la carte géographique de la position des différentes zones d'hybridation, on peut déduire les séquences d'ADN présentes dans l'échantillon. L'analyse d'un l'échantillon comprend, en définitive, deux étapes essentielles :

la bioréception qui consiste en la capture des molécules cibles par les molécules sondes grâce à leur appariement

la transduction qui permet de traduire l'appariement en un signal mesurable optique ou électrique.

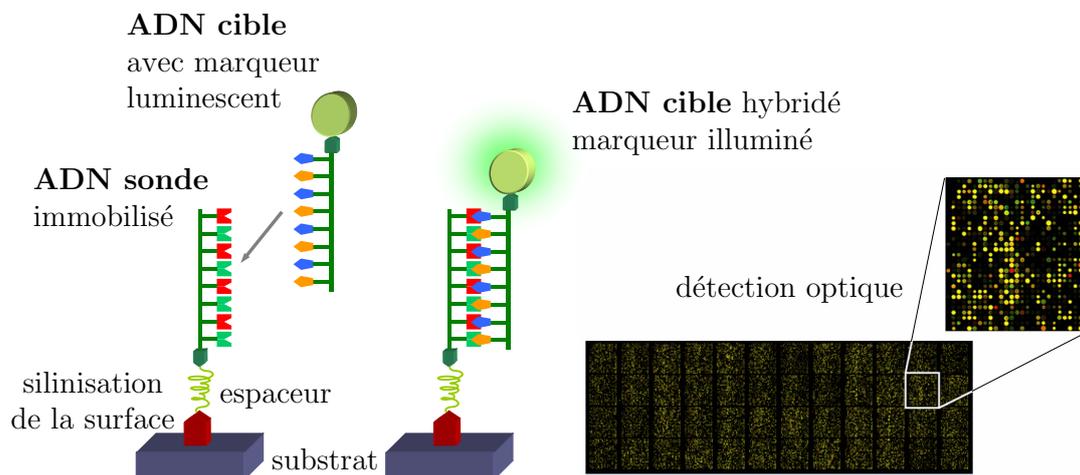


FIG. 1.1 – Schéma des étapes d'hybridation puis de transduction. La photo représente une puce composée d'environ 40 000 séquences différentes (d'après wikipedia).

Il existe aujourd'hui de nombreux types de puces à ADN, qui diffèrent par la nature des supports (ou substrats) utilisés, le type de sonde et le mode de lecture

des hybridations. Le choix de l'une de ces approches est conditionné par le type d'utilisation qui en sera fait. Ainsi, lorsqu'il n'est pas nécessaire de disposer d'une grande diversité ni d'une importante densité de sondes, il est possible de fabriquer manuellement des puces à moindre coût. En revanche, le développement de véritables outils d'analyse à grande capacité passe par l'élaboration de protocoles beaucoup plus complexes et partiellement automatisés.

Le choix d'un support d'hybridation est intimement corrélé aux conditions expérimentales choisies pour optimiser la réaction d'hybridation, ainsi qu'au mode de mise en évidence des brins hybridés. Des matériaux comme le verre, le silicium ou les polymères, sélectionnés pour leurs propriétés physico-chimiques, sont employés dans différents modèles de biopuces. La constitution de la matrice de sondes peut être réalisée soit par synthèse *in situ* sur le support, soit par fixation de molécules obtenues après synthèse préalable. Le protocole opératoire d'hybridation à l'ADN cible est ensuite adapté et optimisé en fonction de la technique de détection choisie. La lecture des puces à ADN est une étape clé qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer la fiabilité des biopuces : en effet, la précision de la lecture conditionne de façon majeure la qualité des données traitées par le système informatique, et donc la précision des interprétations. Le repérage des hybridations effectives peut être réalisé par diverses méthodes, incluant les techniques de détection classiques par fluorescence ou radio marquage, mais aussi les techniques d'électrochimiluminescence ou de détection électrochimique.

Les premières années d'existence des puces à ADN ont été marquées par la grande attention portée sur les technologies de dépôt, incluant le choix du support, la chimie de greffage, la synthèse de sondes *in situ* ou le dépôt de sondes pré-synthétisées, ou encore le mode de dispense. Le développement des biopuces a alors largement bénéficié des avancées technologiques de la microélectronique, et des performances de la chimie de l'immobilisation. De nombreuses orientations ont ainsi été envisagées dans une même perspective d'optimisation de rendement d'immobilisation et d'efficacité d'hybridation. Il existe aujourd'hui de nombreux types de puces à ADN différant par la nature des supports, les sondes utilisées et le mode de lecture.

1.1.3 Revue des techniques actuelles

Nous présentons ci-dessous un bref inventaire des technologies les plus répandues, dans la conception des biopuces, illustré par quelques exemples de travaux types afin d'offrir une vue d'ensemble sur la variété des systèmes existants et mettre en valeur la richesse de la discipline. Pour plus de détails, le lecteur peut

se référer à la thèse de Thomas (2005).

Principaux supports

L'ensemble des supports actuellement utilisés est intégralement fondé sur des substrats solides, parmi lesquels on distingue les supports neutres des supports actifs. Les premiers servent uniquement à la fixation optimale de l'ADN tandis que les seconds interviennent directement dans la détection de l'hybridation.

Supports neutres

La plaque de verre est aujourd'hui le support le plus utilisé pour la fabrication de puces à ADN à l'échelle commerciale. Ce matériau, peu onéreux, chimiquement inerte, non polaire et mécaniquement stable (Fodor *et al.*, 1991) présente des propriétés avantageuses. De plus, sa transparence facilite la lecture après hybridation et sa rigidité simplifie les manipulations et l'automatisation des différentes procédures. Cependant, du fait de sa neutralité, le verre doit nécessairement être activé par modification chimique pour assurer la fixation covalente de l'ADN.

Les supports de type membrane synthétique, comme les membranes de nylon ou de nitrocellulose, constituent une autre catégorie de supports très répandue. Du fait de leur structure poreuse, ils permettent de fixer de grandes quantités d'ADN par adsorption, avantage considérable qui résulte en de fortes intensités de signal de détection et une bonne dynamique de réaction d'hybridation. En revanche, du fait de l'importance de la taille des spots, difficile à réduire du fait de la porosité de ces matériaux, ce type de support requiert d'une part l'utilisation de quantités élevées d'ADN, et présente d'autre part un fort bruit de fond lors de lectures par fluorescence (Beier & Hoheisel, 1999).

Plus récemment, la catégorie des substrats de silicium, dont les techniques de mise en oeuvre issues de la microélectronique sont depuis longtemps bien maîtrisées, a été utilisée pour le développement des biopuces. Les puces de silicium offrent davantage de possibilités que leurs homologues en verre, en permettant notamment l'intégration de circuits électroniques ou optiques. Le choix du silicium est motivé par ses propriétés semi-conductrices : sa conductibilité électrique modulable peut être au choix, augmentée par modification de sa structure cristalline ou atténuée par passivation (Erill *et al.*, 2000).

Supports actifs

Outre la capacité de fixation des séquences d'ADN sonde, les supports actifs

interviennent directement dans l'étape de détection, le plus souvent dans un rôle de transduction du signal.

La catégorie des métaux précieux est largement utilisée à la fois pour leur conductivité élevée, mais aussi pour leur remarquable capacité à fixer des oligonucléotides de manière ordonnée. En particulier, l'or et le platine permettent une fixation covalente des molécules d'ADN après modification chimique (Pang *et al.*, 1996). Cette aptitude à fixer durablement une fonctionnalisation chimique en fait des supports de choix pour d'éventuelles modifications enzymatiques de l'ADN (Frutos *et al.*, 1998).

L'immobilisation des molécules d'ADN sur électrode de carbone vitreux par liaison covalente ou adsorption, est le plus souvent associée aux techniques de détection directe utilisant le caractère conducteur de l'ADN (Alegret, 1996). Ce support conducteur peut également servir d'électrode de travail lors des mesures d'électrochimie (Mikkelsen, 1993) ou d'électrode de référence lors des mesures d'électrochimiluminescence (Xu & Bard, 1995; Marquette *et al.*, 2002).

Bien que moins utilisée, la fibre optique offre l'avantage majeur de fixer un nombre considérable de monobrins d'ADN et représente un support intéressant pour la mise au point de biopuces (Lee & Walt, 2000). En plus de cette densité élevée en sondes, elle peut être utilisée lors de la détection pour la transduction des photons émis par des marqueurs fluorescents ou chimiluminescents (Henke *et al.*, 1997).

Principales technologies d'immobilisation des molécules sondes

La capacité d'immobiliser un grand nombre de sondes de petite taille sur un support d'hybridation de l'ordre de quelques cm^2 a fait l'objet d'études intensives depuis l'élaboration des premières puces à ADN. Très rapidement, deux méthodes générales de fabrication des puces se sont distinguées par leur principe. Dans la synthèse *On-chip*, la synthèse des oligonucléotides se fait *in situ*, c'est-à-dire directement sur le support pré-activé. Cette approche de synthèse directe des brins d'ADN sur le substrat présente l'intérêt majeur de permettre la synthèse rapide et efficace d'un grand nombre d'oligo-nucléotides. La synthèse *Off-Chip* consiste en revanche à fixer sur le support des oligonucléotides préalablement synthétisés. Cette méthode est plus polyvalente puisqu'elle peut à la fois s'accommoder d'oligo-nucléotides naturels purifiés ou synthétiques. Nous n'aborderons ici que cette dernière catégorie de systèmes.

Les procédures d'immobilisation des oligonucléotides sur un support peuvent être classées selon deux grandes catégories : la technique de greffage covalent, la plus répandue, et les techniques de greffage non covalent, comprenant l'adsorp-

tion, l'inclusion dans un gel polymère, l'utilisation de systèmes d'affinité chimique intermédiaire.

Greffage covalent

Le développement de protocoles chimiques efficaces pour lier de manière covalente les acides nucléiques sur des surfaces de verre ou de silicium a fait l'objet de nombreuses recherches. Les méthodologies proposées diffèrent par les mécanismes chimiques mis en jeu, la densité de sondes, la stabilité et la facilité d'utilisation.

L'immobilisation par greffage covalent s'effectue par dépôt de microgouttes d'une solution de molécules sondes sur le support. Le support et/ou les molécules d'ADN doivent subir au préalable des modifications chimiques adaptées qui préservent l'intégrité des molécules d'acide nucléique afin de les rendre disponibles pour la réaction d'hybridation. Le couplage covalent peut être direct ou s'effectuer par l'intermédiaire d'un réactif de pontage, qui présente l'avantage d'espacer le support des biomolécules liées, ce qui leur confère une plus grande accessibilité.

Immobilisation non covalente

Les techniques de fixation non covalente des molécules d'ADN sur supports tendent à se développer depuis quelques années car elles présentent l'atout considérable de diminuer les contraintes et les risques liés à un traitement chimique fort du support ou des molécules d'acide nucléique.

La technique d'attachement par adsorption, appréciée pour sa simplicité de mise en oeuvre, a été largement utilisée lors du développement des biopuces pour attacher des acides nucléiques sur des supports poreux tels que les membranes de nylon ou de nitrocellulose (Musiani *et al.*, 1991). Cependant, lorsqu'il est associé à un mode de détection des sondes hybridées par fluorescence, ce type de support est à l'origine d'un fort bruit de fond, dû à la fixation non spécifique des sondes marquées sur le support (Girotti *et al.*, 1994). Le risque de désorption constitue un autre inconvénient qui devient un avantage lors du recyclage du support.

L'immobilisation de molécules d'acides nucléiques peut également s'opérer de manière indirecte, par affinité biochimique, *via* l'utilisation de systèmes intermédiaires. La technique avidine-biotine, largement utilisée et développée dans le domaine des biocapteurs, repose sur la très forte affinité et spécificité de liaison entre l'avidine (streptavidine ou neutravidine) et son ligand, la biotine. Ces interactions, non covalentes, sont d'une grande stabilité et résistent à de fortes conditions dénaturantes (Wilchek & Bayer, 1990). Les molécules d'ADN sondes à immobiliser sont biotinylées (couplées à une molécule de biotine) et se fixent au support préalablement modifié par une monocouche d'avidine.

L'emprisonnement des molécules sondes au sein d'une matrice de polymère, qui s'apparente généralement à un gel recouvrant le support, est une technique d'immobilisation non covalente qui présente divers avantages dépendant des propriétés physico-chimiques des polymères utilisés. L'intérêt majeur de cette méthode est lié avant tout au caractère tridimensionnel des spots de gel, favorisant les quantités d'ADN fixées tout en espaçant significativement les molécules les unes des autres.

La dernière technique d'immobilisation non covalente que nous avons choisi de mentionner est directement à l'origine de celle retenue pour cette étude. Principalement utilisée pour les biocapteurs à enzymes, la technique des films lipidiques supportés de Langmuir permet d'obtenir un contrôle rigoureux d'organisation à l'échelle nanométrique. Les films lipidiques organisés à une interface eau-air peuvent constituer des monocouches ou des membranes de choix pour la fixation de molécules biologiques variées (protéines, anticorps). Un transfert sur support solide de type Blodgett est toujours possible et permet de former un film mince d'épaisseur nanométrique (Girard-Egrot *et al.*, 2002). Les monocouches lipidiques, par leur caractère biomimétiques, constituent un environnement de choix pour l'interaction des molécules biologiques (Brokman, 1999).

Principaux modes de détection

L'utilisation de la fluorescence pour la détection des brins hybridés est la méthode de détection qui règne en maître depuis les premiers développements des puces à ADN. Cette méthode repose sur le marquage des molécules d'ADN cibles ou sondes par un fluorophore. Les molécules fluorescentes utilisées sont le plus souvent la fluorescéine et ses dérivés. Une autre méthode est fondée sur l'utilisation d'un intercalant fluorescent, le bromure d'éthidium ou BET, qui se fixe spécifiquement au sein de la double hélice formée lors de l'hybridation (Piumno *et al.*, 1994). L'intercalant présente, cependant, une affinité moyenne, qui limite l'utilisation de cette méthode. Les signaux de fluorescence sont habituellement mesurés grâce à des méthodes classiques de microscopie de fluorescence. Le couplage à une caméra CCD permet en outre de quantifier les intensités des signaux émis. La détection CCD peut être miniaturisée pour s'intégrer directement sur la biopuce (Eggers *et al.*, 1994). La détection par fluorescence présente cependant plusieurs inconvénients. En particulier, cette technique nécessite le marquage des brins d'ADN par des molécules fluorescentes qui peuvent être à l'origine de fixations non spécifiques (Vasiliskov *et al.*, 1999). En outre, la plupart des supports d'immobilisation engendrent un bruit de fond, à cause de leur fluorescence intrinsèque, qui perturbe la détection de l'hybridation.

La détection par radio marquage, a été développée simultanément à la détection par fluorescence. Cette technique, d'une grande sensibilité, présente cependant une résolution limitée (Livshits & Mirzabekov, 1996). La méthode classique consiste à marquer les cibles au phosphate 32, pour ensuite analyser l'empreinte d'hybridation par auto radiographie.

La détection électrochimique est une méthode qui peut s'affranchir du marquage des brins d'ADN. Fondée sur le caractère électro-conducteur de l'ADN, cette technique consiste à détecter les sauts de conductivité induit lors de l'hybridation des molécules d'ADN (Hall *et al.*, 1994).

L'utilisation de marqueurs électrochimiluminescents tels que le luminol (Marquette *et al.*, 2003), c'est-à-dire capable d'émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation électrochimique, a permis de développer des méthodes de détection qui ne requièrent pas d'éclairage global de la biopuce. Ainsi, l'émission fluorescente parasite du support est supprimée, ce qui réduit donc sensiblement le bruit de fond.

1.2 Vers une biopuce fluide

Le domaine des biopuces à ADN est riche d'une grande diversité de systèmes issus des multiples combinaisons de technologies variées. Le choix du support, du mode de fixation des sondes et du type de détection permet d'adapter spécifiquement les biopuces à une utilisation particulière en privilégiant selon les besoins la sensibilité, la rapidité ou la capacité d'analyse. Pourtant, comme on l'a déjà souligné, l'ensemble des technologies envisagées jusqu'alors est fondé sur un substrat solide. Cependant, travailler directement à la surface de l'échantillon liquide permettrait de s'affranchir de la présence du support solide qui peut être une source de bruit lors de la phase de détection et qui surtout limite fortement, voire complètement, la mobilité des molécules présentes dans la couche sensible à l'interface entre l'échantillon liquide et le substrat solide (fonctionnalisation discrète et immobilisée sur le support solide). Les systèmes lipidiques organisés à une interface fluide eau-air puis éventuellement transférés sur support solide sont couramment employés pour la fixation de molécules biologiques. On peut donc envisager de fonctionnaliser directement une interface fluide avec des molécules biologiques et en particulier des brins d'ADN, par l'intermédiaire d'une monocouche lipidique en supprimant l'étape de transfert sur support solide (Kago *et al.*, 1999).

1.2.1 Systèmes lipidiques organisés pour la fixation d'espèces polynucléotidiques

L'utilisation de films de Langmuir, qui désignent des films insolubles de molécules organiques, permet d'obtenir des couches monomoléculaires organisées à l'échelle nanométrique à l'interface eau-air par exemple. Les films de Langmuir sont généralement constitués de molécules amphiphiles¹ c'est-à-dire comportant une partie hydrophile (généralement une tête polaire) qui se place spontanément dans la sous phase et une partie hydrophobe (une queue hydrophobe souvent à base d'une ou plusieurs chaînes alkyles) piégée à l'interface. La figure 1.2 donne quelques exemples de molécules permettant la formation de film de Langmuir.

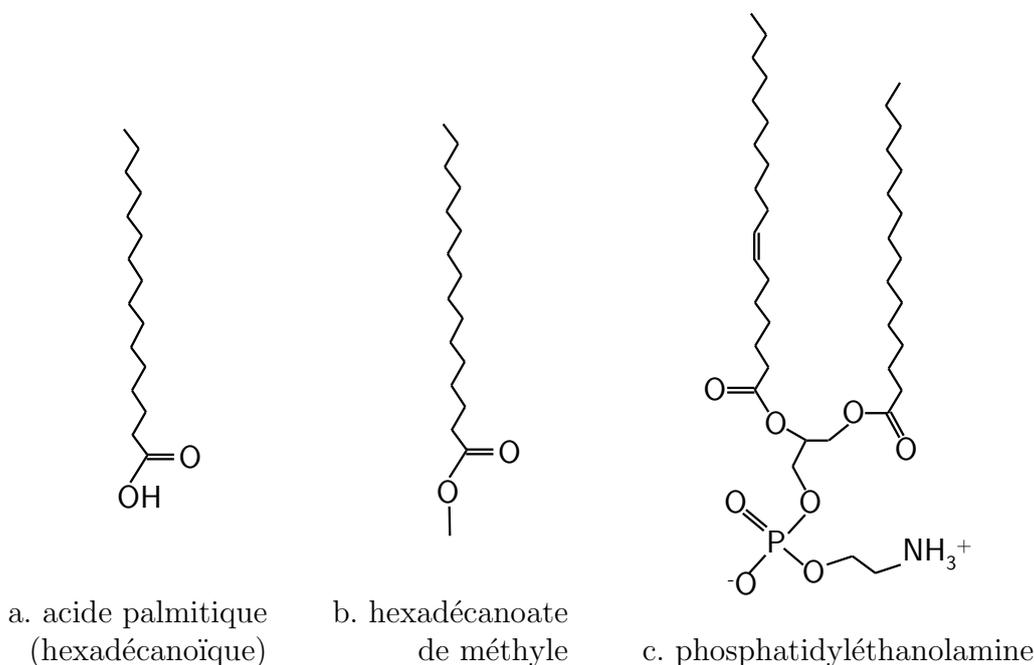


FIG. 1.2 – Molécules usuelles pouvant former des films de Langmuir à une interface eau-air : a. acide gras, b. ester, c. phospholipide.

En utilisant des espèces lipidiques variées capables d'interagir avec des molécules hydrosolubles, il est possible soit d'étudier les interactions de reconnaissance moléculaire dans un contexte biomimétique soit de fixer de façon contrôlée des molécules bioactives à une monocouche lipidique. L'organisation moléculaire au sein de ce type d'assemblage implique alors d'une part l'auto-association des molécules amphiphiles (interactions hydrophobes/hydrophiles), et d'autre part la formation

¹De façon générale, une molécule amphiphile, comporte une partie lyophile qui présente une affinité pour le solvant et une partie nucléotidiques qui déserte le solvant et se place à l'interface. Dans le cas particulier d'une solution aqueuse, on parle de composés hydrophiles et hydrophobes

de liaisons spécifiques entre la nanocouche et la molécule à immobiliser. Basé sur ces deux principes d'interaction, un grand nombre de systèmes organisés ont été développés afin d'immobiliser des biomolécules douées d'activité de reconnaissance biologique (comme les enzymes ou les anticorps).

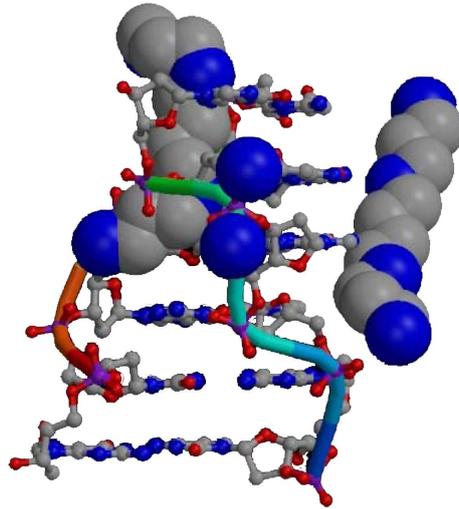


FIG. 1.3 – Conformation du complexe formé entre une molécule d'ADN et un groupement spermine, situé au niveau de la tête polaire d'un lipide cationique (d'après Bancroft *et al.*, 1994).

Un certain nombre d'études mettent en évidence les interactions entre de l'ADN et des lipides cationiques issus du domaine de la transfection cellulaire² développés pour favoriser l'efficacité de fixation. Le point commun de l'ensemble de ces lipides synthétique, comparé à des lipides naturels, est la fonctionnalisation systématique par une tête polaire qui présente une forte affinité (voir figure 1.3) plus ou moins sélective pour des molécules d'ADN double ou simple brin, des poly ou des oligo-nucléotides (Behr *et al.*, 1989).

1.2.2 Fonctionnalisation interfaciale et bioréception

L'idée qui sous-tend le concept de biopuce fluide est la fonctionnalisation de la surface de l'échantillon à analyser en l'absence de support solide (Berthier & Davoust, 2003). Cette idée peut être mise en oeuvre suivant plusieurs approches fondées sur les monocouches de Langmuir (Dias *et al.*, 2004).

²procédé par lequel une séquence d'ADN d'un gène est délivrée au sein d'une cellule

Le premier procédé envisageable consiste à déposer une monocouche de lipides à la surface d'une solution aqueuse contenant des molécules sondes solubilisés. Après fonctionnalisation de l'interface par adsorption des sondes sur la monocouche lipidique et saturation des sites de fixation, tels les groupements spermines, un lavage de la sous phase permet d'éliminer les molécules sondes non adsorbées. L'échantillon liquide est alors injecté dans la sous phase aqueuse et les éventuelles molécules cibles qu'il contient peuvent venir s'apparier sur les molécules sondes qui constituent les sites fonctionnels de l'interface fluide. Afin de fonctionnaliser directement la surface de l'échantillon liquide, et de s'affranchir d'une solution aqueuse additionnelle, on peut envisager de déposer à l'interface de l'échantillon une monocouche formée de complexes lipides sonde, ou lipoplexes préparés au préalable (Felgner *et al.*, 1997; Dias *et al.*, 2002; Thomas, 2005).

Pour améliorer le processus de fixation des sondes à l'interface, l'affinité biochimique entre la biotine et son ligand, l'avidine, peut être mise à profit. Dans cette optique les lipides et les molécules sondes sont biotinylés. L'ajout, dans la solution aqueuse, d'avidine, qui joue le rôle de médiateur, permet une fixation définitive des lipides et des sondes par l'intermédiaire de leur extension biotine. En outre, l'interaction spécifique entre biotine et avidine garantit une adsorption spécifique des sondes sur la monocouche lipidique. On peut donc envisager de solubiliser directement les sondes biotinylées dans l'échantillon à analyser puis après appariement d'ajouter l'avidine avant de déposer la monocouche lipidique qui va permettre de capturer les molécules appariées à l'interface par l'intermédiaire du médiateur avidine fixé sur l'extension biotine des sondes. De cette façon on éviterait à la fois l'utilisation d'une solution aqueuse supplémentaire et l'étape de préparation des lipoplexes.

Enfin, suite au dépôt de lipoplexes ou de lipides à l'interface, la formation d'un milieu di-phasique, une mousse ou une émulsion, à partir de l'échantillon liquide, permettrait de favoriser l'étape d'adsorption des molécules cibles ou appariées à l'interface. Le milieu di-phasique peut être engendré par agitation ou par injection de jets capillaires gazeux ou liquides. Le milieu ainsi formé, stabilisé par la présence des lipides, permet d'accroître de façon considérable la densité d'interfaces liquide-gaz et par la même occasion la cinétique de capture des molécules contenues dans les minces films liquides interstitiels de la mousse ou dans les micro gouttes de l'émulsion. Une fois l'adsorption des molécules réalisée, la résorption progressive de la mousse ou de l'émulsion s'effectue par drainage des films interstitiels. La cinétique de résorption peut être contrôlée par l'intermédiaire des caractéristiques des lipides utilisés, notamment la longueur des chaînes hydrocarbonées, ou par une sollicitation mécanique adaptée par exemple un cisaillement.

La reconstitution d'une interface unique, suite à la résorption de la mousse, s'accompagne de l'accumulation des molécules d'intérêts, liées aux lipides, dans cette interface sous la forme d'une pellicule constituée d'une ou plusieurs couches.

Sous réserve d'une bonne stabilité des monocouches aux interfaces, la biopuce fluide offre potentiellement de nombreuses possibilités quant à l'étape de bioréception. Concernant cette étape, l'intérêt majeur du concept de biopuce fluide est la déformabilité qui peut permettre par augmentation de l'aire interfaciale d'accroître significativement la cinétique de capture des molécules. D'autre part, à la différence d'une interface solide-échantillon, l'interface échantillon-gaz reste toujours accessible, ce qui permet, si besoin est, d'ajouter ou de prélever des molécules à l'interface. Dans le cas de la biopuce classique, la fonctionnalisation de l'interface solide est nécessairement figée avant dépôt d'un échantillon à analyser.

1.2.3 Détection des molécules à l'interface

Bien entendu, un certain nombre de techniques de détection développées pour les biopuces classiques à substrat solide sont applicables à la biopuce fluide. De plus, la déformabilité de l'interface et la mobilité des molécules qui s'y trouvent peuvent à nouveau être mises à contribution pour améliorer l'étape de détection de l'appariement entre cibles et sondes et offrir de nouvelles méthodes de détection.

Concentration des molécules dans l'interface

La technique classique de détection par fluorescence qui nécessite le marquage des molécules cibles est directement utilisable. Le seuil de détection peut en outre être amélioré en concentrant les molécules en un point de l'interface par exemple en son centre. Cette étape de concentration peut-être réalisée à l'aide de procédés mécaniques, hydrodynamiques ou encore électriques ou magnétiques. De cette façon, l'intensité lumineuse émise par les fluorophores est concentrée en un point et s'avère plus facile à détecter.

Détection en l'absence de marquage des molécules

Afin d'éviter le marquage des molécules, plus ou moins réalisable selon les espèces considérées et surtout source de fixation non spécifique, on cherche à développer une technique de détection qui s'appuie directement sur les modifications des propriétés mécaniques ou physico-chimiques induites par l'appariement de biomolécules. L'intérêt de considérer les propriétés interfaciales plutôt que les propriétés volumiques se justifie en particulier par le fait que l'espace disponible pour les molécules à une interface est bien moindre que dans le volume de la sous

phase. De ce fait, pour une même quantité de molécules, les modifications des propriétés mécaniques et physico-chimiques, sont plus significatives à l'interface que dans le volume.

La détection électrochimique évoquée au paragraphe 1.1.3, qui ne nécessite pas de marquage dès lors que les molécules d'intérêts présentent un caractère électro-conducteur, est envisageable pour une association fluide au même titre que pour une association solide. En revanche, à la différence des substrats solides, la capacité de l'interface fluide à être déformée offre une possibilité supplémentaire de détection fondée sur les changements de propriétés micromécaniques de l'interface, et potentiellement utilisable sans marquage. Le principe de cette méthode consiste à développer un protocole adapté qui permet de détecter l'impact sur une déformation micromécanique de l'interface de la variation de ses propriétés micromécaniques en fonction de sa composition : l'interface, peut être enrichie soit en molécules appariées si l'échantillon contient des molécules cibles, soit en molécules non appariées en l'absence de cibles.

1.3 Caractérisation micromécanique d'une interface fluide

A l'aide d'une brève revue des techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés micromécaniques d'une interface fluide, l'objectif de ce paragraphe est de justifier le choix de la technique qui nous paraît la plus adaptée pour la détection de biomolécules dans le contexte du développement d'une biopuce fluide. Afin de respecter les exigences liées à la manipulation de matériel biologique, facilement dénaturable, la technique à retenir doit vérifier plusieurs critères, certes classiques, mais difficiles à respecter simultanément, ainsi :

- la quantité de réactif doit pouvoir être aussi faible que possible, à cause de la quantité limitée des échantillons, et surtout à cause du coût des réactifs utilisés pour l'étape globale de fonctionnalisation-bioréception,
- les sources de contamination physico-chimique doivent être éliminées,
- la technique doit être autant que possible non intrusive afin d'éviter de détruire l'organisation des molécules dans l'interface,
- le diagnostic doit pouvoir être effectué en temps réel.

Avant d'aborder la description des différents outils destinés à la mesure des paramètres micromécaniques utilisés pour décrire le comportement d'une interface il est nécessaire d'expliquer la signification de ces paramètres, encore appelés paramètres rhéologiques interfaciaux, et de rappeler tout d'abord ce que l'on entend

par interface.

1.3.1 Interface fluide

Interface épaisse, interface singulière

Intuitivement, une interface entre un liquide et un gaz, ou entre deux liquides non miscibles s'apparente volontiers à une membrane ou un film d'épaisseur infime qui sépare deux milieux distincts ayant chacun leurs propres propriétés physico-chimiques. Cette zone de transition au travers de laquelle les propriétés physico-chimiques subissent une variation brutale, possède des caractéristiques qui lui sont propres et fortement différentes de celles des milieux qui l'entourent. Le concept d'interface peut en réalité être appréhendé selon deux approches distinctes (voir figure 1.4).

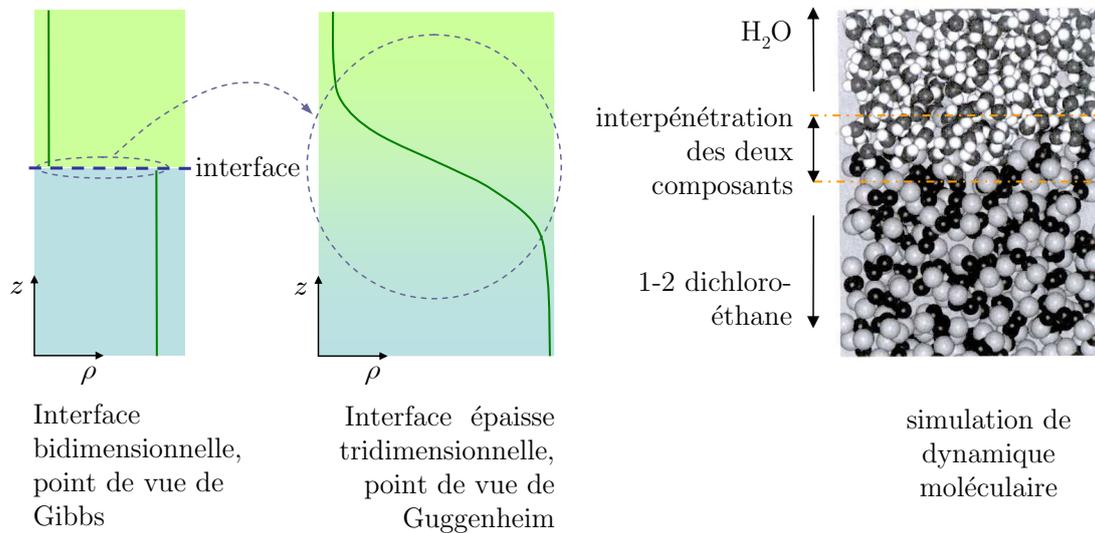


FIG. 1.4 – Evolution typique de la densité à la traversée de l'interface suivant les approches macroscopique et microscopique. A droite simulation d'une interface eau-dichloroéthane (d'après Benjamin, 2001).

La première approche, microscopique, vise à décrire ce qui se passe au sein de l'interface à l'échelle moléculaire de façon aussi réaliste que possible. L'interface apparaît comme une zone diffuse d'interpénétration des deux phases adjacentes, qui s'étend sur une épaisseur plus grande que l'échelle moléculaire. Différentes démarches ont été envisagées pour modéliser cette zone interfaciale (Mora, 2003). Le modèle de Van der Waals (1894), fondé sur des arguments thermodynamiques tient compte des fluctuations de densité au voisinage d'une surface fixe, et permet de décrire des interfaces liquide-vapeur nues proche du point critique. Buff

et al. (1965), quant à eux, proposent une description statistique de l'interface, en partie fondée sur l'utilisation d'ondes capillaires, qui repose sur les fluctuations de positions, dues à l'agitation thermique, d'une surface séparant le liquide de sa vapeur dont les densités sont supposées constantes de part et d'autre de la surface de séparation.

La seconde approche, macroscopique, ou de Gibbs, se contente d'une vision globale fondée sur des milieux continus séparés par une interface singulière, d'épaisseur nulle et immobile en l'absence de sollicitations mécaniques.

Avec le premier point de vue, l'interface épaisse tridimensionnelle n'induit pas de rupture nette du milieu ambiant. Les variables locales volumiques sont conservées en tout point ce qui simplifie la modélisation. Cependant les forts gradients rencontrés au coeur de l'interface, limitent l'étendue de la modélisation à des échelles de longueur commensurables avec l'épaisseur de l'interface, ce qui ne permet pas de modéliser simultanément la zone interfaciale et les phases environnantes. Afin de tenir compte du couplage avec les phases adjacentes³, on choisit de retenir ici le point de vue de Gibbs macroscopique. On conserve alors le concept de parcelle fluide⁴ volumique, pour les deux phases adjacentes, et l'on introduit le concept de parcelle fluide surfacique pour le domaine bidimensionnel correspondant à l'interface. Cette approche, compatible avec la mécanique des milieux continus, nécessite d'introduire de nouvelles grandeurs interfaciales, également définies comme des grandeurs en excès, dont la plus connue est la tension de surface.

Grandeurs en excès et localisation de l'interface singulière

La construction de Gibbs, associe à l'interface une surface bidimensionnelle appelée surface de division, que l'on note Σ , d'aire A_Σ , et qui sépare un système de volume V , en deux phases, notées 1 et 2, telles que $V_1 + V_2 = V$, puisque le volume de la surface de division est nul. La localisation exacte choisie pour cette surface de division sera précisée plus loin.

Dans cette approche macroscopique, on définit de part et d'autre de la surface de division des grandeurs volumiques fictives égales aux grandeurs volumiques réelles loin de la zone interfaciale, et prolongées jusqu'à la surface de division (voir figure 1.4).

Les grandeurs volumiques fictives, présentent généralement une discontinuité

³modélisation des interactions hydrodynamiques, chimiques ou électriques entre l'interface et les phases adjacentes.

⁴de dimension mésoscopique, c'est-à-dire suffisamment grande devant l'échelle moléculaire et suffisamment petite devant les dimensions caractéristiques du modèle physique étudié.

à la surface de division due aux fortes variations subies à l'échelle microscopique par les grandeurs volumiques réelles dans la couche interfaciale. Afin d'en tenir compte à l'échelle macroscopique, on affecte à la surface de division des grandeurs interfaciales, ou grandeurs en excès. Soit X_Δ la différence entre une grandeur réelle X_{micro} et sa grandeur fictive X , la grandeur interfaciale en excès X_Σ correspondante, est définie comme l'intégrale de X_Δ suivant la normale à l'interface :

$$X_\Sigma = \int_{z_{\infty 1}}^{z_{\infty 2}} X_\Delta dz . \quad (1.1)$$

La grandeur interfaciale en excès représente l'intégrale sur l'épaisseur de la couche interfaciale de l'excès (ou du déficit si $X_\Sigma < 0$) par rapport à la grandeur volumique fictive. Si l'on considère le nombre n de moles d'une espèce présente dans le système, ce nombre de moles est réparti sur les trois domaines, 1, 2 et Σ de sorte que $n = n_1 + n_2 + n_\Sigma$. Si l'on introduit la concentration volumique C de l'espèce en question, les quantités n_1 , n_2 et n_Σ s'écrivent :

$$\begin{aligned} n_1 &= \int_{V_1} C dV , \\ n_2 &= \int_{V_2} C dV , \\ n_\Sigma &= \int_{A_\Sigma} C_\Sigma dA . \end{aligned}$$

La quantité n_Σ affectée à la surface de séparation correspond au nombre de moles présentes en excès dans la zone interfaciale

Remarquons cependant que les grandeurs en excès dépendent fortement du choix de la grandeur volumique fictive utilisée comme référence. Or ce choix dépend de la position de la surface de division.

Pour lever cette ambiguïté, la position de la surface de division est définie, selon la convention de Gibbs, de telle sorte que la densité en excès, calculée à partir de la densité du mélange barycentrique comprenant l'ensemble des espèces du système, soit nulle. Pour un système constitué d'un solvant et de solutés en faibles proportions, cette convention implique que la concentration en excès du solvant est voisine de zéro alors que les concentrations en excès des autres constituants sont toutes susceptibles d'être non nulles. D'autres conventions, éventuellement plus pertinentes, sont mentionnées par Slattery (1990, p. 698).

Le choix de la position de la surface de division n'est en réalité fondamental que si l'on souhaite passer d'une description microscopique à une description ma-

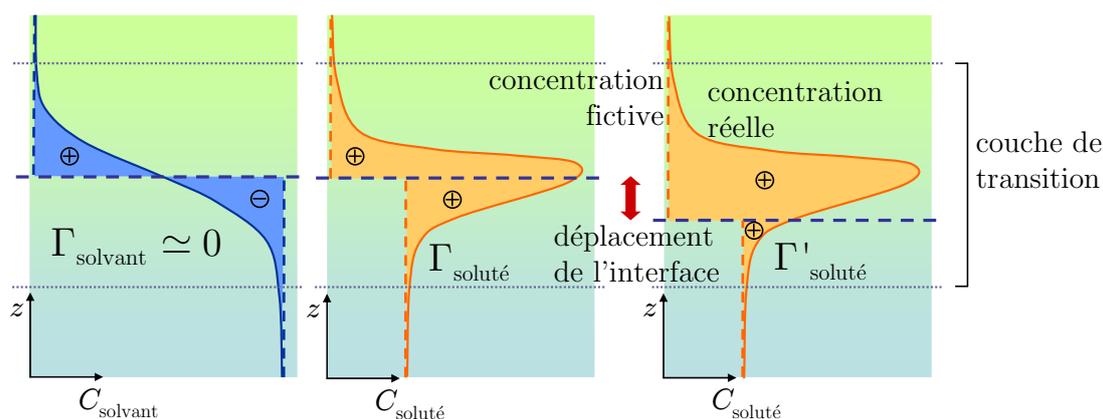


FIG. 1.5 – Dépendance de la concentration en excès Γ en fonction de la position de l'interface de division.

croscopique. En restant dans une approche purement macroscopique, il n'est pas nécessaire de connaître la position de l'interface avec une précision de l'ordre de l'échelle moléculaire. Les paramètres de volume et interfaciaux sont en effet déterminés indépendamment des grandeurs volumiques réelles au sein de la couche diffuse. Il est néanmoins important d'avoir à l'esprit l'origine physique des paramètres affectés à l'interface.

Interface contaminée

Lorsqu'une interface pure est couverte d'un film moléculaire, tel un film de Langmuir, ses propriétés micromécaniques s'en trouvent fortement modifiées. La présence et l'organisation de molécules amphiphiles dans l'interface fluide ont en effet un impact notable sur les interactions moléculaires au sein de l'interface, qui sont à l'origine de ces caractéristiques mécaniques. Du fait de leur capacité à s'accumuler dans l'interface et à en modifier les propriétés, ces molécules sont appelées tensioactifs ou surfactants (*surface active agent*).

La fixation à l'interface de molécules biochimiques solubles grâce à l'affinité qu'elles présentent pour les molécules amphiphiles du film interfacial, induit une perturbation supplémentaire des interactions dans l'interface. L'étude des paramètres micromécaniques interfaciaux en régime statique ou dynamique peut donc être utilisé pour révéler la présence de molécules biochimiques adsorbées sur la monocouche de Langmuir, et éventuellement en estimer la nature.

1.3.2 Tension de surface et mesure statique

Tension de surface

Origine de la tension de surface

La cohésion des molécules au sein des liquides, et de façon plus générale de la matière condensée, repose sur l'existence de forces à courte portée entre les molécules. Ces forces intermoléculaires, répulsives ou attractives, interviennent à des distances inférieures à 10 nm.

Le phénomène de tension de surface, tire son origine d'une brusque variation de la distribution spatiale des forces intermoléculaires et n'intervient donc que pour des milieux dont les états de condensation diffèrent suffisamment. Considérons un échantillon liquide au repos, dont la surface est en contact avec l'air ambiant. Une molécule au sein du liquide est soumise à la distribution tridimensionnelle statistiquement isotrope des interactions avec les molécules voisines. L'ensemble de ces interactions se compensent et en moyenne leur somme est statistiquement nulle. En revanche, une molécule située dans la couche interfaciale au voisinage de la surface du liquide rencontre une distribution anisotrope des forces intermoléculaires qui ne se compensent plus. Les molécules situées à l'interface sont donc statistiquement d'avantage attirées vers le coeur du liquide. Sous l'effet des fluctuations thermiques ces molécules ont tendance à quitter l'interface pour être remplacées par des molécules initialement situées dans le volume, d'où un renouvellement moléculaire. On comprend alors qu'une augmentation de l'aire interfaciale engendre un coût énergétique nécessaire pour rompre les forces intermoléculaires de cohésion auxquelles les molécules qui quittent le volume étaient initialement soumises. La tension de surface σ indique justement l'énergie surfacique à fournir pour créer de l'aire interfaciale

Une grandeur en excès

La tension de surface peut être vue comme la grandeur en excès construite à partir du profil de l'énergie libre volumique de Gibbs et la dimension d'une énergie par unité de surface. Elle peut aussi être vue comme l'opposée d'une grandeur en excès bâtie à partir d'un profil de pression (Rowlinson, 1982) et apparaît alors comme une force par unité de longueur ce qui est cohérent avec l'approche précédente.

Par la suite, le système sera systématiquement abordé suivant une approche macroscopique. Les variables volumiques feront systématiquement référence aux variables volumiques fictives. De plus, afin de faciliter la lecture on confondra interface et surface de division.

Elasticité de Gibbs

Changement de phase et isotherme d'adsorption

L'état d'organisation d'un film moléculaire à l'interface est fonction de l'aire disponible par molécule : une variation d'aire, ou de concentration, se répercute directement sur l'organisation des molécules. Les différents états de condensation possibles, considérés comme différentes phases, peuvent être suivis par la mesure de la tension de surface. Au cours de la compression d'un film lipidique, les molécules passent d'un état gazeux à un état fluide, correspondant à une grande mobilité des chaînes aliphatiques, puis à un état condensé voire solide, où les chaînes en interaction maximale entre elles induisent une rigidification du film (Gaines, 1966).

A l'équilibre thermodynamique et à température constante, on nomme isotherme d'adsorption la relation entre la tension de surface à la concentration interfaciale. Une isotherme d'adsorption présente généralement plusieurs ruptures de pente qui révèlent les changements de phase de la monocouche. La mesure de l'isotherme d'adsorption permet donc d'obtenir une indication sur l'état d'organisation de la monocouche.

Elasticité de Gibbs et compressibilité

L'élasticité de Gibbs ε_0 caractérise un système à l'équilibre. Ce paramètre⁵, qui quantifie la variation de tension de surface σ par rapport à la variation relative de concentration interfaciale Γ ,

$$\varepsilon_0 = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln \Gamma} ,$$

est utilisé pour caractériser la raideur mécanique de l'interface : plus ε_0 est élevé plus la force qu'il faudrait appliquer pour dilater l'interface augmente rapidement au fur et à mesure de la dilatation. L'élasticité dépend fortement de l'état d'organisation des molécules dans l'interface. En particulier une transition de phase, indiquée par une rupture de pente de l'isotherme d'adsorption, se traduit par une chute locale de l'élasticité : la force à appliquer pour déformer l'interface varie alors peu au cours de la déformation, les molécules pouvant passer librement d'un état condensé vers un état moins condensé et réciproquement. L'élasticité de Gibbs est donc un paramètre pertinent pour détecter les transitions de phase interfaciale

⁵La compressibilité, notée c_s , inverse de l'élasticité $c_s = \varepsilon_0^{-1}$, est aussi couramment utilisée pour caractériser la fluidité de l'interface.

Dispositifs expérimentaux

Techniques de Wilhelmy et de Du Nouy

Les techniques classiques de mesure de tension de surface σ à une interface liquide-gaz sont fondées sur la mesure directe de la force à appliquer pour étirer une portion de l'interface. Le principe repose sur le mouillage d'un objet de géométrie simple : une plaque plane, pour la technique de Wilhelmy, un anneau pour la technique de Du Nouy. Dans le cas d'une lame de Wilhelmy de densité ρ_p et de dimensions $e \times l \times h$, la force à laquelle est soumise la plaque est la résultante du poids de la lame, de la poussée d'Archimède et des forces de tension de surface :

$$f_r = (\rho_p h - \rho h_e) e l g + 2(e + l) \sigma \cos \theta ,$$

où g , ρ , h_e , θ , représentent respectivement l'accélération de la gravité, la densité du liquide, la hauteur immergée, et l'angle de contact (voir figure 1.6).

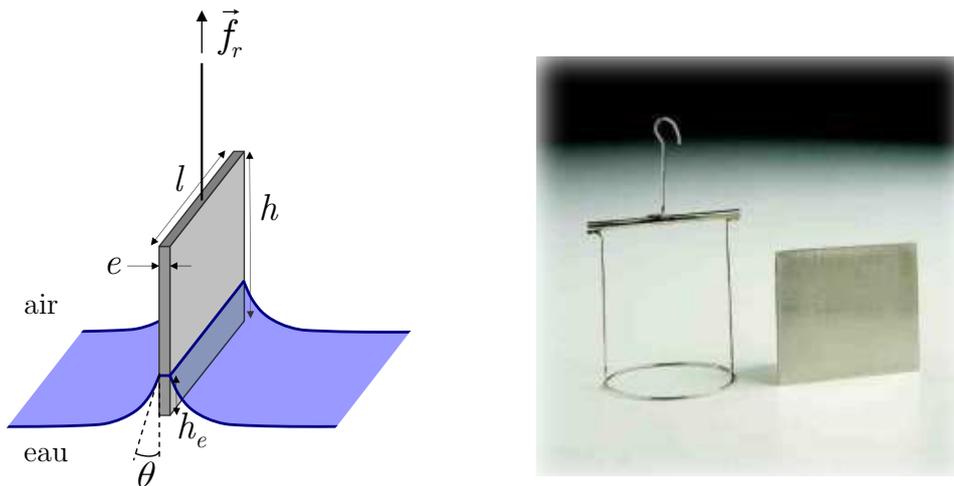


FIG. 1.6 – Schéma de principe de la mesure de tension de surface avec une plaque de Wilhelmy, photos d'un anneau de Du Nouy et d'une plaque de Wilhelmy.

En pratique, on essaye de s'affranchir de la poussée d'Archimède, en réduisant la portion de lame immergée. Pour cela, la lame est retirée progressivement du liquide jusqu'à ce que le film soit réellement suspendu à sa base. On choisit de préférence des matériaux inertes et mouillants (platine) voire poreux (papier filtre type Watmann) pour lesquels l'angle de contact θ est nul.

Cependant on préfère généralement s'intéresser à l'écart à la tension de surface du liquide pur, provoqué par l'ajout de molécules tensioactives. Pour exprimer cet écart on introduit la pression de surface π , différence entre la tension de surface du liquide pur σ_0 et la tension de surface de l'interface enrichie σ . La relation

entre la variation de force mesurée Δf_r et la pression de surface s'écrit :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = \frac{\Delta f_r}{2l} ,$$

si l'on néglige l'épaisseur de la lame. La pression de surface, qui résulte d'une mesure relative de tension, peut donc être obtenue sans précaution particulière quant à la position verticale de la lame, d'où une simplification de mesure.

Cuve de Langmuir

L'appareil le plus indiqué pour réaliser une isotherme d'adsorption est la cuve de Langmuir (figure 1.7). Ce système comprend une cuve en PTFE que l'on remplit d'un liquide pur. La surface libre est ensuite enrichie par dépôt de gouttelettes constituées de l'espèce tensioactive à étudier, dissoute dans un solvant volatil.

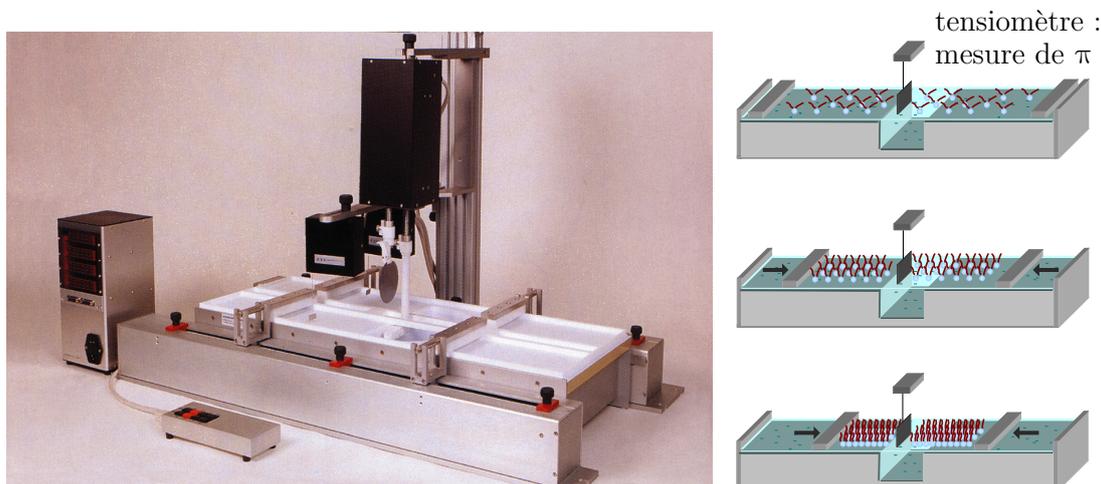


FIG. 1.7 – Cuve de Langmuir (KSV) : schéma du processus de compression sur la droite.

Une fois le régime d'équilibre établi, après évaporation du solvant et distribution uniforme de l'espèce tensioactive, cette dernière est comprimée de manière quasi-statique à l'aide de barrières mobiles en contact avec la surface libre. La pression de surface est mesurée par la méthode de Wilhelmy (ou de Du Nouy) tandis que tout au long de cette compression l'aire moléculaire diminue proportionnellement. A l'issue de la compression, on accède donc à la dépendance de la pression, éventuellement de la tension, de surface en fonction de l'aire moléculaire ou de son inverse, la concentration interfaciale. La forme de cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une espèce comme le montre la figure 1.8. On peut donc envisager de corrélérer un changement de composition de l'interface à un changement de forme de l'isotherme.

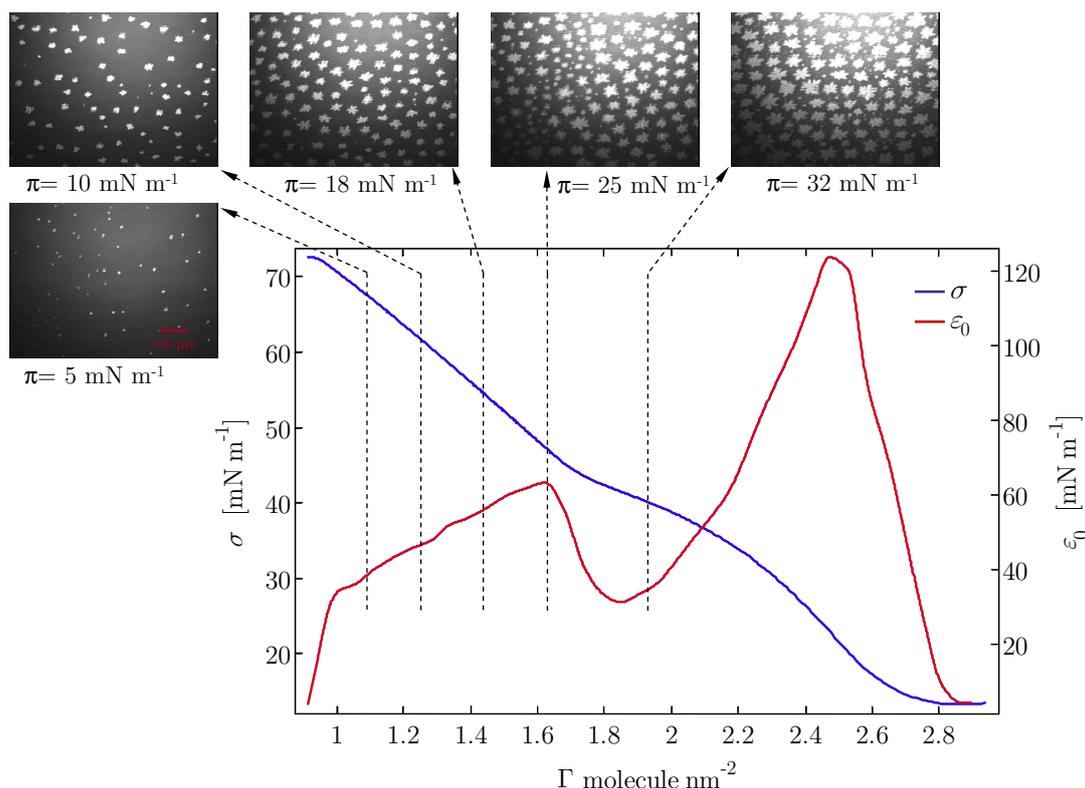


FIG. 1.8 – Forme typique d'une isotherme d'adsorption et dépendance de l'élasticité de Gibbs en fonction de la concentration interfaciale pour une interface couverte d'une monocouche lipidique de Dioctadécylamidoglycylspermine (voir figure 4.21) à 23° C (d'après Thomas, 2005). Les photographies sont obtenues par imagerie microscopique à l'angle de Brewster (Hénon & Meunier, 1997).

1.3.3 Paramètres dynamiques interfaciaux

Equation de transport pour la quantité de mouvement interfaciale

Considérons le bilan de quantité de mouvement pour une parcelle fluide de l'interface :

$$\frac{d\rho_\sigma \vec{u}_\sigma}{dt} = \nabla_\sigma \cdot \overline{\overline{P}_\sigma} + \vec{F}_\sigma - \left[\vec{n} \cdot \overline{\overline{T}} \right] .$$

Le membre de gauche exprime la variation de quantité de mouvement d'une parcelle fluide interfaciale de densité ρ_σ et de vitesse \vec{u}_σ sous l'influence des forces regroupées dans le membre de droite. Interviennent d'une part les forces propres à l'interface désignées par l'indice σ et d'autre part le saut, $\left[\vec{n} \cdot \overline{\overline{T}} \right]$, des contraintes qui s'exercent de part et d'autre de l'interface explicité par la relation (2.37). Parmi les forces propres à l'interface, on distingue les forces fondées sur une densité surfacique (en excès) \vec{F}_σ , à l'image d'une densité volumique de force pour un

volume, des forces linéiques engendrées par le tenseur des contraintes⁶ (en excès) $\overline{\overline{P}}_\sigma$, analogues au forces surfaciques calculées à partir du tenseur des contraintes $\overline{\overline{T}}$ pour un volume.

La dérivée particulière de la quantité de mouvement est généralement négligeable du fait de la très faible densité interfaciale ρ_σ (Edwards *et al.*, 1991). Si l'on retient la convention de Gibbs on a $\rho_\sigma = 0$; ce qui permet de localiser l'interface sans ambiguïté dans la zone de transition interfaciale. Le bilan de quantité de mouvement se résume donc à un équilibre de forces entre d'une part, la divergence du tenseur des contraintes linéiques et la densité surfacique de champ de force, propres à l'interface et d'autre part le saut de pressions surfaciques propres aux phases adjacentes :

$$\nabla_\sigma \cdot \overline{\overline{P}}_\sigma + \vec{F}_\sigma = \left[\vec{n} \cdot \overline{\overline{T}} \right] . \quad (1.2)$$

A la différence de son homologue volumique, qui fait presque systématiquement intervenir les forces de pesanteur, la densité surfacique de champ de force est généralement négligeable ($\rho_\sigma \simeq 0$). Ce n'est en revanche pas le cas de la divergence du tenseur de pression linéique interfaciale⁷ $\nabla_\sigma \cdot \overline{\overline{P}}_\sigma$ qui a la plupart du temps une influence notable. De la même manière qu'en mécanique des milieux continus tridimensionnels, on écrit ce tenseur, symétrique (Edwards *et al.*, 1991, p.108), comme la somme du tenseur isotrope fondée sur la tension de surface (homologue, au signe près, de la pression au sein d'un volume) et du tenseur des contraintes linéiques qui tient compte du taux de déformation de la parcelle fluide :

$$\overline{\overline{P}}_\sigma = \sigma \overline{\overline{I}}_\sigma + \overline{\overline{\tau}}_\sigma . \quad (1.3)$$

La tension de surface σ est la tension de surface thermodynamique, c'est-à-dire celle que l'on mesurerait pour une interface en équilibre à la composition locale à l'instant considérée. Notons que le tenseur $\overline{\overline{P}}_\sigma$ peut être décomposé sous la forme d'un tenseur déviateur (partie déviatrice du tenseur $\overline{\overline{\tau}}_\sigma$) et d'un tenseur isotrope fondé sur la tension de surface dynamique moyenne $\bar{\sigma}$, qui est la somme de la

⁶Le tenseur $\overline{\overline{P}}_\sigma$ et la pression π sont deux notions distinctes. Le tenseur des contraintes $\overline{\overline{P}}_\sigma$ quantifie l'ensemble des forces linéiques qui s'exerce sur un segment élémentaire de l'interface, alors que la pression π désigne l'écart de tension de surface par rapport à un état de référence. La tension de surface intervient dans la partie diagonale de $\overline{\overline{P}}_\sigma$ en tant que traction isotrope surfacique.

⁷L'opérateur gradient interfacial ∇_σ représente la projection sur l'interface du gradient volumique dans un repère lié à l'interface : $\nabla_\sigma = \overline{\overline{I}}_\sigma \nabla$ où $\overline{\overline{I}}_\sigma$ désigne la matrice identité intrinsèque à l'interface $\overline{\overline{I}}_\sigma = \overline{\overline{I}} - \vec{n} \otimes \vec{n}$, avec $\overline{\overline{I}}$ la matrice identité tridimensionnelle et \vec{n} la normale à l'interface.

tension de surface thermodynamique et de la moitié de la trace du tenseur des contraintes, soit :

$$\bar{\sigma} = \sigma + \frac{1}{2} \bar{\bar{I}}_{\sigma} : \bar{\bar{\tau}}_{\sigma} .$$

La tension de surface dynamique moyenne tient compte à la fois de la tension de surface thermodynamique, liée à l'organisation à l'équilibre des molécules, et des contraintes linéiques dues à la dilatation d'une parcelle fluide, qui sont liées aux interactions entre molécules hors équilibre. Par la suite, afin de bien distinguer ces deux aspects, le terme de tension de surface désignera systématiquement, en l'absence de précision, la tension de surface thermodynamique.

Les différents paramètres dynamiques interfaciaux que l'on cherche à mesurer interviennent dans les lois constitutives, dites aussi de fermetures, utilisées pour modéliser le tenseur des contraintes linéiques $\bar{\bar{P}}_{\sigma}$. Ces lois doivent permettre d'une part de modéliser le comportement du tenseur $\bar{\bar{\tau}}_{\sigma}$ face aux taux de déformation surfacique (lois de comportement) et d'autre part de modéliser la dépendance de la tension de surface σ en fonction de variables comme la concentration chimique interfaciale ou la température (lois d'état).

Lois de comportement

Expression du tenseur des contraintes linéiques

La loi de fermeture de Boussinesq-Scriven permet de caractériser une interface ayant un comportement newtonien de manière parfaitement analogue à la loi de fermeture newtonienne tridimensionnelle utilisée en mécanique des milieux continus (Edwards *et al.*, 1991, chap. 15-16) :

$$\bar{\bar{\tau}}_{\sigma} = (\kappa_{\sigma} - \mu_{\sigma}) \left(\bar{\bar{I}}_{\sigma} : \bar{\bar{D}}_{\sigma} \right) \bar{\bar{I}}_{\sigma} + 2\mu_{\sigma} \bar{\bar{D}}_{\sigma} , \quad (1.4)$$

où $\bar{\bar{I}}_{\sigma}$ et $\bar{\bar{D}}_{\sigma}$ désignent respectivement le tenseur identité intrinsèque à l'interface et le tenseur des taux de déformation interfaciale $\bar{\bar{D}}_{\sigma}$ défini par :

$$\bar{\bar{D}}_{\sigma} = \frac{1}{2} \left((\nabla_{\sigma} \vec{v}_s) \cdot \bar{\bar{I}}_{\sigma} + \bar{\bar{I}}_{\sigma} \cdot (\nabla_{\sigma} v_s)^t \right) . \quad (1.5)$$

Dans l'expression (1.4) apparaissent les viscosités de cisaillement et de dilatation, μ_{σ} et κ_{σ} , intrinsèques à l'interface.

Ces propriétés de l'interface dépendent de la température et de la composition chimique de l'interface. Notons que dans cette approche newtonienne la différence entre la tension de surface dynamique et la tension de surface thermodynamique

est proportionnelle à la viscosité dilatationnelle et au taux de dilatation de l'interface : $\bar{\sigma} - \sigma = \kappa_\sigma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_\sigma$. Notons également que les viscosités de dilatation et de cisaillement de ce modèle newtonien sont supposées indépendantes de la cinétique de déformation de l'interface.

Cependant, il est souvent nécessaire d'envisager des modèles rhéologiques plus évolués. En présence de molécules amphiphiles suffisamment concentrées dans l'interface, l'interaction entre les chaînes hydrophobes flexibles peut conduire à un comportement viscoélastique d'autant plus marqué que les chaînes ont la possibilité de s'entremêler. Pour une déformation oscillatoire de l'interface, la loi de fermeture newtonienne de Boussinesq-Scriven peut être modifiée sous la forme d'un modèle viscoélastique linéaire en remplaçant les viscosités μ_σ et κ_σ par des viscosités complexes, dont les parties réelles sont en phase avec le taux de déformation et dont les parties imaginaires sont en phase avec la déformation :

$$\begin{aligned}\mu_\sigma^* &= \mu_\sigma' - i \frac{\mu_\sigma''}{\omega} , \\ \kappa_\sigma^* &= \kappa_\sigma' - i \frac{\kappa_\sigma''}{\omega} ,\end{aligned}$$

de sorte que :

$$\overline{\overline{\tau}}_\sigma = (\kappa_\sigma^* - \mu_\sigma^*) \left(\overline{\overline{I}}_\sigma : \overline{\overline{D}}_\sigma \right) \overline{\overline{I}}_\sigma + 2\mu_\sigma^* \overline{\overline{D}}_\sigma , \quad (1.6)$$

où μ_σ'' et κ_σ'' sont respectivement les élasticités de cisaillement et de dilatation. La dépendance fréquentielle des modules μ_σ^* et κ_σ^* peut-être prédite en utilisant le modèle de Maxwell-Voight, fondé sur la combinaison de fonctions raideur et amortissement montées en série (élément de Maxwell pour un fluide viscoélastique) et en parallèle (élément de Voight pour un solide viscoélastique).

Des modèles rhéologiques encore plus adaptés peuvent être nécessaires. Ainsi, pour des taux de déformation importants, beaucoup de surfactants se révèlent avoir un comportement rhéo-fluidifiant. Pour traduire le comportement de surfactants extrêmement visqueux, on peut aussi envisager des modèles de fluides à seuil (Edwards *et al.*, 1991).

Les différentes lois de comportement rhéologique que l'on vient d'évoquer sont dues aux déplacements des molécules les unes par rapport aux autres dans l'interface et éventuellement à la déformation structurale des molécules adsorbées voire à la possibilité que ces dernières s'entremêlent. Les paramètres micromécanique utilisés pour caractériser le comportement de l'interface, quelle que soit la loi de fermeture envisagée, sont généralement fortement dépendants de la composition de l'interface. Le suivi en temps réel de ces paramètres est donc un moyen de

révéler un changement de composition de l'interface.

Dépendance spatiale et temporelle de la tension de surface

Comme on l'a vu au paragraphe 1.3.2, la tension de surface dépend de la température et de la composition chimique de l'interface. En particulier, la tension de surface thermodynamique est directement liée à la concentration interfaciale en espèces tensioactives adsorbées à l'interface. Lors de la dilatation de l'interface la concentration interfaciale est susceptible de varier et de devenir non homogène si la dilatation de l'interface n'est pas uniforme. La diffusion moléculaire au sein de l'interface et les échanges entre l'interface et la sous-phase, si les espèces tensioactives sont partiellement solubles (films de Gibbs), peuvent gommer ces variations dans la mesure où la cinétique de déformation de l'interface est lente devant la cinétique du transport chimique. Pour une déformation de l'interface suffisamment rapide, notamment en régime périodique, on observe l'émergence d'une dépendance spatiale et temporelle de la tension de surface thermodynamique fonction de la dépendance spatiale ou temporelle de la concentration interfaciale. Afin de quantifier cette dépendance de la tension de surface avec la déformation de l'interface on introduit le module dilatationnel ε défini par la loi de Gibbs :

$$\varepsilon = \frac{d\sigma}{d\nabla_\sigma \cdot \vec{d}_s} = -\varepsilon_0 \frac{d \ln \Gamma}{d\nabla_\sigma \cdot \vec{d}_s}, \quad (1.7)$$

où Γ représente la concentration interfaciale en surfactant et \vec{d}_s désigne le déplacement d'une parcelle fluide de l'interface (qui peut être normal au plan de l'interface). La divergence interfaciale de ce déplacement, $\nabla_\sigma \cdot \vec{d}_s = -i/\omega \overline{\overline{I_\sigma}} : \overline{\overline{D_\sigma}}$ correspond au changement relatif d'aire de la parcelle fluide et permet donc de quantifier la dilatation de cette parcelle par rapport à son état à l'équilibre. Le module ε est défini comme le produit de l'élasticité de Gibbs ε_0 , à la concentration locale instantanée, et du facteur $-d \ln \Gamma / d \nabla_\sigma \cdot \vec{d}_s$ qui est le ratio entre la variation relative locale de concentration et la variation relative locale d'aire interfaciale. Le module ε permet donc d'établir le couplage entre les contraintes interfaciales et le transport des espèces tensioactives. Incidemment, le transport de surfactant est directement affecté par le type de sollicitation (dilatation uniforme ou non uniforme par exemple). Le module dilatationnel dépend donc de la déformation imposée à l'interface.

Le transport chimique, de part l'échelle de temps associée à sa propre cinétique, peut être à l'origine d'un phénomène de relaxation qui induit, pour une dilatation oscillatoire de l'interface caractérisée par une échelle de temps dynamique, un déphasage entre la déformation de l'interface et la variation de la concentration

interfaciale. Pour tenir compte de ce déphasage, le module dilatationnel s'écrit sous forme complexe comme la somme d'une élasticité dilatationnelle ε_d en phase avec la déformation et d'une composante imaginaire en phase avec le taux de déformation, noté comme le produit de la pulsation ω et d'un terme qualifié de viscosité dilatationnelle⁸ η_d :

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d .$$

Pour un régime stationnaire ayant une dépendance temporelle sinusoïdale, la tension de surface instantanée thermodynamique s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 - i \frac{\varepsilon}{\omega} \overline{\overline{I_\sigma}} : \overline{\overline{D_\sigma}} . \quad (1.8)$$

L'évolution dynamique de la concentration interfaciale et par conséquent de la tension de surface thermodynamique provoque ainsi l'apparition d'un comportement rhéologique qui s'apparente à un comportement viscoélastique (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969). Ce comportement modélisé par l'intermédiaire de la loi de Gibbs est le reflet de la dépendance spatiale et temporelle de la concentration interfaciale reposant sur le transport des espèces tensioactives, qui est directement conditionné par le type de sollicitation. Il est important de distinguer cette rhéologie, dite de composition, de la rhéologie dite de structure, modéliser par le tenseur des contraintes interfaciales $\overline{\overline{\tau_\sigma}}$, qui fait intervenir des paramètres liés intrinsèquement à la structure de l'interface indépendamment du type de sollicitation (Maru & Wasan, 1979a). La dépendance spatiale et temporelle de la tension de surface thermodynamique ne fait intervenir que la rhéologie de composition alors que la dépendance spatiale et temporelle de la tension de surface dynamique fait en outre intervenir la rhéologie de structure.

Afin de prédire correctement la dépendance du module dilatationnel ε en fonction de la fréquence de sollicitation pour un système donné, il est nécessaire de modéliser les phénomènes de transport chimique en utilisant des lois constitutives adaptées pour décrire notamment les phénomènes de sorption à l'interface.

Lorsque la fréquence de sollicitation tend vers zéro, l'élasticité dilatationnelle ε_d est appelée élasticité de Gibbs, et sous certaines conditions elle est en effet égale à l'élasticité de Gibbs ε_0 , (pour un surfactant insoluble en l'absence de diffusion chimique bidimensionnelle au sein de l'interface). A l'inverse, lorsque la fréquence de sollicitation devient très élevée, les tensioactifs présentent un comportement

⁸Bien qu'elles aient le même nom les viscosité κ_σ et η_d sont bien distinctes. La première est liée à la structure de l'interface, la seconde à la dépendance spatiale et temporelle de tension de surface pour une sollicitation donnée.

insoluble car les échanges entre interface et sous-phase n'ont plus le temps d'opérer. Dans ce cas, et l'élasticité dilatationnelle est appelée dans ce cas élasticité de Marangoni.

Comportement d'une interface soumise à une déformation oscillatoire

Considérons une interface, au comportement intrinsèque viscoélastique, que l'on soumet à une déformation oscillatoire. Compte-tenu des lois de fermeture évoquées aux paragraphes précédents, on peut définir un tenseur des contraintes interfaciales $\overline{\overline{\tau_{\sigma_\varepsilon}}}$ qui tient compte à la fois des contraintes intrinsèques à l'interface, modélisées par $\overline{\overline{\tau_\sigma}}$, et des contraintes dilatationnelles liées au transport chimique :

$$\overline{\overline{\tau_{\sigma_\varepsilon}}} = \left(\kappa_\sigma^* - i \frac{\varepsilon}{\omega} - \mu_\sigma^* \right) \left(\overline{\overline{I_\sigma}} : \overline{\overline{D_\sigma}} \right) \overline{\overline{I_\sigma}} + 2\mu_\sigma^* \overline{\overline{D_\sigma}} . \quad (1.9)$$

On peut ainsi introduire un module élastique dilatationnel global ε^* tel que :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (\varepsilon_d + \kappa_\sigma'') + i\omega(\eta_d + \kappa_\sigma') .$$

La relation (1.9) s'écrit de manière équivalente :

$$\overline{\overline{\tau_{\sigma_\varepsilon}}} = \left(-i \frac{\varepsilon^*}{\omega} - \mu_\sigma^* \right) \left(\overline{\overline{I_\sigma}} : \overline{\overline{D_\sigma}} \right) \overline{\overline{I_\sigma}} + 2\mu_\sigma^* \overline{\overline{D_\sigma}} . \quad (1.10)$$

En notant G^* le module élastique de cisaillement associé à la viscosité complexe de cisaillement μ_σ^* :

$$G^* = i\omega\mu_\sigma^* ,$$

la relation (1.9) s'écrit encore :

$$\overline{\overline{\tau_{\sigma_\varepsilon}}} = (\varepsilon^* - G^*) \left(\overline{\overline{I_\sigma}} : \frac{\overline{\overline{D_\sigma}}}{i\omega} \right) \overline{\overline{I_\sigma}} + 2G^* \frac{\overline{\overline{D_\sigma}}}{i\omega} . \quad (1.11)$$

où $\overline{\overline{D_\sigma}}/i\omega$ représente le tenseur des déformations. La rhéologie dilatationnelle est modélisée par l'intermédiaire d'un seul paramètre ε^* qui tient compte à la fois de la rhéologie intrinsèque à l'interface et de celle propre au transport de tensioactif. La rhéologie de cisaillement modélisée par l'intermédiaire du module μ_σ^* , ou G^* , est toujours quant à elle de nature purement intrinsèque à l'interface.

Techniques de mesure

Nous présentons maintenant les techniques de mesures les plus répandues pour déterminer les propriétés dynamiques interfaciales. Ces techniques fondées sur la déformation de l'interface fluide que l'on souhaite caractériser, sollicitent la plupart du temps à la fois la rhéologie intrinsèque à l'interface, ou de structure, modélisée par le tenseur $\overline{\overline{\tau_\sigma}}$ et la rhéologie dilatationnelle apparente, ou de composition, fondée sur le transport chimique d'espèces tensioactives, qui s'exprime par l'intermédiaire du module dilatationnel ε . La déformation de l'interface fluide est généralement corrélée à la déformation des phases adjacentes dont l'influence doit aussi être prise en compte par l'intermédiaire du saut de contraintes de volume. La détermination précise des propriétés interfaciales qui permettent de relier contraintes et déformations de l'interface est ainsi rendue délicate par la multitude des phénomènes physiques impliqués dans la dynamique de l'interface. A cette première raison qui explique en partie la difficulté d'effectuer des mesures expérimentales précises, s'ajoute la sensibilité extrême de ces dernières à la présence d'impuretés. *A contrario*, cette grande sensibilité devient un atout dès lors que les conditions expérimentales sont rigoureusement maîtrisées. En effet, il est alors possible de détecter l'adsorption d'une quantité infime de molécules à l'interface.

La variété des techniques envisagées offre la possibilité de solliciter de façon préférentielle certaines contributions afin de caractériser plus particulièrement certaines propriétés de l'interface.

L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence parmi ces diverses techniques celles susceptibles de respecter les critères fixés pour notre application dévolue à la détection d'ADN.

Techniques fondées sur la dilatation d'une interface

Expérimentalement, la distinction entre rhéologie de structure et rhéologie de composition, est souvent délicate. Le module dilatationnel global ε^* , qui regroupe les deux types de rhéologie, est donc volontiers utilisé pour analyser les résultats expérimentaux (Maru & Wasan, 1979b).

La rhéologie de cisaillement, qui est sollicitée dès lors que la dilatation est non uniforme, est cependant souvent négligée dans les expériences de dilatation, afin de se ramener à un tenseur de pression isotrope et de faciliter l'analyse des mesures (Cicuta & Terentjev, 2005).

Cuve de Langmuir avec barrières oscillantes

Dans la continuité des mesures effectuées en régime statique, la cuve de

Langmuir permet une caractérisation dynamique de l'interface pour de faibles fréquences de sollicitation. Le principe consiste à faire osciller les barrières autour d'une position d'équilibre de façon à soumettre l'interface à un cycle de compression-dilatation à fréquence imposée. Connaissant l'aire interfaciale à chaque instant, la mesure en temps réel de la tension de surface dynamique permet de calculer un module viscoélastique reliant la variation de tension de surface à la variation relative d'aire interfaciale pour chaque fréquence. Récemment, il a été montré que l'utilisation de deux plaques de Wilhelmy, perpendiculaire, permet d'accéder à la fois au module élastique dilatationnel ε^* et au module élastique de cisaillement G^* (Petkov & Gurkov, 2000; Cicuta & Terentjev, 2005). En effet, la déformation uniaxiale imposée par le mouvement des barrières est en réalité la superposition d'une dilatation uniforme et d'un cisaillement. Une plaque montée parallèlement aux barrières est soumise à la somme des contraintes dilatationnelle et de cisaillement alors qu'une plaque montée perpendiculairement aux barrières est soumise à la différence entre ses contraintes.

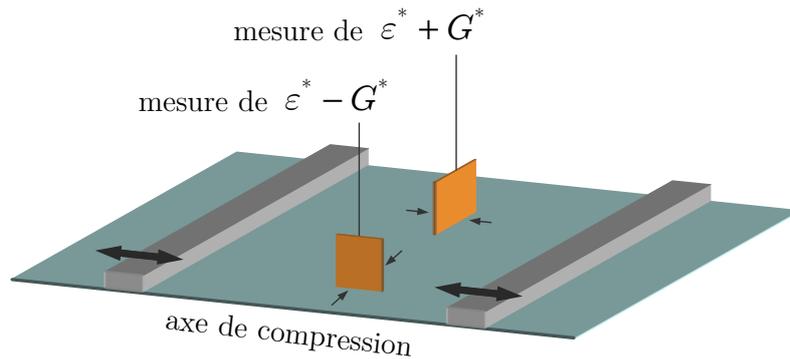


FIG. 1.9 – Schéma d'illustration de la technique de la cuve de Langmuir pour des mesures dynamiques (d'après Cicuta & Terentjev (2005)) .

Cette technique est la seule à notre connaissance qui permette une mesure directe et simultanée des contraintes interfaciales de dilatation et de cisaillement. Cette technique, utilisable à la fois avec des tensioactifs partiellement solubles ou insolubles, permet en outre de suivre le vieillissement de l'interface induit par l'adsorption éventuelle de molécules à l'interface. Cependant le système de la cuve de Langmuir difficilement miniaturisable, nécessite une grande quantité de réactif. De plus il ne peut fonctionner qu'à de basses fréquences de sollicitation inférieures typiquement au Hz. Enfin, la mesure des contraintes est intrusive puisqu'elle repose sur le mouillage d'un élément d'une plaque de Wilhelmy. Des précautions

particulières sont donc nécessaires, notamment pour garantir l'absence de tout contaminant sur la plaque de mesure en contact avec l'échantillon.

Instabilité de jets capillaires

Cette méthode repose sur l'apparition d'une instabilité de Rayleigh à la surface libre d'un jet liquide sortant d'une capillaire. La géométrie des oscillations engendrées à la surface libre dépend directement de la tension de surface dynamique $\bar{\sigma}$. Sous certaines hypothèses, $\bar{\sigma}$ peut donc être calculée en fonction du rayon du capillaire ainsi que de la longueur d'onde et de l'amplitude des fluctuations (Caskey & Barlage, 1971).

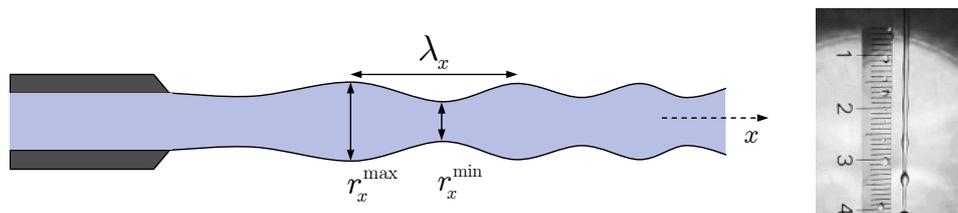


FIG. 1.10 – Technique d'instabilité de jets capillaires. Mesure de l'amplitude et de la longueur d'onde en fonction de la distance depuis la sortie du capillaire. Au delà d'une distance critique le jet se divise en une série de gouttes.

Cette technique est intéressante pour évaluer la cinétique d'adsorption aux temps courts. En effet, il est possible de suivre l'évolution de $\bar{\sigma}$ en fonction de la durée d'exposition de la surface du jet à la phase environnante à partir de la sortie du capillaire, qui est précisément connue. En revanche, cette technique, réservée à un tensioactif soluble, nécessite une quantité de solution non négligeable. La sensibilité à la forme du capillaire et notamment au profil de l'extrémité est importante.

Pression maximale de bulles

Cette technique consiste à former une bulle à l'extrémité d'un capillaire immergé dans une solution contenant un tensioactif (nécessairement soluble). La pression du gaz injecté dans le capillaire évolue au cours de la dilatation de la bulle et atteint une valeur maximale lorsque la bulle passe par une forme hémisphérique avant de s'allonger rapidement jusqu'à se détacher du capillaire. Le cycle se poursuit avec la formation d'une nouvelle bulle. La mesure de la différence de pression maximale entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle est utilisé pour calculer la tension de surface dynamique $\bar{\sigma}$ lorsque la bulle présente une forme hémisphérique. L'utilisation de différents débits gazeux, permet de relier la dépendance de la tension dynamique au taux de dilatation de l'interface (Mysels, 1986).

Outre le fait que cette technique est limitée à des tensioactifs solubles, elle ne permet pas, de suivre le vieillissement interfacial sur de longues durées : la cinétique de vieillissement est nécessairement limitée à la durée de formation de la bulle. L'intrusion d'un capillaire au sein de l'échantillon est là encore un inconvénient majeur.

Bulle pulsée

Ce dispositif, similaire au système précédent, permet de faire osciller la bulle autour d'une position d'équilibre correspondant à la géométrie hémisphérique. De cette façon, on peut calculer un module viscoélastique, connaissant le taux de dilatation de l'interface en fonction de la variation du volume de gaz emprisonné dans la bulle. De plus, cette configuration permet de suivre le vieillissement de l'interface puisque la bulle reste maintenant accrochée à l'extrémité du capillaire.

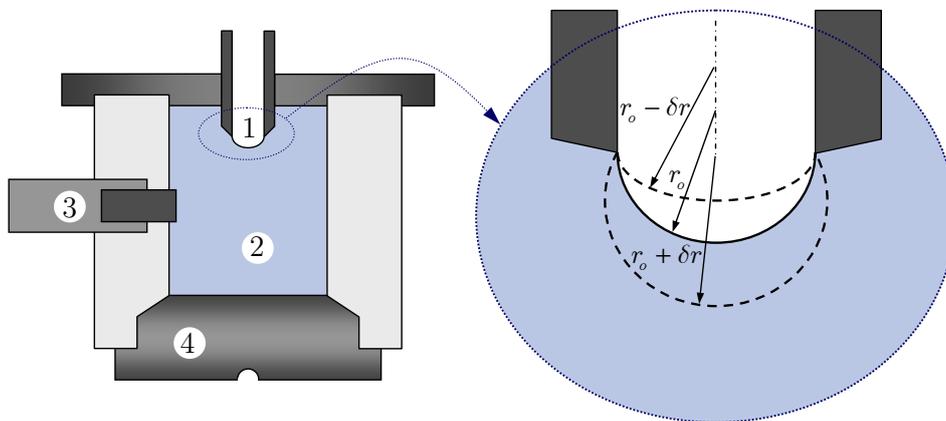


FIG. 1.11 – Dispositif à bulle pulsée. 1, bulle formée à l'extrémité d'un capillaire ; 2, solution de tensioactif ; 3, actionneur piezoélectrique ; 4, transducteur ; (d'après Fruhner & Wantke, 1996).

A la différence de la technique précédente, le système à bulle pulsée permet de caractériser la rhéologie de l'interface pendant son vieillissement, de façon globale, jusqu'à des fréquences de sollicitation de l'ordre de la centaine de Hz (Fruhner & Wantke, 1996; Wantke & Fruhner, 2001). Cependant, ce système, comme le précédent, est intrusif et limité à des tensioactifs solubles. Il nécessite d'être certain de la validité du modèle utilisé pour prédire la déformation de l'interface. Cette déformation dépend notamment des conditions aux limites imposées par la nature de l'arête du capillaire (géométrie, matériaux).

Goutte pendante, goutte pulsée

Cette technique est le pendant des systèmes à bulles : elle consiste à former une goutte de la solution contenant le tensioactif d'intérêt, à l'extrémité d'un ca-

pillaire. Lorsque la goutte est en équilibre, connaissant la densité des deux phases en présence, il est possible de calculer la tension de surface thermodynamique, à partir du profil de la goutte, déterminé grâce à une technique de visualisation adaptée. L'évolution de la tension de surface au cours du vieillissement de l'interface, est donc calculée en suivant en temps réel la géométrie de la goutte (Benjamins *et al.*, 1996; Langevin *et al.*, 2004). En faisant osciller le volume de la goutte, il est possible de calculer la tension de surface dynamique, en supposant une répartition homogène des surfactants sur la surface de la goutte, et de déterminer le module viscoélastique qui permet de relier les variations de tension de surface aux variations d'aire interfaciale à fréquence imposée.



FIG. 1.12 – Technique de la goutte pendante. Sur la vue de gauche (OCA15 Dataphysics), apparaît à gauche l'objectif de la caméra utilisée pour acquérir le profil de la goutte pendante illuminée par une source visible sur la droite. La vue de droite est l'image de la goutte fournie par la caméra et utilisée pour l'identification de la tension de surface.

Un des avantages notables de cette technique par rapport aux méthodes fondées sur la mesure de pression dans chaque phase environnante est que l'on s'intéresse directement au profil de la goutte. La tension de surface dynamique est identifiée à partir du profil expérimental en utilisant un modèle adapté fondé sur l'équilibre des forces de gravité, de pression et de tension de surface. Pour chaque identification on peut donc évaluer la pertinence du modèle utilisé en fonction de l'écart par rapport aux points de mesure. Cette technique, par ailleurs nettement moins sensible aux effets de bord liés au profil du capillaire délivre des mesures précises de la tension de surface thermodynamique et permet de suivre la cinétique d'adsorption de surfactant suite à la formation de la bulle. Elle offre en outre la possibilité d'estimer un coefficient d'élasticité global sur une gamme de fréquences pouvant aller jusqu'à la centaine de Hz. Néanmoins elle reste toujours inappropriée à l'emploi d'espèces insolubles, et ne permet pas une détermination précise de la rhéologie interfaciale

Techniques fondées sur un réseau d'ondes interfaciales

Ces techniques reposent sur la perturbation d'une interface horizontale par un réseau d'ondes issu du couplage entre des oscillations transversales (normales

aux plan de l'interface) et des oscillations longitudinales (dans le plan de l'interface). La capacité de l'interface à se déformer est directement liée à sa tension de surface et aux paramètres rhéologiques interfaciaux. On peut donc relier les paramètres rhéologiques interfaciaux aux paramètres géométriques des ondes déformant l'interface, tel le nombre d'onde, par l'intermédiaire d'une relation de dispersion (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969). Les techniques d'ondes permettent ainsi une détermination indirecte du module dilatationnel ε et de la tension de surface à l'équilibre à partir de mesures de la géométrie de l'interface déformée (Buzza, 2002). Notons que pour un même lot de paramètres rhéologiques, on peut rencontrer deux géométries d'ondes différentes (Brown *et al.*, 2002). Les premières, fondées principalement sur les oscillations transversales, sont dites capillaires, les secondes, fondées principalement sur les oscillations longitudinales, sont dites dilatationnelles.

Les techniques d'ondes capillaires, potentiellement non intrusives et parfaitement compatibles avec l'utilisation de surfactants insolubles, méritent une attention particulière, d'autant plus que la variété des configurations existantes offre une gamme fréquentielle de mesures allant du Hz à la dizaine de kHz.

On distingue les ondes engendrées par une excitation externe, d'amplitude infiniment supérieure à l'épaisseur de l'interface et de fréquence imposée généralement inférieure au kHz, de celles qui apparaissent spontanément sous l'effet des fluctuations thermiques, et dont l'amplitude est commensurable avec l'épaisseur de l'interface, de l'ordre de quelques Å, pour une fréquence typique de l'ordre de 10 kHz. Pour chacune de ces ondes, aux caractéristiques fortement distinctes, sont associées des techniques de reconnaissance géométriques très différentes.

Les ondes capillaires thermiquement induites, sont des ondes progressives induites par les fluctuations thermiques de position de l'interface à l'équilibre, vues à l'échelle microscopique comme un milieu bidimensionnel possédant une tension de surface et des propriétés rhéologiques (voir point de vue de Gibbs, paragraphe 1.3.1). Le comportement de ces ondes thermiques, présentes en permanence à une interface fluide, peut être décrit à l'aide d'un modèle macroscopique d'ondes capillaires. Une des caractéristiques notables de ces ondes est leur capacité à diffuser une partie de l'intensité d'un rayon lumineux réfléchi à l'interface fluide. Un halo de lumière diffusée apparaît ainsi autour du rayon central issu de la réflexion spéculaire. L'intensité diffusée est liée à la fois aux caractéristiques des ondes transversales et longitudinales (polarisation possible de l'interface (Bouchiat & Langevin, 1978)). Il est alors possible d'identifier les propriétés rhéologiques de l'interface à partir du spectre de puissance de l'intensité diffusée. Cette méthode est la seule à permettre la détermination du module dilatationnel à haute fréquence à partir

de mesures locales non intrusives effectuées sur l'interface macroscopiquement au repos (Langevin, 1981; Cicuta & Hopkinson, 2004).

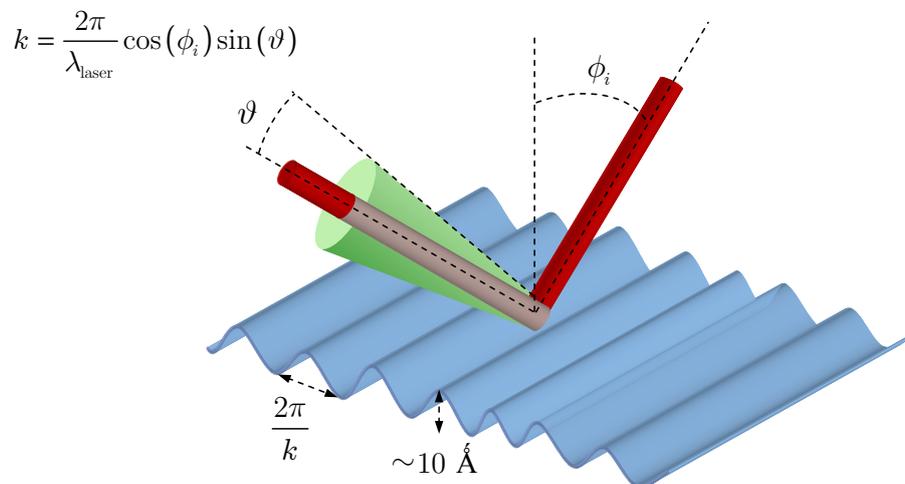


FIG. 1.13 – Schéma illustrant la réflexion d'un rayon laser à une interface fluide. On remarque la réflexion spéculaire en rouge et le cône de diffusion en vert induit par les ondes thermiques engendrées à l'interface fluide (Cicuta & Hopkinson, 2004).

Les systèmes à ondes excitées présentent des configurations variées tant au niveau des sources d'excitation et du type d'ondes engendrées qu'au niveau des techniques de caractérisation de la géométrie du réseau d'ondes. Il existe des techniques à ondes dilatationnelles, fondées sur une sollicitation dirigée dans le plan de l'interface et des techniques à ondes capillaires, fondées sur une sollicitation dirigée suivant la normale à l'interface. Les premières, qui présentent une sensibilité aux paramètres dilatationnels supérieure à celle des secondes, font cependant appel à des dispositifs de sollicitation intrusifs, par exemple une barrière mobile vibrant dans le plan de l'interface (Ting *et al.*, 1984). Les secondes, quant à elles, offrent plusieurs possibilités de sollicitation (agitation verticale de la cellule de mesure, dispositif électrocapillaire) et de détection (système électrocapillaire, techniques optiques telles que réfraction ou réflexion spéculaire d'un rayon lumineux) non intrusives, qui les rendent particulièrement attractives pour notre application.

De nombreux travaux, réalisés dans une cuve rectangulaire, mettent en oeuvre des ondes de géométrie cartésienne, dont le front d'onde est initialement parallèle à l'un des côtés de la cuve (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969).

Cette géométrie, habituellement modélisée comme un système bidimensionnel dans un plan vertical de normale parallèle au front d'onde initiale, théoriquement simple, présente en réalité une plus grande complexité dont il est difficile de tenir compte rigoureusement. En effet, à cause de la dissipation le long des côtés

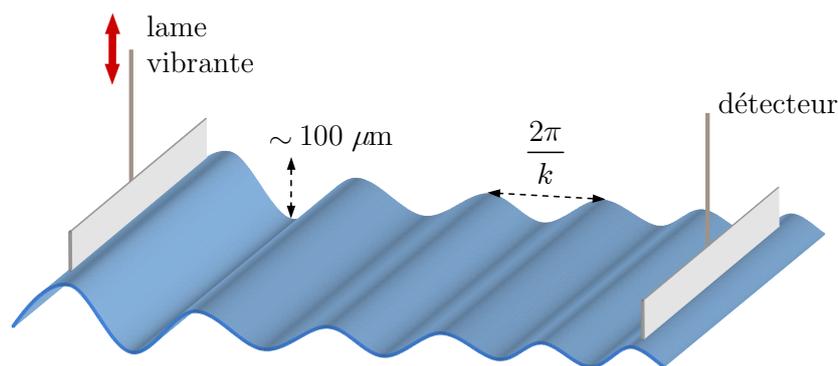


FIG. 1.14 – Technique classique de sollicitation et de détection d’ondes capillaires progressives dans une cuve rectangulaire (Saylor *et al.*, 2000).

de la cuve, perpendiculaires au front d’onde, l’atténuation de l’amplitude devient supérieure à celle prédite et le front d’onde prend une forme de plus en plus incurvée incompatible avec l’hypothèse bidimensionnelle, au fur et à mesure que l’on s’éloigne de la source d’excitation. Par ailleurs, les modèles linéaires communément utilisés, qui ne sont valables qu’à partir d’une certaine distance de la source d’excitation, nécessitent que le rapport amplitude sur longueur d’onde soit aussi faible que possible. Or la précision des mesures est généralement d’autant plus faible que l’amplitude est réduite. En pratique, il est donc difficile d’éviter les biais liés à la présence de la source ou des côtés de la cuve tout en garantissant un rapport signal sur bruit compatible avec l’hypothèse linéaire. Par conséquent, cette géométrie cartésienne apparemment simple est en réalité délicate à mettre en oeuvre du moins en toute rigueur. Afin de s’affranchir de ces artefacts, plusieurs auteurs se sont concentrés sur des ondes cylindriques, qui par définition ne sont pas soumises à la dissipation latérale rencontrée en géométrie cartésienne (Bock, 1991; Henderson & Miles, 1994). Jiang *et al.* (1992), ont ainsi développé un système fondé sur un réseau d’onde engendré par une source électrocapillaire située au centre de l’interface. Il apparaît cependant plus pertinent de choisir une configuration similaire à celle proposée par Thiessen & Scheludko (1967) et reprise par Saylor *et al.* (2000), où la source d’excitation, localisée sur la ligne triple à la périphérie de l’interface, permet d’effectuer les mesures sur une zone comprenant le centre de l’interface. En effet, en géométrie cylindrique, l’énergie transportée par les ondes, est contenue dans une couronne de plus en plus réduite au fur et à mesure que l’on s’approche du centre. Cette concentration de l’énergie, compensée par la dissipation se traduit globalement par une augmentation d’amplitude lorsque le rayon diminue, dès lors que le diamètre de la surface reste suffisamment faible (de l’ordre de quelques cm). Ainsi, dans cette configuration, les points les

plus éloignés de la source sont aussi ceux pour lesquels le rapport signal sur bruit est maximal. En définitive, l'utilisation d'un récipient cylindrique de rayon modéré, agité verticalement avec une amplitude de l'ordre du μm , permet d'obtenir un réseau d'ondes capillaires quasi-stationnaires, que l'on peut décrire à l'aide d'un modèle linéaire et caractériser expérimentalement à l'aide de techniques optiques.

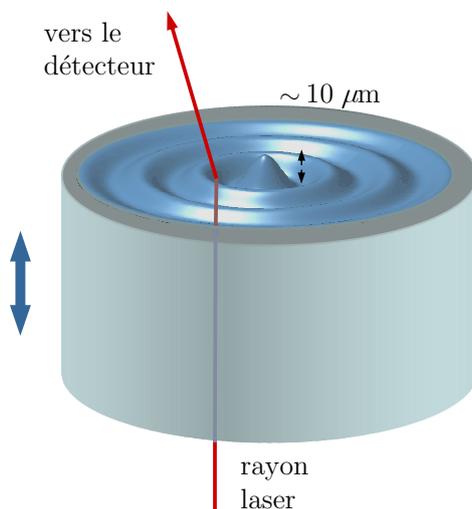


FIG. 1.15 – Ondes capillaires excitées dans un récipient cylindrique agité verticalement. La pente de l'interface est mesurée localement par réfraction d'un rayon laser (Saylor *et al.*, 2000).

Cette configuration non intrusive est à nos yeux la plus aboutie pour l'étude d'ondes capillaires excitées, à des fréquences modérées. Elle permet une mesure précise des paramètres géométriques des ondes, à l'équilibre thermodynamique ou lors d'un vieillissement lent de l'interface. Le traitement du signal nécessaire à l'obtention des paramètres rhéologiques reste limité. Les dimensions du récipient peuvent être adaptées à une quantité réduite de réactifs. Le système à ondes thermiques, dédié aux hautes fréquences, présente la plupart de ces avantages. Il peut en outre être utilisé sur cuve de Langmuir, permettant ainsi une variation aisée de l'aire interfaciale, tant que la miniaturisation n'est pas indispensable. Cependant le dispositif optique de mesures est plus conséquent, de même que le traitement des données qui ne permet pas d'accéder au même niveau de précision que le système à ondes excitées.

Techniques fondées sur le cisaillement d'une interface

Les techniques rhéométriques de cisaillement, reposent généralement sur une déformation isochore de l'interface (en l'absence de gradient de concentration).

Elles ne sollicitent donc pas les paramètres dilatationnels. Le saut de quantité de mouvement à l'interface ne fait ainsi intervenir que les paramètres de cisaillements, ce qui facilite leur identification à partir des mesures expérimentales.

Viscosimètre annulaire

Le viscosimètre annulaire introduit par Mannheimer & Schechter (1968) dérive du viscosimètre de Taylor-Couette, fondé sur l'écoulement d'un volume fluide entre deux cylindres concentriques. Aux contraintes visqueuses du volume fluide, s'ajoutent les contraintes liées à la déformation de la surface libre. Ce dispositif qui a fait l'objet de très nombreuses études (Drazek, 2004), nécessite de connaître précisément le champ de vitesse dans l'interface, pour pouvoir déterminer les paramètres de cisaillement interfaciaux. L'introduction de traceurs dans l'interface pour accéder au champ de vitesse constitue le principal inconvénient de cette méthode.

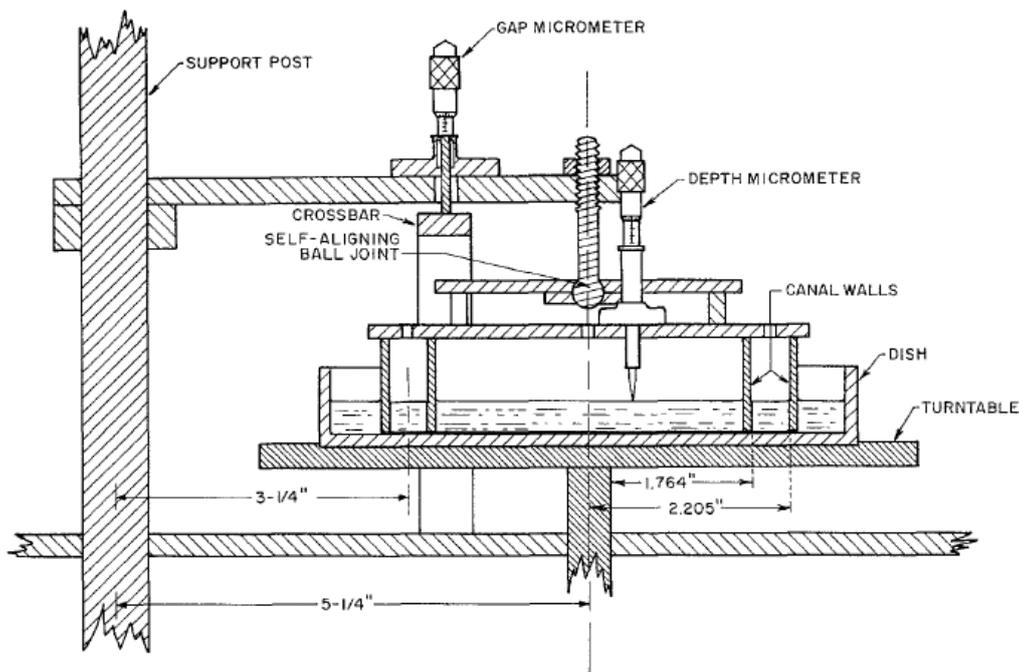


FIG. 1.16 – Exemple de viscosimètre annulaire (d'après Mannheimer & Schechter, 1968).

D'autres techniques qui s'affranchissent de l'utilisation de traceurs, mettent en oeuvre un objet axisymétrique (disque circulaire ou biconique, lame ou double-lame circulaire, anneau à la périphérie de l'interface (Goodrich *et al.*, 1975)) en contact avec l'interface. Suivant les techniques envisagées, l'interface est soumise soit à une contrainte imposée soit à une déformation imposée, dont l'effet, directement lié aux paramètres de cisaillement, est mesuré respectivement par le déplacement angulaire de l'objet ou l'effort auquel il est soumis.

Parmi ces techniques, toutes sont intrusives, ce qui limite fortement leur intérêt pour notre application. Cependant, on peut éventuellement envisager de mesurer directement le champ de vitesse à l'aide des molécules tensioactives dans l'interface, qui peuvent jouer le rôle de traceurs dans certaines conditions.

Techniques fondées sur la traînée interfaciale

Ces techniques, plus récentes, mettent en oeuvre un mobile (disque, sphère, aiguille) de petites dimensions par rapport aux dimensions de la cuve, en contact avec l'interface (Zakri-Delplanque, 1997; Zakri *et al.*, 1998; Vénien-Bryan *et al.*, 1998; Barentin *et al.*, 1999; Brooks *et al.*, 1999). Le mobile est mis en translation soit par un écoulement rampant imposé à l'interface, soit par l'intermédiaire de forces électromagnétique de Laplace, exercées sur le mobile. En mesurant le déplacement du mobile, ou bien en mesurant l'effort nécessaire pour éviter son déplacement, il est possible d'en déduire les paramètres de cisaillement interfaciaux, si l'on possède un modèle pertinent de l'écoulement autour du mobile. L'absence de symétrie augmente cependant la complexité de la modélisation. De plus, le caractère intrusif de ces techniques est de nouveau l'inconvénient majeur pour notre application.

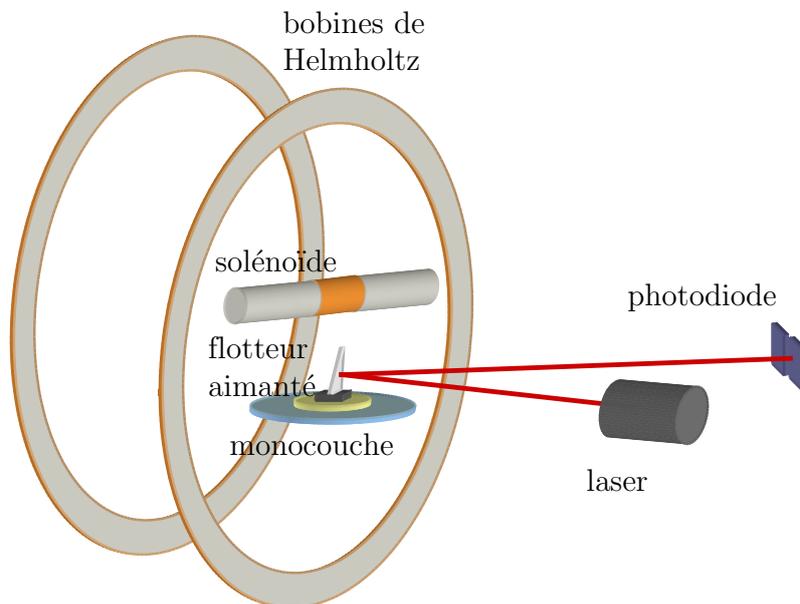


FIG. 1.17 – Technique de cisaillement fondée sur la rotation oscillatoire d'un disque déposé à l'interface sollicité par l'intermédiaire de forces électromagnétiques (Barentin *et al.*, 1999).

1.3.4 Technique retenue pour notre application

Malgré la grande diversité des techniques envisageables, peu sont non intrusives. Les techniques de cisaillement, bien qu'elles ne mettent en jeu qu'un nombre restreint de paramètres, impliquent souvent une modélisation complexe du couplage entre écoulement volumique et écoulement surfacique. D'autre part il a été montré que la rhéologie de cisaillement est souvent nettement moins sensible que la rhéologie dilatationnelle, liée de façon prépondérante au transport chimique. Bien que l'identification précise des nombreux paramètres impliqués lors de la dilatation de l'interface, reste souvent délicate, les techniques dilatationnelles permettent cependant de détecter les changements de paramètres de composition et de structure par l'intermédiaire de paramètres tels que le module dilatationnel global ε^* .

Les techniques d'ondes capillaires ont en particulier retenu notre attention : non intrusives, et miniaturisables, elles sont en outre facilement utilisables avec des tensioactifs insolubles. Ce travail a pour objectif de vérifier la faisabilité d'une détection micromécanique par un diagnostique dilatationnel. Nous avons choisi d'utiliser une technique reposant sur des ondes capillaires excitées. Plus facile à mettre en oeuvre qu'une technique d'ondes induites thermiquement, cette technique offre aussi une meilleure précision. Par ailleurs, nous verrons que cette technique révèle une haute sensibilité au vieillissement interfacial si l'on se concentre exclusivement sur le suivi de l'amplitude de déformation de l'interface en son centre. La détermination des paramètres rhéologiques est alors reléguée au second plan. Par ailleurs, les dispositifs à ondes capillaires fonctionnent potentiellement de la même façon à l'échelle microscopique ou macroscopique. Pour cette étude préliminaire, il est appréciable de développer un système macroscopique qui offre une facilité de fabrication, de réglage et de modifications éventuelles. Une technique fondée sur des ondes thermiques pourrait être envisagée à terme, en fonction des résultats obtenus : dans ce cas aucun mouvement mécanique macroscopique n'est nécessaire, ce qui constitue un atout potentiel pour la miniaturisation.

1.4 Conclusion

La grande diversité des technologies développées durant ces deux dernières décennies pour la réalisation des biopuces démontre l'engouement pour ce type particulier de micro-système d'analyse. De taille millimétrique, les biopuces sont de capteurs intégrables dans de nombreuses applications biotechnologiques, telles que la détection de brins d'ADN. Elles comportent de nombreuses zones sensibles

fonctionnalisées chacune par une molécule sonde particulière présentant une affinité spécifique pour une molécule cible recherchée. L'appariement entre cible et sonde se déroule généralement à la surface de la zone sensible sur laquelle l'échantillon liquide a été déposé ; il est généralement détecté par l'intermédiaire d'un marqueur luminescent préalablement fixé sur l'une des deux molécules. Actuellement les biopuces reposent toutes sur la fonctionnalisation d'un substrat solide.

Le concept récent de biopuces fluide, visant à fonctionnaliser une interface liquide, offre de nouvelles perspectives, tant au niveau de l'étape de capture des molécules cibles, que de l'étape de détection. Notons que l'interface liquide comparée au support solide classique autorise potentiellement une certaine mobilité des cibles après capture et donc la possibilité de concentrer celles-ci par un procédé microfluidique. Les films de Langmuir fondé sur des molécules lipidiques amphiphiles constituent des candidats de choix pour la fonctionnalisation de l'interface. Le choix de cette thèse est résolument tourné vers l'étape de détection, l'étape de concentration microfluidique faisant l'objet de travaux indépendants

A la différence des substrats solides, la déformabilité de l'interface fluide permet d'envisager un diagnostic fondé sur les changements de propriétés micro-mécaniques de l'interface durant son vieillissement chimique (dû par exemple à l'appariement des cibles aux sondes). L'intérêt principal en est la possibilité de s'affranchir du marquage fluorescent des molécules. Parmi, les nombreuses techniques de caractérisation rhéologique interfaciale, une technique fondée sur un réseau d'ondes capillaires en géométrie confinée s'avère particulièrement intéressante. Cette technique, qui repose sur la reconnaissance optique de la géométrie du réseau d'ondes, s'affranchit de tout contact avec l'échantillon à analyser. Considérée à ce titre comme non intrusive, cette approche nous semble à fait pertinente la détection de matériel biologique.

Chapitre 2

Ondes gravito-capillaires

2.1 Ondes capillaires excitées par oscillation de la gravité

Comme nous l'avons précisé au paragraphe précédant, le diagnostic micro-mécanique que nous souhaitons développer, est fondé sur la reconnaissance de la géométrie d'un réseau d'ondes engendré à la surface d'un volume de liquide contenu dans une cellule de dimensions finies et soumise à une agitation verticale. Nous écartons donc de notre propos les ondes créées à l'aide d'une frontière mobile (par exemple une lame ou une pointe oscillante en contact avec l'interface), ou d'un dispositif électrocapillaire (Barter, 1993).

L'observation de surfaces libres soumises à une excitation verticale remonte à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Les études, qui se poursuivent pendant la première moitié du XX^{ème}, connaissent un regain d'intérêt dans les années 1960 avec les recherches menées sur les ondes de surface dans des réservoirs de formes diverses utilisés dans le domaine en pleine expansion de l'aéronautique et des vols spatiaux (Abramson, 1966). Parallèlement à ces recherches, fondées sur des sollicitations d'amplitude importante qui conduisent généralement à des comportements non linéaires, d'autres équipes, intéressées par l'influence des tensioactifs sur les propriétés mécaniques d'une interface fluide, se concentrent sur des sollicitations de très faible amplitude qui permettent de garantir un comportement linéaire de l'interface (Thiessen & Scheludko, 1967). Notre travail s'inscrit clairement dans la suite de ces travaux.

Avant d'aborder la description analytique des phénomènes hydrodynamiques spécifiques à notre étude, nous souhaitons préciser l'origine des ondes susceptibles d'apparaître à une surface libre d'un liquide en fonction de sa géométrie au repos et de l'amplitude de l'excitation.

2.1.1 Ondes de Faraday et ondes de ménisque

Origine des ondes

La famille d'ondes, qui nous intéresse ici, a pour origine la variation oscillatoire d'un paramètre du système, en l'occurrence l'accélération de la gravité, lorsque le récipient est soumis à une agitation verticale. En effet, dans le référentiel lié au récipient, chaque particule d'eau est soumise à chaque instant à son poids et à une force d'inertie d'entraînement, dont la résultante peut être assimilée à un poids modifié qui correspond au produit de la masse de la particule fluide par une gravité modifiée. Ces ondes sont ainsi appelées ondes paramétriquement excitées ou plus communément ondes de Faraday, depuis les travaux fondateurs de Faraday (1831), qui remarqua que la fréquence d'oscillation de la surface était égale à la moitié de celle de l'excitation (ondes subharmoniques). Quelques années plus tard, Matthiessen (1868) observa des ondes harmoniques alors que Rayleigh (1883) fit à nouveau référence à des ondes subharmoniques. Il fallut attendre les travaux de Benjamin & Ursell (1954) pour montrer que ces observations correspondaient théoriquement à différentes solutions instables d'équations de Mathieu (Kumar & Tuckerman, 1994; Drazin & Reid, 1995). Pour un point de l'interface d'altitude z repérée par rapport à l'altitude du centre de la surface, de courbure supposée nulle à l'équilibre statique, Benjamin & Ursell (1954) obtiennent le bilan suivant à partir des équations d'Euler linéarisées et en considérant que le champ de vitesse dérive d'un potentiel scalaire φ :

$$\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sigma \varkappa + \rho g (1 - \alpha \cos \omega t) z = 0 . \quad (2.1)$$

Ce bilan traduit l'équilibre dynamique entre l'accélération d'une particule fluide, les forces capillaires et les forces de pesanteur, avec \varkappa et αg désignant respectivement la somme des courbures principales de l'interface et l'amplitude de l'accélération à laquelle est soumise la cellule. Le paramètre α est appelé amplitude de forçage (Bechhoefer *et al.*, 1995). Soit ζ le déplacement de l'interface par rapport à son niveau au repos z_o de sorte que $z = z_o + \zeta$. Dans le cas d'une sous-phase de profondeur infinie et pour une interface au repos uniformément plane ($z_o = 0$ et $\varkappa_o = 0$) on trouve à partir de (2.1) que les amplitudes ζ_k des modes orthogonaux déformant l'interface vérifient l'équation de Mathieu de la forme :

$$\frac{\partial^2 \zeta_k}{\partial t^2} + \left(kg (1 - \alpha \cos \omega t) + \frac{\sigma k^3}{\rho} \right) \zeta_k = 0 , \quad (2.2)$$

en supposant $\zeta_k k \ll 1$, où k représente le nombre d'onde d'un mode particulier (Bechhoefer *et al.*, 1995). L'équation linéaire (2.2) décrit le comportement d'un oscillateur harmonique dont la fréquence propre ω_0 subit une oscillation périodique :

$$\omega_0^2 = kg(1 - \alpha \cos \omega t) + \frac{\sigma k^3}{\rho} .$$

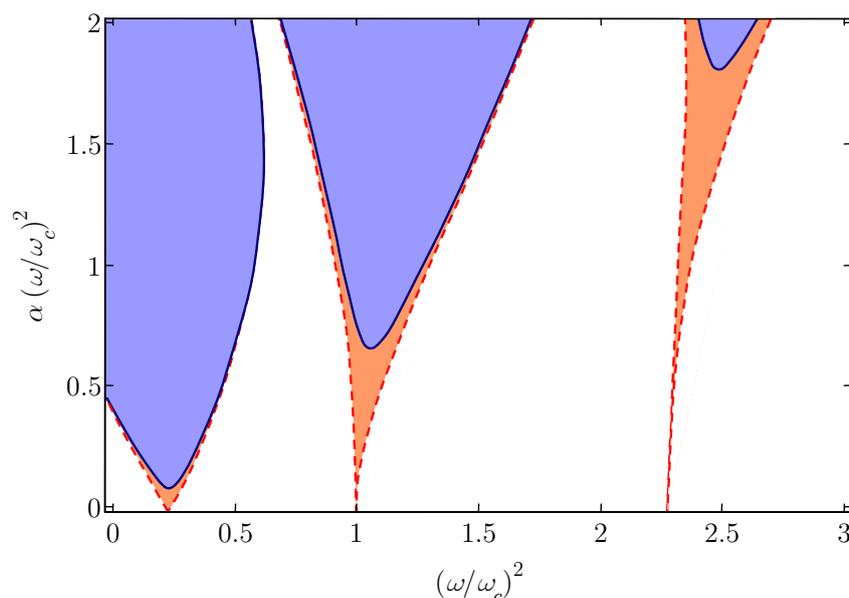


FIG. 2.1 – Diagramme d'instabilité des solutions de l'équation de Mathieu. Les frontières entre les zones stables (blanches) et instables (colorées) sont représentées en l'absence de dissipation (en pointillé) et en présence d'une faible dissipation (en trait plein).

L'étude de (2.2) permet d'établir un diagramme dans le plan $\alpha - \omega$ où l'on distingue des régions, correspondant à des solutions stables de (2.2), où l'amplitude ζ_k oscille avec une fréquence irrégulière et des régions, correspondant à des solutions instables de (2.2), où l'amplitude ζ_k croît exponentiellement tout en oscillant à fréquence fixe. Ce phénomène, appelé résonance paramétrique, est caractéristique des régions instables souvent dénommées langues de résonance (Bechhoefer *et al.*, 1995). Au sein de chaque langue de résonance, la pulsation d'oscillation de la surface, ω_n , est un multiple n de la moitié de la pulsation d'agitation, ω_c , de la cellule $\omega_n = n\omega_c/2$. Pour n impair, les langues sont dites subharmoniques et pour n paire, harmoniques. Quelle que soit la fréquence, il existe une valeur critique α_n , ou seuil d'instabilité, qui définit la frontière inférieure d'une langue de résonance, en dessous de laquelle le système est stable. En l'absence de dissipation, ce seuil présente localement un minimum nul ($\alpha_{nm} = 0$) pour les pulsations

d'agitation ω_{cm} multiples de la moitié de la pulsation propre non perturbée :

$$\frac{n}{2}\omega_{cm} = \sqrt{kg + \frac{\sigma k^3}{\rho}} .$$

La résonance paramétrique apparaît alors à forçage nul.

En revanche, en présence de phénomènes dissipatifs, liés à la viscosité du fluide par exemple, les langues de résonance présentent un minimum non nul qui augmente avec la valeur de n . Pour un forçage suffisamment faible, le système demeure donc en régime stable quelle que soit la fréquence. De plus, en présence de dissipation, les solutions stables sont systématiquement amorties. Ainsi, dans les régions stables du diagramme, la condition initiale $\zeta_k = 0$, solution de (2.2), correspond à un équilibre stable de l'interface qui reste horizontale et ne se déforme pas. Lorsque l'amplitude de forçage atteint le seuil d'instabilité de la première langue de résonance (au sein de laquelle, $\omega = \omega_c/2$), l'interface, jusque là plane, devient instable. Elle s'écarte alors de l'équilibre plan pour donner naissance à des instabilités de Faraday dont les motifs varient en fonction de l'amplitude du forçage et des propriétés physico-chimiques. Ces motifs résultent de la superposition de plusieurs modes résonnants, excités simultanément par le même forçage de fréquence ω_c , et ayant chacun une fréquence particulière ω_n . Dans une cellule cylindrique, chaque mode peut présenter une dépendance radiale et azimutale. Edwards & Fauve (1994) ont montré que la forme des motifs pouvait même être indépendante de la forme des parois latérales de la cellule.

Les instabilités de Faraday ne constituent en réalité qu'une première catégorie d'ondes excitées par l'oscillation de la gravité. En effet, si la surface du liquide au repos présente une courbure, liée à la présence d'un ménisque, un second type d'ondes paramétriquement excitées à la paroi, appelées ondes de ménisques, va apparaître. En conditions statiques, la courbure du ménisque est imposée par l'équilibre entre les forces gravitaires et les forces capillaires :

$$\sigma \kappa_o + \rho g z_o = 0 . \tag{2.3}$$

Localement, dans une couche limite capillaire le long de la paroi de la cellule, l'altitude z_o est donc non nulle (voir figure 2.3). Remarquons qu'une perturbation de l'accélération de la gravité g , induit une déformation de l'interface pour que l'équilibre (2.3) soit maintenu (voir figure 2.2). Lorsque le système est soumis à un forçage α tel que $\alpha/\alpha_c \ll 1$, aucune instabilité de Faraday ne peut émerger¹ et

¹à cause de l'amortissement lié à la dissipation visqueuse que l'on a cependant négligé dans le bilan (2.1).

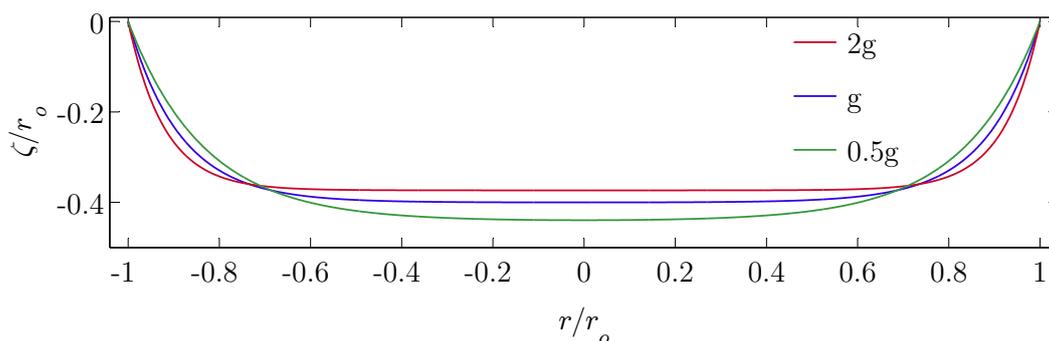


FIG. 2.2 – Profil typique de l'interface lorsque la cellule est soumise à différentes valeurs de la pesanteur. Les courbes sont calculées à partir de la relation (4.10), en supposant le volume de solution imposé et la ligne de contact piégée² à l'arête de la cellule. Le paramètre d'adimensionnalisation r_o est le rayon de l'interface au niveau de la ligne de contact.

le déplacement ζ de l'interface, dans la couche limite capillaire, reste négligeable devant la hauteur z_o . Si le ménisque statique présente une pente suffisamment faible, la courbure dynamique vérifie alors $\varkappa = \varkappa_o + \varkappa_\zeta$ où \varkappa_ζ représente la courbure supplémentaire liée au déplacement ζ . Dans ce cas, en négligeant les phénomènes dissipatifs (nous reviendrons sur ce point au chapitre 5), l'équation (2.1) prend la forme suivante :

$$\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \sigma \varkappa_\zeta + \rho g \zeta = \rho g \alpha z_o \cos \omega t , \quad (2.4)$$

ou encore pour un mode orthogonal de déformation de l'interface :

$$\frac{\partial^2 \zeta_k}{\partial t^2} + \left(kg + \frac{\sigma k^3}{\rho} \right) \zeta_k = g \alpha z_o \cos \omega t . \quad (2.5)$$

A la différence de (2.2) dont un des coefficients est variable, (2.5) est une équation différentielle ordinaire à coefficients constants linéaire et non-homogène. Le déplacement ζ solution de (2.5) évolue donc de façon harmonique avec l'excitation. Le facteur $kg + \sigma k^3/\rho$ correspond à la pulsation propre du système. Nous reviendrons ultérieurement sur la valeur de k . Le terme forçant de (2.5) correspond à une oscillation de la gravité d'amplitude α , qui provoque une oscillation du ménisque, quelle que soit la valeur de α dès lors que celle-ci est non nulle. Cette oscillation du ménisque se traduit par l'émission d'ondes harmoniques vers le centre de la surface. Ces ondes, émises à partir de la couche limite capillaire, ont un vecteur d'onde normal à la paroi de la cellule. La géométrie d'un réseau d'ondes de ménisque est donc imposée par la forme de la cellule. En particulier

pour une cellule cylindrique, les ondes de ménisque ont un front d'onde axisymétrique (Edwards & Fauve, 1994). Contrairement aux instabilités de Faraday qui résultent de la superposition de plusieurs modes de fréquences différentes, les ondes de ménisque sont toujours harmoniques, ce qui se manifeste par la présence d'un unique mode radial.

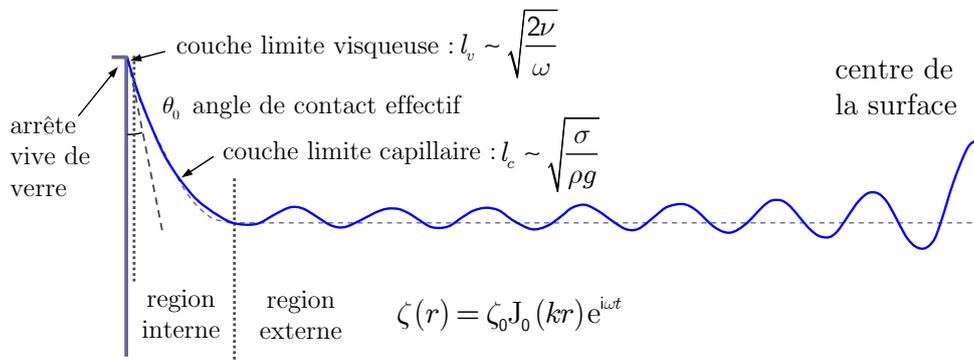


FIG. 2.3 – Schéma de la surface où l'on distingue une région proche paroi comprenant un ménisque et une région externe où la surface est plane au repos. Notons le recouvrement entre la mince couche limite visqueuse et la couche limite capillaire.

Critères d'apparition des ondes

Afin de déterminer la nature des ondes susceptibles de couvrir la zone centrale de l'interface, il est nécessaire de posséder un critère d'émergence des instabilités de Faraday et des ondes de ménisque.

En présence d'un fluide réel visqueux, Edwards & Fauve (1994) propose une expression du seuil d'instabilité minimum $\alpha_{\frac{1}{2}m}$ (défini page 49) à franchir pour atteindre la première langue de résonance :

$$g\alpha_{\frac{1}{2}m} = 8\nu\omega^2 \left(\frac{\rho}{\sigma\omega} \right)^{\frac{1}{3}} .$$

Le seuil $\alpha_{\frac{1}{2}m}$ décroît par augmentation de la tension de surface et augmente par accroissement de la viscosité, de la densité et de la fréquence. Une fois ce seuil franchi, l'oscillation de la gravité agit comme une excitation uniformément répartie sur l'ensemble de la surface qui conduit à la croissance des instabilités de Faraday. Le rapport N_F de l'accélération à laquelle est soumise la cellule $4\omega^2\zeta_c$ sur l'accélération critique $g\alpha_{\frac{1}{2}m}$:

$$N_F = \frac{\zeta_c}{2\nu} \left(\frac{\omega\sigma}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq \frac{\zeta_c}{2\nu} \left(\frac{\omega_c\sigma}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} ,$$

permet de déterminer la position du système par rapport au seuil d'instabilité de la première langue de résonance. Si $N_F < 1$, le système est dans un état stable, les ondes de Faraday sont instantanément amorties par les forces visqueuses et l'interface demeure horizontale en l'absence d'ondes de ménisque. En revanche si $N_F > 1$ le système est instable, les forces d'inertie d'entraînement deviennent suffisantes pour vaincre l'amortissement visqueux et les instabilités de Faraday peuvent se développer (zones colorées de la figure 2.1).

L'existence d'un ménisque à la paroi conduit à l'émission d'ondes de ménisque depuis la couche limite capillaire vers le centre de la cellule dès lors que le forçage est non nul. En présence d'un amortissement visqueux, l'amplitude de ces ondes décroît progressivement lorsque l'on s'éloigne de la source localisée à la paroi. Bechhoefer *et al.* (1995) propose une expression de la distance de décroissance l_d à parcourir pour dissiper l'énergie transportée par les ondes de ménisque :

$$l_d = \frac{\sigma}{2\mu\omega_c} . \quad (2.6)$$

La longueur de décroissance est proportionnelle à la tension de surface et inversement proportionnelle à la viscosité et la fréquence d'agitation. Le nombre N_d , définit comme le rapport de la distance de décroissance, l_d , sur la longueur typique du récipient r_o :

$$N_d = \frac{\sigma}{2\mu\omega_c r_o} ,$$

permet donc d'estimer dans quelle mesure les ondes de ménisque sont susceptibles de couvrir l'intégralité de la surface libre. Plus N_d est faible, plus les ondes restent confinées dans une zone proche de la paroi. A l'inverse, lorsque $N_d \gg 1$, les ondes de ménisque couvrent l'intégralité de la surface libre. Dans ce cas, les ondes émises à la paroi d'un récipient cylindrique vont se réfléchir au centre de l'interface. On obtient alors un réseau issu de la superposition d'ondes convergeant vers le centre et d'ondes s'éloignant du centre suivant des vecteurs d'ondes radiaux.

En définitive, le développement des instabilités de Faraday est contrôlé par un seuil d'instabilité (voir figure 2.1) alors que la présence d'ondes de ménisque dans la zone centrale de l'interface dépend à la fois de la courbure du ménisque et de la distance de décroissance. Le critère d'apparition de chacun de ces deux types d'onde est donc distinct. Ainsi, les instabilités de Faraday et les ondes de ménisques peuvent être sollicitées simultanément, et même être couplées, ou bien être sollicitées indépendamment de sorte qu'un seul des deux types d'ondes puisse être sélectionné. Afin de s'affranchir des ondes de ménisque, on peut soit travailler

avec une interface rigoureusement plane, obtenue à l'aide de conditions aux limites adaptées² (Bechhoefer *et al.*, 1995), soit travailler avec un récipient suffisamment grand de sorte que $N_d \ll 1$ (Douady, 1990). Dans cette configuration, seules des instabilités de Faraday peuvent émerger à la surface. En revanche pour de faibles amplitudes de sollicitation telles que $N_F \ll 1$, on se trouve dans une région stable du diagramme d'instabilité (zones blanches de la figure 2.1) . Dès lors, seules des ondes de ménisque sont susceptibles de couvrir la surface.

2.1.2 Atténuation des ondes

Dissipation

Plusieurs mécanismes contribuent à dissiper l'énergie transportée par un réseau d'ondes interfaciales. Si la sous-phase a un comportement newtonien, trois sources principales de dissipation sont à considérer :

- la dissipation visqueuse, qui intervient majoritairement dans les couches limites de Stokes le long des parois de la cellule ainsi qu'à la surface libre, et de façon secondaire au sein du volume de fluide (Miles, 1967; Martel *et al.*, 1998; Nicolás, 2002),
- la contamination de l'interface, qui induit un comportement viscoélastique dont la contribution visqueuse est source de dissipation intrinsèque à l'interface (Nicolas & Vega, 2000),
- la dynamique de la ligne de contact à la paroi du récipient qui résulte du couplage entre phénomènes capillaires et contraintes visqueuses dans la couche limite capillaire (Nicolás, 2005).

Bien que l'importance de ces différents mécanismes soit maintenant clairement identifiée, la prédiction de la dissipation demeure imprécise à ce jour, à cause de la difficulté à modéliser correctement l'ensemble des phénomènes envisagés.

²En remplissant à ras bord un récipient dont l'arrête supérieure est vive, on piège la ligne de contact au niveau de l'arrête. On peut alors ajuster la courbure de l'interface en contrôlant précisément le volume de solution.

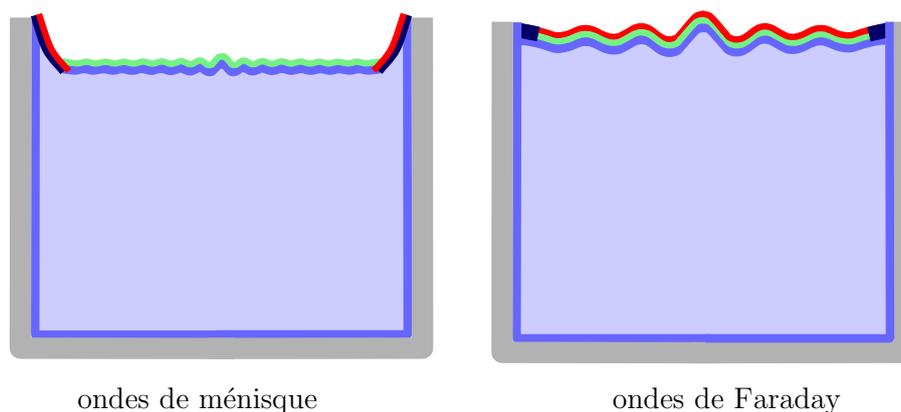


FIG. 2.4 – Schéma illustrant la localisation des phénomènes moteurs (en rouge) et des phénomènes dissipatifs liés à la viscosité en volume (en bleu), à la viscosité interfaciale (en vert) et à la dynamique de la ligne triple (en bleu foncé), dans le cas d'ondes de ménisque et d'ondes de Faraday.

Martel *et al.* (1998) montrent que la dissipation visqueuse volumique peut être modélisée asymptotiquement pour de grand nombre de Reynolds gravitationnel Cg^{-1} :

$$Cg = \frac{\nu}{\rho g r_o^3} ,$$

en choisissant $Cg^{\frac{1}{2}}$ comme paramètre de perturbation. La prise en compte des termes à l'ordre $\mathcal{O}(Cg^{\frac{1}{2}})$, relatifs à la dissipation dans les couches des Stokes, et des termes à l'ordre $\mathcal{O}(Cg)$ propres à la dissipation au sein du volume s'avère indispensable pour prédire correctement les résultats expérimentaux obtenus avec des surfaces pures et des lignes de contacts piégées (Henderson & Miles, 1994).

De nombreux auteurs se sont attachés à prédire l'influence de la contamination sur la dissipation que se soit en présence d'ondes de ménisque (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969; Stenvot & Langevin, 1988; Saylor *et al.*, 2000) ou de Faraday (Miles, 1967; Henderson, 1998; Kumar & Matar, 2004). Comme nous l'avons vu précédemment il est nécessaire de modéliser le transport de tensioactif à l'interface pour obtenir une expression du tenseur des contraintes interfaciales, ceci afin de pouvoir prédire l'atténuation des ondes de surface. Comme le mentionne Nicolás (2002), cette étape est généralement réalisée grâce à l'introduction de lois phénoménologiques pour modéliser les flux de tensioactif. Nicolas & Vega (2000) proposent un modèle fondé sur l'utilisation d'une élasticité de Marangoni relayée par la viscosité newtonnienne de volume au sein d'une couche limite adjacente à

l'interface.

L'hydrodynamique des lignes de contact demeure un problème complexe abordé, habituellement, grâce à l'utilisation de conditions phénoménologiques (Hocking, 1987; Cocciaro *et al.*, 1991, 1993; Jiang *et al.*, 2004). En supposant à l'instar de Miles (1967) que la force résistante induite par le mouvement de la ligne de contact est proportionnelle à sa vitesse, Hocking (1987) suggère d'imposer une condition de proportionnalité entre la vitesse et la pente de l'interface à la paroi :

$$c\vec{n}\nabla\zeta_p = \frac{\partial\zeta_p}{\partial t} ,$$

où \vec{n} désigne la normale à la paroi, ζ_p le déplacement de l'interface au voisinage immédiat de la paroi et c un paramètre caractérisant la vitesse de déplacement de la ligne de contact, qui peut être complexe afin de tenir compte du déphasage entre la vitesse et la pente de l'interface (Miles, 1991). Miles (1992) propose une approche théorique du problème pour une interface rigoureusement plane lorsqu'elle est au repos. Nicolás (2005) généralise cette étude à des surfaces présentant au repos un ménisque à leur périphérie. Pour cela, il distingue une région capillaire proche paroi d'épaisseur (voir figure 2.3) commensurable avec la longueur caractéristique du ménisque, ou longueur capillaire :

$$l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g r_o^2}} ,$$

d'une région externe qui correspond à la zone centrale de la surface supposée plane au repos sous l'effet prépondérant de la gravité. Une solution composite globale pour le déplacement vertical est calculée à partir de solutions propres à chaque régions, en l'utilisant des développements asymptotiques raccordés portant sur l'inverse du nombre de Bond, Bo^{-1} , supposé suffisamment petit :

$$Bo = \frac{r_o^2}{l_c^2} = \frac{\rho g r_o^2}{\sigma} .$$

Les mécanismes dissipatifs précédemment évoqués agissent séparément dans des régions spécifiques du système. La dissipation visqueuse est d'une part, répartie non uniformément sur l'ensemble de la sou-phase fluide, et d'autre part, concentrée localement dans les couches de Stokes le long des parois de la cellule. La contamination de l'interface provoque quant à elle une dissipation intrinsèque à l'interface. Enfin la dissipation liée à la dynamique de la ligne de contact intervient localement à la périphérie de la surface libre. Chacun de ces phénomènes induit une atténuation qui peut être de nature spatiale ou temporelle.

Atténuation spatiale et temporelle

Un réseau d'ondes engendré à l'interface est susceptible de subir une atténuation spatiale, dès lors que l'excitation n'est pas uniformément appliquée sur la surface, et une atténuation temporelle lorsque l'excitation cesse (Henderson & Miles, 1994).

L'excitation d'un réseau d'ondes résulte du bilan entre forces motrices, liées à l'oscillation de la gravité dans notre cas, et forces dissipatives détaillées au paragraphe précédent. Les forces motrices responsables du développement des instabilités de Faraday sont uniformément réparties à l'interface alors que les forces motrices engendrant des ondes de ménisque sont localisées dans la couche limite capillaire à la surface libre au voisinage de la ligne de contact. Les forces dissipatives quand à elles sont partiellement localisées à la paroi (couche de Stokes et ligne de contact) et partiellement uniformément réparties à la surface (contamination et viscosité de volume).

En régime stationnaire, les instabilités de Faraday subissent ainsi une excitation globalement uniforme. On peut donc considérer qu'elles ne subissent pas d'atténuation spatiale horizontale si l'on évite la région proche paroi où l'excitation présente une singularité. Les ondes de ménisque, en revanche, excitées localement à la paroi, sont soumises à la dissipation répartie à la surface. Les ondes de ménisque subissent ainsi une atténuation spatiale horizontale. Par conséquent, les instabilités de Faraday sont caractérisées par des nombres d'onde k réels alors que les ondes de ménisque sont décrites par des nombres d'onde complexes, dont la partie imaginaire, ou coefficient d'atténuation, est noté β .

En régime transitoire, suite à l'arrêt soudain de l'agitation de la cellule, les phénomènes dissipatifs localisés à la paroi revêtent une importance majeure. Dès lors, l'amplitude des ondes décroît progressivement sous l'effet de l'ensemble des phénomènes dissipatifs, en particulier ceux localisés à la paroi qui n'interviennent pas sur la dissipation spatiale. L'atténuation temporelle des ondes se traduit par une fréquence d'oscillation de la surface complexe, dont la partie imaginaire, ou coefficient d'atténuation temporel noté γ , tient compte des trois sources de dissipation. Par conséquent, durant ce régime transitoire, les ondes de ménisque présentent à la fois un nombre d'onde et une fréquence complexes.

Les situations délicates où les deux nombres sont complexes simultanément sont généralement écartées. On distingue ainsi les études en régime stationnaire d'ondes de ménisque pour lesquelles $k = \kappa + i\beta$ des études en régime transitoire portant sur l'amortissement d'ondes de Faraday stationnaires pour lesquelles $\omega = \omega_o + i\gamma$ (Henderson, 1998). Il est important de distinguer ici les deux signi-

fications du terme stationnaire utilisé pour désigner les ondes stationnaires, ou *standing waves* en anglais, qui ne présentent pas d'atténuation spatiale, mais aussi le régime stationnaire, ou *stationnary regime* en anglais, qui fait référence à un régime entretenu.

2.1.3 Régime transitoire, régime stationnaire

Il est connu depuis l'antiquité³ que la présence de tensioactifs, tel que de l'huile sur une surface d'eau, provoque une atténuation notable des ondes de surface (van Dorn, 1966; Henderson & Miles, 1994). Pourtant la modélisation précise des phénomènes en jeu reste partielle, malgré de nombreuses études menées en régime transitoire et en régime stationnaire. Les études fondées sur l'amortissement d'ondes de Faraday s'inscrivent directement dans la suite des travaux de Faraday (1831) et se poursuivent encore à l'heure actuelle avec l'objectif de mieux cerner l'impact des différentes sources de dissipation afin d'isoler spécifiquement l'influence de la contamination (Nicolas & Vega, 2000; Kumar & Matar, 2004).

L'étude d'ondes stationnaires en régime transitoire consiste à identifier leur atténuation temporelle. Sur le plan expérimental, une mesure effectuée localement en un seul point de l'interface suffit, ce qui s'avère plus simple que la caractérisation de l'atténuation spatiale d'ondes en régime stationnaire qui nécessite de réaliser des mesures en plusieurs points de l'interface. Contrairement aux études en régime stationnaire historiquement fondées sur des ondes progressives (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969; Bock, 1991; Jiang *et al.*, 1992), qui nécessitent une surface importante et impliquent de faibles amplitudes, les instabilités de Faraday peuvent être obtenues en géométrie confinées, avec des amplitudes facilement mesurables, pour de faibles fréquences (Henderson *et al.*, 1991). Cependant leur étude en régime transitoire présente deux inconvénients majeurs. Le premier est lié au caractère temporel des mesures, qui ne peuvent être réalisées que sur des systèmes dont la composition interfaciale est fixe au cours du temps. En effet, coupler le transitoire hydrodynamique à un transitoire chimique compliquerait considérablement l'analyse de l'atténuation des ondes. Le second inconvénient est lié à la multiplicité des sources de dissipation qui participent à l'atténuation temporelle des ondes. Du fait de la difficulté à prédire quantitativement l'impact des phénomènes localisés à la paroi il est délicat de distinguer à partir d'une mesure d'atténuation temporelle la contribution spécifique de la contamination interfaciale. Il est donc délicat de déterminer quantitativement l'influence de la

³"...toute mer est apaisée par de l'huile; que pour cette raison les plongeurs, en mettent dans leur bouche pour la répandre, parce que cette substance est un calmant pour l'orageux élément et y apporte de la transparence..." (Pline l'Ancien)

contamination sur les paramètres rhéologiques interfaciaux.

Afin de pallier ces deux inconvénients tout en bénéficiant des avantages liés à l'utilisation d'une géométrie confinée, on peut réduire l'amplitude d'excitation de la cellule de façon à éviter la formation d'instabilités de Faraday et profiter plutôt d'un ménisque à la périphérie de la surface libre pour engendrer des ondes de ménisques harmoniques en régime stationnaire. Ainsi la quantité de réactifs à utiliser reste réduite. Dans un récipient cylindrique de rayon suffisamment petit pour que $N_d \gg 1$, le réseau d'ondes quasi-stationnaire obtenu peut être interprété comme une superposition d'ondes progressives convergeant vers le centre et s'écartant du centre, soumises à une atténuation radiale. Dans la région centrale de l'interface (voir paragraphe 4.2.2), la géométrie du réseau d'ondes peut être précisément identifiée. Bien sûr, la détermination du nombre d'onde physique κ et du coefficient d'atténuation radial β , implique une caractérisation spatiale désavantageuse par rapport à une mesure ponctuelle utilisée en régime transitoire. Cependant, l'atténuation spatiale d'ondes de ménisque dépend majoritairement de la dissipation visqueuse au sein du volume, précisément connue, et de la dissipation liée à la contamination interfaciale. Ainsi à partir d'une mesure, d'atténuation spatiale on peut aisément identifier la contribution spécifique de la contamination interfaciale et son influence sur les paramètres rhéologiques de l'interface. La possibilité de déterminer précisément l'impact de la contamination constitue l'avantage majeur d'une méthode fondée sur des ondes de ménisque face à une méthode de mesure en régime transitoire. Par ailleurs, le fait de travailler en régime stationnaire, du point de vue hydrodynamique, permet de suivre l'évolution de la géométrie des ondes, et en particulier de l'amplitude au centre, au cours d'un éventuel vieillissement de l'interface (régime transitoire chimique). Une mesure ponctuelle, non intrusive, au centre de l'interface offre ainsi un moyen de suivre qualitativement l'évolution des propriétés rhéologiques de l'interface au cours du vieillissement ; ce que ne permet pas une mesure en régime transitoire dynamique.

Malgré ses intérêts, une telle approche, a jusque là rarement été envisagée. Saylor *et al.* (2000) sont les premiers à notre connaissance à la mettre en oeuvre. Pourtant, ces auteurs ne font pas mention de l'originalité de leur démarche par rapport à une approche transitoire fondée sur des instabilités de Faraday et n'évoquent pas non plus la possibilité d'un suivi du vieillissement interfacial. Le travail précurseur de Thiessen & Scheludko (1967) était déjà fondé sur un réseau d'ondes de ménisque quasi-stationnaire dans une cuve de dimension limitée. Néanmoins, leurs mesures furent réalisées volontairement loin du centre de l'interface, afin de bénéficier d'une simplification des fonctions de Bessel utilisées pour décrire l'hydrodynamique des ondes capillaires en géométrie cylindrique. Or, comme le

remarquent Saylor *et al.* (2000), cette simplification, dont on peut s'affranchir, est faite au détriment de la précision des mesures, qui sont effectuées là où le rapport signal sur bruit est le plus faible. Paradoxalement ces derniers concentrent leurs moyens instrumentaux sur une zone à l'écart du centre ce qui ne leur permet pas de tirer profit du maximum de déformation de l'interface (voir paragraphe 2.2.2).

En définitive, la réalisation d'un dispositif fondé sur des ondes de ménisque quasi-stationnaires nous semble particulièrement pertinent pour notre application. Nous envisageons de combiner une caractérisation spatiale de la géométrie des ondes à une mesure locale au centre de l'interface. Ces deux techniques d'investigation offrent la possibilité d'identifier les paramètres rhéologiques de l'interface pour une composition fixe de la surface et de suivre qualitativement l'évolution de ces paramètres au cours du vieillissement de l'interface provoqué par exemple par l'adsorption de brins d'ADN. Hors de la couche limite capillaire, mentionnons également que les ondes de ménisque sont plus simples à modéliser sur le plan hydrodynamique, que les instabilités de Faraday puisqu'elles sont systématiquement axisymétriques et ne font intervenir qu'un seul mode correspondant à la fréquence d'agitation (ondes harmoniques).

2.2 Hydrodynamique d'ondes de surface

La géométrie d'ondes engendrées à l'interface entre deux phases non miscibles dépend à la fois des propriétés interfaciales et des propriétés de volume des phases adjacentes. Afin de distinguer leur impact respectif, nous ne faisons pour le moment pas d'hypothèse sur les propriétés de volume des deux phases en présence. Nous choisissons pour configuration générale de deux phases non miscibles contenues dans une cellule cylindrique soumise à un mouvement oscillatoire suivant la direction verticale. Nous considérons que l'interface entre les deux phases présente à sa périphérie un ménisque de courbure non nulle. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où $N_F \ll 1$ et $N_d \gg 1$ de sorte que l'oscillation de la cellule conduit uniquement à la formation d'un réseau d'ondes de ménisques cylindriques qui couvrent l'intégralité de la surface. Les fréquences considérées sont telles que la longueur d'onde est négligeable devant la profondeur de chacune des phases (approximation des eaux profondes). Nous nous intéressons ici à la région centrale de l'interface qui forme au repos un disque situé dans le plan d'altitude $z = 0$. L'oscillation de la gravité dans cette région est supposée n'induire aucun effet dynamique de type inertiel (absence d'ondes de Faraday). L'axe vertical est orienté vers le haut. La sous-phase référencée par la suite par l'indice $\phi = \ominus$ (lire -1), se trouve ainsi dans le demi espace $z < 0$, la phase supérieure, référencée par

l'indice $\phi = \oplus$ (lire +1), se trouve dans le demi-espace $z > 0$. Le mouvement des particules fluides de chacune de ces phases fluides est décrit par les champs de vitesse et de pression, \vec{v} et p . La symétrie axiale du réseau d'ondes implique que les variables ne dépendent que des coordonnées radiale et verticale r et z , ainsi que du temps t .

2.2.1 Hydrodynamique des phases adjacentes à l'interface

Nous cherchons dans un premier temps, à exprimer la forme des champs de vitesse et de pression dans chacune des phases. Nous ne tenons pas compte pour le moment des conditions aux limites imposées à l'interface. Les champs \vec{v} et p vérifient le bilan de masse (2.7), qui traduit l'incompressibilité du fluide, et l'équation de Navier-Stokes (2.8), bilan de quantité de mouvement volumique :

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad , \quad (2.7)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad . \quad (2.8)$$

L'amplitude des ondes au centre, ζ_o , est suffisamment faible devant la longueur d'onde κ pour que le paramètre $\epsilon = \kappa \zeta_o$ soit de l'ordre de 10^{-3} . En procédant à une linéarisation, les déformations au sein du volume sont de l'ordre de $\mathcal{O}(\epsilon)$ et le terme d'advection $(\vec{v} \nabla) \vec{v}$ de l'équation de Navier-Stokes est négligeable devant la dérivée locale $\partial \vec{v} / \partial t$. L'hypothèse de très faibles gradients de déplacement conduit ainsi à considérer que l'ensemble des particules fluides situées au voisinage de la trajectoire d'une particule fluide se comporte comme un solide indéformable. On peut donc décrire le mouvement du fluide à l'aide de l'équation de Navier-Stokes linéarisée. Cette équation, projetée suivant les directions radiale et verticale, ainsi que l'équation de continuité, s'écrivent en coordonnées cylindriques :

$$\rho \frac{\partial v_r}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) \quad , \quad (2.9)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g + \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad , \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad . \quad (2.11)$$

Les variables v_r et v_z représentent respectivement les composantes radiale et verticale du champ de vitesse. Afin de résoudre ces équations nous appliquons une décomposition de Helmholtz au champ de vitesse qui s'écrit comme la somme d'un champ irrotationnel et d'un champ solénoïdal dérivant respectivement d'un

potentiel scalaire φ et d'un potentiel vecteur ψ :

$$\vec{v} = -\nabla\varphi + \text{rot}\psi .$$

Les composantes du champ de vitesse s'écrivent donc :

$$v_r = -\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{\partial\psi}{\partial z} , \quad (2.12)$$

$$v_z = -\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r\psi}{\partial r} . \quad (2.13)$$

La substitution de v_r et v_z par (2.12) et (2.13) dans (2.11) conduit à :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0 . \quad (2.14)$$

Les deux composantes de l'équation de Navier-Stokes, s'écrivent donc en tenant compte de (2.12), (2.13) et (2.14) :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[-\rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} + p \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[-\rho \frac{\partial\psi}{\partial t} + \mu \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r\psi}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) \right] = 0 , \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial z} \left[-\rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} + p - \rho g z \right] \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\rho \frac{\partial\psi}{\partial t} - \mu \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r\psi}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) \right) \right] = 0 . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Les solutions du système formé par (2.15) et (2.16) doivent donc vérifier :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} - p + \rho g z &= c_1 , \\ \rho \frac{\partial\psi}{\partial t} - \mu \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r\psi}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) &= \frac{c_2}{r} . \end{aligned}$$

Les constantes c_1 et c_2 sont obtenues grâce aux conditions initiales lorsque l'interface est au repos : $c_1 = p_0$ et $c_2 = 0$. On obtient ainsi :

$$p = p_0 + \rho \frac{\partial\varphi}{\partial t} + \rho g z , \quad (2.17)$$

$$\frac{\rho}{\mu} \frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r\psi}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = 0 . \quad (2.18)$$

L'agitation verticale du récipient contenant les deux phases conduit à la formation d'un réseau d'ondes cylindriques quasi-stationnaire. Au sein de chaque phase, les solutions de (2.14) et (2.18) qui caractérisent un tel réseau d'ondes, s'écrivent en

notation complexe, sous la forme (Bock, 1991) :

$$\varphi = A_\phi J_0(kr) e^{-\phi kz} e^{i\omega t} , \quad (2.19)$$

$$\psi = i B_\phi J_1(kr) e^{-\phi m_\phi z} e^{i\omega t} . \quad (2.20)$$

Par la suite les solutions physiques d'intérêt, seront systématiquement égales à la partie réelle des solutions complexes. Afin d'éviter d'alourdir les expressions mathématiques, nous n'utiliserons pas de notation particulière pour distinguer les variables physiques des variables écrites sous forme complexe. Les fonctions J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et d'ordre 1 respectivement. Les coefficients A_ϕ et B_ϕ sont *a priori* complexes afin de tenir compte d'un éventuel déphasage temporel entre φ et ψ et ont *a priori* une valeur distincte dans chaque phase. Le paramètre ϕ prenant la valeur \ominus pour désigner la sous-phase et la valeur \oplus pour désigner la phase supérieure. Le nombre d'onde complexe k est construit à partir du nombre d'onde κ , inverse de la longueur d'onde et du facteur d'atténuation radiale β qui permet de tenir compte de la dissipation d'énergie :

$$k = \kappa + i\beta .$$

Remarquons que β est négatif, les ondes s'atténuant progressivement depuis le bord de la surface où elles sont engendrées. L'inverse du nombre d'onde complexe k caractérise en outre la profondeur de pénétration en sous-phase du potentiel φ alors que l'inverse du nombre m_ϕ , qui a pour expression :

$$m_\phi = \sqrt{k^2 + i \frac{\omega}{\nu_\phi}} \quad \text{et} \quad \Re(m_\phi) > 0 ,$$

caractérise la profondeur de pénétration de la fonction de courant ψ dans chacune des phases. Comme, les parties réelles de k et m_ϕ sont toutes positives, les solutions (2.19) et (2.20) ne présentent pas de termes en $e^{\phi kz}$ et $e^{\phi m_\phi z}$ afin de respecter la condition de non divergence lorsque z tend vers $\pm\infty$.

En remplaçant φ et ψ par leur expressions respectives (2.19) et (2.20) dans (2.17), (2.12) et (2.13) on obtient finalement, en notation complexe, les expressions suivantes pour les champs de pression et de vitesse au sein de chacune des phases :

$$p = p_0 + \rho_\phi g z + i \rho \omega A_\phi J_0(kr) e^{-\phi kz} e^{i\omega t} , \quad (2.21)$$

$$v_r = (k A_\phi e^{-\phi kz} + \phi i m_\phi B_\phi e^{-\phi m_\phi z}) J_1(kr) e^{i\omega t} , \quad (2.22)$$

$$v_z = (i k B_\phi e^{-m_\phi z} + \phi k A_\phi e^{-\phi kz}) J_0(kr) e^{i\omega t} . \quad (2.23)$$

De même que pour les termes d'accélération, les vitesses sont assimilées à la dérivée locale des déplacements radiaux ξ_z et verticaux ζ_z à une profondeur z . On obtient ainsi après intégration de (2.22) et (2.23) par rapport au temps :

$$\xi_z = \frac{kA_\phi e^{-\phi kz} + \phi i m_\phi B_\phi e^{-\phi m_\phi z}}{i\omega} J_1(kr) e^{i\omega t} , \quad (2.24)$$

$$\zeta_z = \frac{ikB_\phi e^{-\phi m_\phi z} + \phi kA_\phi e^{-\phi kz}}{i\omega} J_0(kr) e^{i\omega t} . \quad (2.25)$$

Nous appelons ξ et ζ les déplacements radiaux et verticaux des particules fluides situées à l'interface. Pour des déplacements de l'ordre de ζ_o par rapport à la surface au repos à l'altitude $z = 0$, et en supposant $\epsilon \ll 1$ et $\epsilon_{m_\phi} = m_\phi \zeta_o \ll 1$ on peut écrire dans le cadre de l'approximation de linéarisation :

$$e^{\pm k\zeta_o} = 1 \pm \mathcal{O}(\epsilon) \quad \text{et} \quad e^{\pm m_\phi \zeta_o} = 1 \pm \mathcal{O}(\epsilon_{m_\phi}) .$$

La variation des potentiels φ et ψ est négligeable sur l'ensemble de la trajectoire des particules fluides de l'interface. Nous obtenons ainsi :

$$\xi = \frac{kA_\phi + \phi i m_\phi B_\phi}{i\omega} J_1(kr) e^{i\omega t} , \quad (2.26)$$

$$\zeta = \frac{ikB_\phi + \phi kA_\phi}{i\omega} J_0(kr) e^{i\omega t} . \quad (2.27)$$

On définit l'amplitude au centre ζ_o des ondes et le paramètre ξ_o , caractéristique de l'amplitude des déplacements radiaux par :

$$\xi_o = \frac{kA_\phi}{\omega} \left(1 + i\phi \frac{m_\phi B_\phi}{kA_\phi} \right) , \quad (2.28)$$

$$\zeta_o = \frac{kA_\phi}{\omega} \left(\phi + i \frac{B_\phi}{A_\phi} \right) , \quad (2.29)$$

de sorte que :

$$\xi = -i \xi_o J_1(kr) e^{i\omega t} , \quad (2.30)$$

$$\zeta = -i \zeta_o J_0(kr) e^{i\omega t} . \quad (2.31)$$

La continuité des déplacements horizontaux et verticaux à l'interface impose, respectivement à partir des expressions (2.28)-(2.31), les conditions suivantes :

$$kA_\oplus + i m_\oplus B_\oplus = kA_\ominus - i m_\ominus B_\ominus , \quad (2.32)$$

$$A_\oplus + i B_\oplus = -A_\ominus + i B_\ominus , \quad (2.33)$$

puisque les valeurs de ξ_o et ζ_o sont les mêmes, qu'elles soient calculées en utilisant

les paramètres de la sous-phase ou de la phase supérieure.

Par la suite nous imposerons ζ_o réel. Cette hypothèse revient à fixer l'origine du temps de sorte que l'interface présente un déplacement nul au centre à l'instant initial. Dans le cas d'une sous-phase inviscide, en l'absence de contribution de la phase supérieure⁴, et plus généralement en l'absence de phénomènes dissipatifs, le nombre k est réel de même que $J_0(kr)$ et $J_1(kr)$. Dans ce cas, le champ de vitesse, irrotationnel, peut être exprimé uniquement à l'aide du potentiel scalaire φ . Les amplitudes ζ_o et ξ_o sont alors en opposition de phase $\zeta_o = -\xi_o = kA_{-1}/\omega$ et à l'instant initial, la déformation de l'interface est nulle. En revanche, en dehors de cette situation de référence particulière, les paramètres k , A_ϕ , B_ϕ et ξ_o sont tous susceptibles d'être complexes et les déplacements radiaux et verticaux présentent un déphasage qui dépend de l'intensité des phénomènes dissipatifs volumiques et interfaciaux en jeu.

Bien entendu, les solutions que nous présentons décrivent le système en régime stationnaire. Le transitoire hydrodynamique qui conduit à ce régime n'est pas envisagé. Ainsi l'hypothèse ζ_o réel est arbitraire puisque le modèle développé ne permet pas en réalité de décrire l'évolution dynamique du système à l'instant initial.

2.2.2 Atténuation radiale et ondes quasi-stationnaires

En l'absence d'atténuation radiale, le réseau d'ondes est parfaitement stationnaire. On observe ainsi à la surface une succession de cercles, dont la position est fixe, correspondant alternativement à des noeuds (points ne subissant pas de déplacement vertical) ou des ventres (points pour lesquels l'interface reste localement horizontal durant son déplacement vertical). Au fur et à mesure que l'on s'écarte du centre le déplacement vertical de l'interface intervient sur une circonférence de plus en plus grande. En l'absence de dissipation, ce déplacement décroît donc progressivement lorsque le rayon augmente afin de respecter la conservation de l'énergie. Le déplacement vertical s'exprime alors à l'aide de la fonction de Bessel J_0 , évaluée pour un argument kr réel. La situation analogue en géométrie cartésienne, correspond à une onde engendrée dans un récipient limité par deux plans parallèles infinis. L'onde bidimensionnelle ainsi créée, est une onde stationnaire sinusoïdale d'amplitude uniforme. Cette onde peut être vue comme la superposition d'ondes progressives se propageant en sens contraire émises depuis

⁴Plus précisément, la phase supérieure doit présenter une viscosité négligeable devant celle de la phase inférieure qui doit elle-même se comporter comme une phase inviscide. Si les deux phases possèdent une viscosité négligeable mais semblable alors, comme le montre la figure 2.11, l'hypothèse de comportement potentiel n'est plus valable.

chaque plan vertical, dès lors que l'équation de Navier-Stokes est linéarisée. De façon similaire, le réseau d'ondes cylindriques stationnaires peut être appréhendé comme de la superposition d'ondes cylindriques progressives émises au bord et se propageant vers des rayons de plus en plus petits (onde centripète) avec des ondes cylindriques progressives se propageant vers des rayons de plus en plus grands (onde centrifuge), produites par la réflexion au centre de la surface des ondes centripètes. Chacune des fonctions de Bessel J_1 et J_0 est ainsi égale à la moitié de la somme de fonctions de Hankel, de première et de seconde espèce qui décrivent respectivement les ondes centripètes, et centrifuges :

$$J_n(kr) = \frac{1}{2} \left(H_n^{(1)}(kr) + H_n^{(2)}(kr) \right) .$$

Dans le cas d'une onde cylindrique stationnaire, les fonctions de Hankel, d'ordre n , de première et seconde espèce, ont le même module quel que soit le rayon. En revanche, en présence de dissipation, chacune de ces deux fonctions, ayant toujours le même module au centre, subit une atténuation radiale suivant sa direction de propagation. Pour une onde faiblement atténuée de sorte que $\beta/\kappa \ll 1$, on peut utiliser l'approximation suivante :

$$H_n^{(p)}(kr) \simeq e^{(-1)^p \beta r} H_n^{(p)}(\kappa r) , \quad (2.34)$$

obtenue à partir du développement asymptotique de $H_n^{(p)}$ (Abramowitz & Stegun, 1964) :

$$H_n^{(p)}(kr) = \sqrt{\frac{2}{kr}} \left(1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{((-1)^p i)^j}{j! (8kr)^j} \prod_{l=1}^j 4n^2 - (2l-1)^2 \right) e^{i-1^p(kr - (\frac{n}{2} + \frac{1}{4})\pi)} .$$

Le coefficient d'atténuation β étant négatif, le facteur d'atténuation Φ_a , qui désigne le rapport du module du déplacement en présence d'atténuation sur ce même module, en l'absence d'atténuation, s'écrit d'après (2.34) :

$$\Phi_a^{(1)} \simeq \frac{1}{\Phi_a^{(2)}} \simeq e^{-\beta r} ,$$

suit approximativement une augmentation exponentielle avec le rayon pour l'onde centripète et une décroissance exponentielle inversement proportionnelle, pour l'onde centrifuge. L'onde centripète devient donc prépondérante devant l'onde centrifuge, lorsque l'on s'écarte du centre. La superposition de ces deux ondes

conduit ainsi à la formation d'un réseau d'ondes quasi-stationnaire, de la forme :

$$\begin{aligned} J_n(kr) &\simeq e^{\beta r} H_n^{(1)}(\kappa r) + e^{-\beta r} H_n^{(2)}(\kappa r) \\ &\simeq \left(J_n(\kappa r) e^{\beta r} + \sinh(\beta r) H_n^{(1)}(\kappa r) \right) . \end{aligned} \quad (2.35)$$

L'atténuation radiale provoque l'extinction de la composante stationnaire $J_n(\kappa r)$ au profit d'une composante progressive $H_n^{(1)}(\kappa r)$ quand le rayon augmente puisque les facteurs $e^{\beta r}$ et $\sinh(\beta r)$ dans l'expression (2.35) tendent respectivement vers 0 et vers $-\infty$. Ainsi, le réseau d'ondes, parfaitement stationnaire au centre où les ondes centripètes et centrifuges ont la même amplitude, s'apparente de plus en plus à une onde centripète au fur et à mesure que l'on s'écarte du centre. Quelle que soit l'atténuation β , il n'existe alors plus qu'un seul ventre intrinsèquement stationnaire, localisé au centre de l'interface, qui, en ce point, reste horizontal durant son déplacement vertical .

La figure 2.5 illustre la dépendance temporelle du déplacement vertical de la surface en fonction du rayon pour différents coefficients d'atténuation radiale β . Dans le premier cas, le système n'est pas amorti, les ondes sont parfaitement stationnaires. A cause de la géométrie cylindrique, l'amplitude au niveau des ventres diminue progressivement avec le rayon. Lors de son oscillation, l'interface passe alternativement d'une configuration plane où la vitesse verticale est maximale, à une configuration complètement dilatée où la vitesse verticale s'annule. L'apparition d'une faible atténuation dans le second cas (figure 2.5 cas b.), provoque l'émergence d'une faible composante progressive depuis le bord de la surface. Cette composante progressive, repérable par sa signature suivant l'axe du temps, s'atténue en s'approchant du centre. Lors de son oscillation, l'interface ne retrouve désormais plus sa configuration horizontale. Enfin, si l'atténuation devient suffisamment importante (figure 2.5 cas c.), la décroissance de l'amplitude observée en l'absence d'atténuation est compensée par l'atténuation radiale. Loin du centre, on observe un réseau d'ondes progressives atténuées dont l'amplitude décroît au fur et à mesure que le rayon diminue. Puis progressivement, les ondes deviennent de plus en plus stationnaires et leur amplitude augmente de nouveau à l'approche du centre.

Lors de la déformation de la surface, les particules fluides subissent des déplacements horizontaux, dans le plan de l'interface, déphasés par rapport aux déplacements verticaux, perpendiculaires au plan de l'interface. En l'absence de traceurs dans l'interface, seuls les déplacements verticaux peuvent être visualisés comme l'illustre la figure 2.5. A partir de telles visualisations il est donc impossible de déterminer la trajectoire complète des particules puisque seuls les

déplacements verticaux peuvent être connus. Afin d'établir la dépendance entre déplacement vertical et horizontal il est nécessaire de connaître les contraintes imposées à l'interface qui s'expriment à l'aide des composantes du saut de quantité de mouvement.

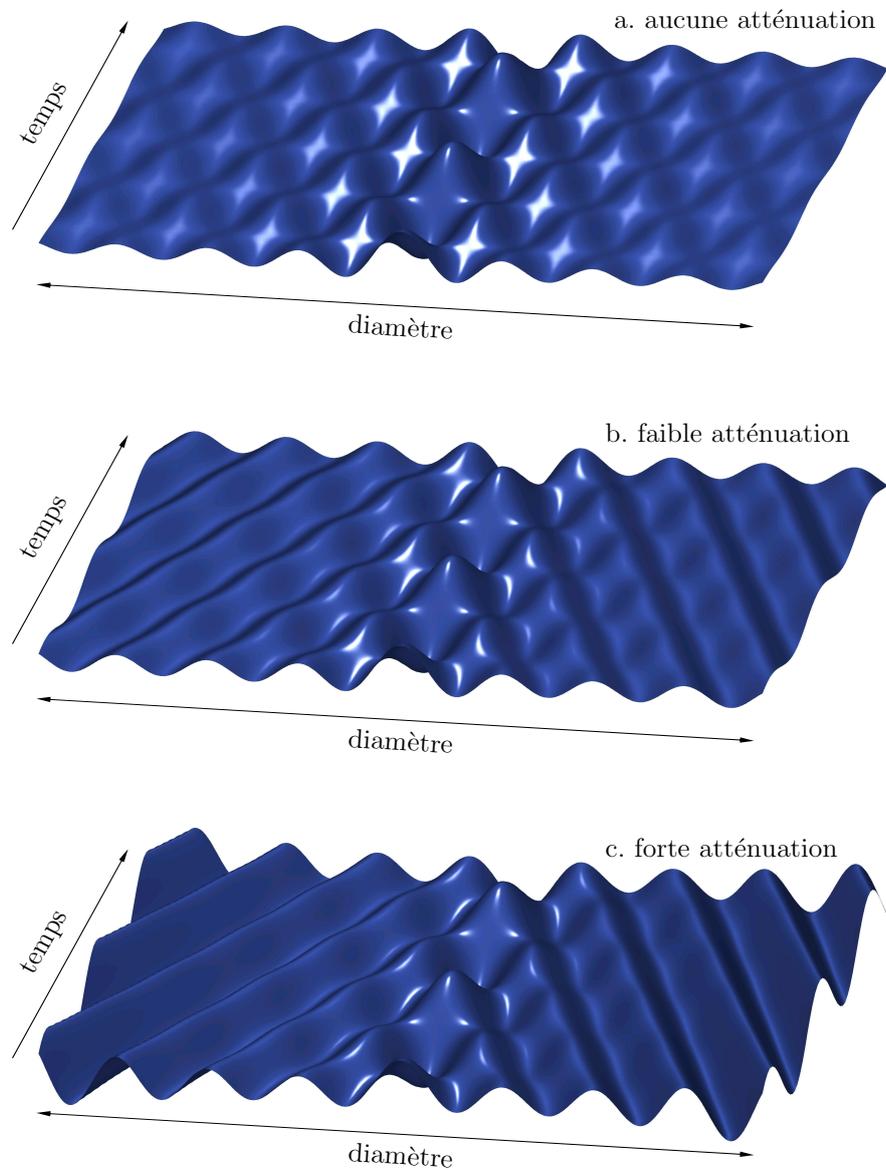


FIG. 2.5 [⊗]Influence du coefficient d'atténuation sur la forme du réseau d'ondes. Les nappes spatio-temporelles représentent l'évolution au cours du temps du profil de l'interface suivant un diamètre calculé à partir de (2.31). L'amplitude au centre, identique dans chaque cas, est largement amplifiée par rapport à une situation réelle pour faciliter la visualisation. Le diamètre vaut 5 cm et le nombre d'onde κ 1000 m⁻¹. Le coefficient d'atténuation β en m⁻¹ vaut : a) 0, b) 50 et c) 100

2.2.3 Bilan à l'interface fluide

L'émergence d'un mouvement oscillatoire à l'interface, qui se propage aux phases adjacentes, provient de la nature particulière de l'interface. Contrairement aux phases adjacentes, supposées isochores, l'interface peut subir une dilatation. Chaque parcelle fluide interfaciale est apte à se dilater ou se contracter au cours de sa déformation. Par ailleurs, une des distinctions remarquables de l'interface, bidimensionnelle, est sa capacité à s'incurver dans l'espace tridimensionnel. Les deux types de déformation offre à l'interface la possibilité d'emmagasiner de l'énergie potentielle intrinsèquement interfaciale (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969). Pour de faibles amplitudes d'oscillation, telles que $\epsilon \ll 1$, la dilatation de l'interface dépend de façon prépondérante des déplacements tangentiels à l'interface, tandis que la courbure de l'interface est conditionnée par les déplacements normaux à l'interface. Ces déplacements normaux, principalement verticaux, permettent en outre aux particules fluides adjacentes à l'interface d'emmagasiner de l'énergie potentielle de pesanteur. Les mouvements de l'interface offrent la possibilité de convertir de l'énergie potentielle en énergie cinétique communiquée aux particules des phases adjacentes et d'entretenir ainsi un mouvement oscillatoire du système. Cette conversion est partielle puisqu'une partie de l'énergie est dégradée par les phénomènes visqueux au sein de l'interface et des phases adjacentes.

De façon analogue à une membrane élastique, pouvant être soumise à des ondes transverses ou longitudinales, deux types d'ondes peuvent être observés à l'interface fluide en fonction de la direction des déformations. On distingue ainsi les ondes gravito-capillaire, liées à une conversion d'énergie du fait de déplacements transversaux et les ondes dilatationnelles liées à une conversion d'énergie du fait de déplacements longitudinaux.

Pour de faible nombre d'ondes correspondant à de basses fréquences d'oscillation, les phénomènes capillaires sont négligeables devant les phénomènes gravitaires. Les ondes gravito-capillaires reposent alors sur un transfert entre énergie de pesanteur et énergie cinétique et sont plus simplement appelées ondes gravitaires. En revanche pour des fréquences plus élevées supérieures à la dizaine de Hertz, les phénomènes capillaires deviennent prépondérants. On observe alors des ondes capillaires (de petite longueur d'onde) qui reposent sur un transfert entre énergie potentielle fondée sur la courbure de l'interface et énergie cinétique.

La conversion d'énergie potentielle en énergie cinétique, est assurée grâce au travail des forces agissant sur chaque particule fluide du système et en particulier sur chaque parcelle fluide de l'interface. Chacune de ces parcelles fluides est soumise aux contraintes exercées par les phases adjacentes mais aussi aux

contraintes interfaciales. Du fait de la courbure de l'interface, le gradient surfacique des contraintes s'exerçant dans l'interface présente à la fois une composante dirigée localement dans le plan de l'interface et une composante orientée localement suivant la normale à l'interface.

Bilan de quantité de mouvement à l'interface en géométrie cylindrique

Le bilan de quantité de mouvement (1.2), écrit sous forme intrinsèque, permet de relier les paramètres géométriques caractérisant la déformation de l'interface à ses caractéristiques rhéologiques, ainsi qu'aux caractéristiques volumiques des phases adjacentes.

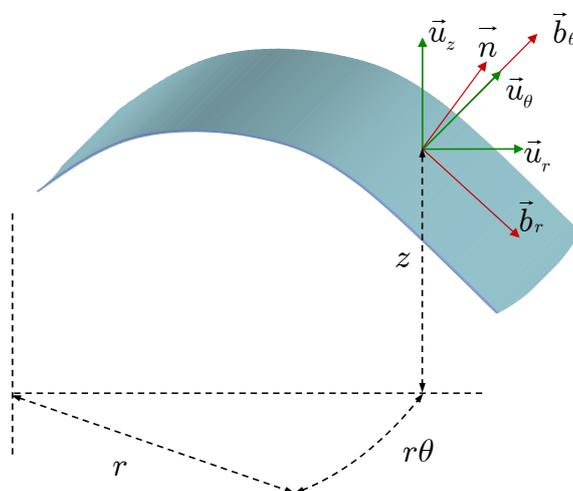


FIG. 2.6 – Illustration de la base orthonormale en géométrie cylindrique $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$ et de la base orthogonale à la surface $(\vec{b}_r, \vec{b}_\theta)$ complétée par le vecteur \vec{n} normal à la surface.

Afin d'illustrer l'expression (1.2) et de l'exprimer sous forme tensorielle dans le cas d'une géométrie axisymétrique, nous considérons la figure 2.7 qui représente une parcelle fluide de l'interface ainsi que les forces auxquelles elle est soumise. En chaque point de l'espace, on définit une base orthonormée $\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$ construite à partir des coordonnées radiale r , azimutale, θ et verticale z . En chaque point de la surface on construit, à partir des coordonnées curviligne r et θ , une base orthogonale $\vec{b}_r, \vec{b}_\theta$ tangente à la surface que l'on complète par le vecteur unitaire \vec{n} normal à la surface, pour former une base de l'espace tridimensionnel à l'interface. La géométrie de l'interface étant axisymétrique, la déformation ne dépend pas de la coordonnée azimutale θ . Le vecteur \vec{b}_θ est donc colinéaire à \vec{u}_θ . L'annexe A donne une expression rigoureuse du saut de quantité de mouvement sous forme tensorielle en géométrie axisymétrique quelles que soient la déformation de l'inter-

face et sa géométrie à l'équilibre. L'approche simplifiée retenue ici, qui s'affranchit des calculs de géométrie différentielle indispensables dans le cas général, permet de décrire le cas simplifié d'une interface peu déformée par rapport à une configuration à l'équilibre plane. D'après l'équation (2.31), on remarque que la pente de l'interface $\partial\zeta/\partial r$ est en effet de l'ordre de $\epsilon \ll 1$.

Nous reprenons la définition (1.3) du tenseur des contraintes interfaciales $\overline{\overline{P}}_\sigma$ introduit au paragraphe 1.3.3. La tension de surface thermodynamique est écrite selon (1.8), comme la somme de la tension de surface statique σ_0 et d'une composante oscillatoire fondée sur le module dilatationnel ϵ . Cette dernière composante est prise en compte dans le tenseur des contraintes linéiques $\overline{\overline{\tau}}_{\sigma_\epsilon}$ explicité par (1.9). Nous utilisons ainsi le tenseur des contraintes $\overline{\overline{P}}_\sigma$ écrit sous la forme :

$$\overline{\overline{P}}_\sigma = \sigma_0 \overline{\overline{I}}_\sigma + \overline{\overline{\tau}}_{\sigma_\epsilon} ,$$

pour exprimer les forces qui s'exercent sur les différentes arrêtes de l'élément aréolaire représenté sur la figure 2.7.

La résultante des forces s'exerçant sur DA et CB est :

$$\vec{R}_{\sigma\theta} = \left(\frac{\partial \vec{u}_\theta}{\partial \theta} \overline{\overline{P}}_\sigma \right) \delta r \delta \theta = - \left(\vec{u}_r \overline{\overline{P}}_\sigma \right) \delta r \delta \theta .$$

En première approximation, le vecteur normalisé $\vec{b}_r/\|b_r\|$ s'écrit à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$:

$$\frac{\vec{b}_r}{\|b_r\|} \simeq \vec{u}_r + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \vec{u}_z ,$$

la résultante des forces s'exerçant sur AB et CD est donc :

$$\begin{aligned} \vec{R}_{\sigma r} &= \left(\vec{u}_r \overline{\overline{P}}_\sigma \right) \delta r \delta \theta + \sigma_0 \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] \delta r \delta \theta \vec{u}_z \\ &+ \frac{\partial}{\partial r} \left[\vec{u}_r \overline{\overline{\tau}}_{\sigma_\epsilon} \right] r \delta r \delta \theta + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_z + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_r . \end{aligned}$$

Par conséquent, la résultante \vec{R}_σ des forces s'exerçant dans l'interface s'écrit :

$$\vec{R}_\sigma = \sigma_0 \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] \delta r \delta \theta \vec{u}_z + \frac{\partial}{\partial r} \left[\vec{u}_r \overline{\overline{\tau}}_{\sigma_\epsilon} \right] r \delta r \delta \theta + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_z + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_r .$$

En tenant compte de l'expression (1.5) des taux de déformation $\overline{\overline{D}}_\sigma$ en géométrie cylindrique dans le cas d'une déformation axisymétrique, le second terme du

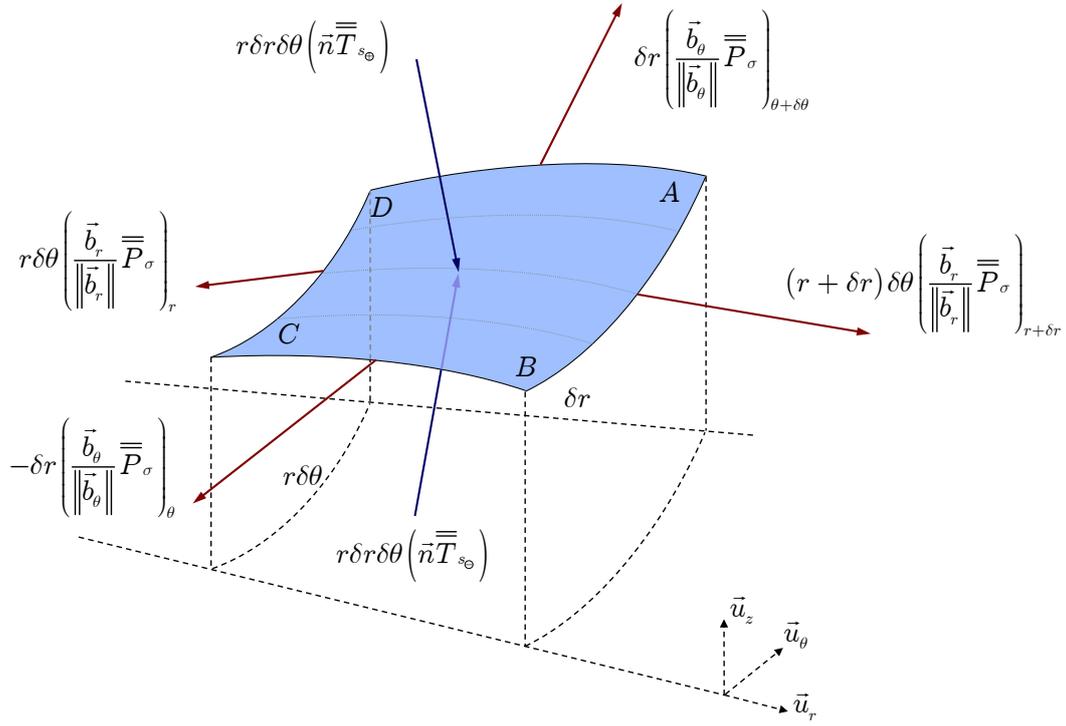


FIG. 2.7 – Bilan des forces s'exerçant sur une parcelle fluide de l'interface. En rouge sont représentées les contraintes intrinsèques à l'interface et en bleu les contraintes exercées par les phases adjacentes. On distingue le tenseur des contraintes interfacial $\overline{\overline{P}}_\sigma$, des tenseurs des contraintes de volume $\overline{\overline{T}}_\ominus$ et $\overline{\overline{T}}_\oplus$ pour les phases adjacentes.

membre de droite de \vec{R}_σ s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] r \delta r \delta \theta = (\varepsilon + i\omega (\kappa_\sigma + \mu_\sigma)) \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right] .$$

en considérant une interface dont le comportement rhéologique intrinsèque est newtonien et décrit par les viscosité de dilatation et de cisaillement, κ_σ et μ_σ réelles et supposées indépendantes de la fréquence d'agitation. La résultante \vec{R}_σ s'écrit donc en définitive :

$$\begin{aligned} \frac{\vec{R}_\sigma}{r \delta r \delta \theta} = & \frac{\sigma_0}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] \vec{u}_z + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \vec{u}_z \\ & + (\varepsilon + i\omega (\kappa_\sigma + \mu_\sigma)) \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right] \vec{u}_r + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \vec{u}_r . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dans l'expression (2.36), on remarque qu'à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, la composante normale à l'interface ne dépend que de la tension de surface statique σ_0 . Dans une optique de généralisation, Goodrich (1961) propose d'utiliser une tension de surface com-

plexe dont la partie imaginaire, correspondant à une viscosité transverse, permettrait de tenir compte d'une éventuelle composante normale dissipative s'ajoutant à la composante élastique proportionnelle à σ_0 . Cependant, comme le montre Buzza (2002), ce modèle qui se veut plus général n'est en réalité pas invariant par changement de référentiel et n'est donc pas physique. Buzza prouve d'ailleurs rigoureusement que la composante normale à l'interface ne peut dépendre que de la tension de surface statique à l'ordre prépondérant en $\mathcal{O}(\epsilon)$. Par la suite, nous nous affranchirons de l'indice 0 et la tension de surface σ que nous utiliserons désignera systématiquement la tension de surface statique.

Les efforts interfaciaux explicités par (2.36) sont compensés par le saut de contraintes de volume à l'interface $\llbracket \vec{n} \cdot \bar{\bar{T}} \rrbracket$ défini par :

$$\llbracket \vec{n} \cdot \bar{\bar{T}} \rrbracket = \bar{\bar{T}}_{s_\ominus} \vec{n}_{\ominus \rightarrow \oplus} + \bar{\bar{T}}_{s_\oplus} \vec{n}_{\oplus \rightarrow \ominus} . \quad (2.37)$$

Dans chacune des phases adjacentes incompressibles, le tenseur des contraintes de volume $\bar{\bar{T}}_\phi$ s'écrit :

$$\bar{\bar{T}}_\phi = p\bar{\bar{I}} + \mu_\phi (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^t) ,$$

où ϕ vaut \ominus (lire -1) pour la sous-phase et \oplus (lire $+1$) pour la phase supérieure. Le second terme du membre de droite, fondé sur le gradient des vitesses, est un terme en $\mathcal{O}(\epsilon)$.

La résultante \vec{R}_σ ne comprend que des termes en $\mathcal{O}(\epsilon)$, le saut de contraintes de volume à l'interface ne présente donc aussi que des termes en $\mathcal{O}(\epsilon)$. En particulier le saut de pression à l'interface est, par conséquent, un terme en $\mathcal{O}(\epsilon)$. Une approximation de la normale à l'interface en $\mathcal{O}(1)$, soit $\vec{n} \simeq \vec{u}_z$ est donc suffisante pour évaluer les composantes du saut de contrainte de volume en $\mathcal{O}(\epsilon)$. Les composantes d'intérêt, radiale et verticale, s'écrivent en géométrie cylindrique :

$$\begin{aligned} \bar{\bar{T}}_{s_\phi} \vec{u}_z &= \left(p|_{s_\phi} + 2\mu_\phi \left. \frac{\partial v_z}{\partial z} \right|_{s_\phi} \right) \vec{u}_z + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_z \\ &+ \mu_\phi \left(\left. \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|_{s_\phi} + \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{s_\phi} \right) \vec{u}_r + \mathcal{O}(\epsilon^2) \vec{u}_r . \end{aligned}$$

Les indices s_\ominus et s_\oplus font référence à une variable de volume évaluée à l'interface lorsqu'on se trouve dans la sous-phase et dans la phase supérieure respectivement. Ainsi, la composante normale à l'interface du saut de quantité de mouvement

s'écrit à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$:

$$\frac{\sigma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] = p_{s_\ominus} - p_{s_\oplus} + 2 \left(\mu_\ominus \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{s_\ominus} - \mu_\oplus \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{s_\oplus} \right), \quad (2.38)$$

et la composante tangentielle à l'interface du saut de quantité de mouvement s'écrit à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$:

$$\begin{aligned} & (\epsilon + i\omega(\kappa_\sigma + \mu_\sigma)) \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right] \\ &= \mu_\ominus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{s_\ominus} \right) - \mu_\oplus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{s_\oplus} \right). \end{aligned} \quad (2.39)$$

En substituant ξ , ζ , v_r , v_z et p respectivement par les expressions (2.30), (2.31), (2.22), (2.23) et (2.21), évaluée à l'interface, les expressions (2.38) et (2.39) s'écrivent en fonction des amplitudes A_\ominus , B_\ominus , A_\oplus et B_\oplus , du potentiel scalaire et du potentiel vecteur dans chacune des phases. En utilisant les relations de récurrence entre les fonctions de Bessel (Abramowitz & Stegun, 1964, chap.9), on obtient pour la composante normale :

$$\begin{aligned} & i A_\ominus \left(\sigma - \frac{\omega^2 \rho_\ominus}{k^3} + 2i\mu_\ominus \frac{\omega}{k} + \frac{g\rho_\ominus}{k^2} \right) - i A_\oplus \left(-\frac{\omega^2 \rho_\oplus}{k^3} + 2i\mu_\oplus \frac{\omega}{k} - \frac{g\rho_\oplus}{k^2} \right) \\ & + B_\ominus \left(\sigma + 2i\mu_\ominus \frac{\omega m_\ominus}{k^2} + \frac{g\rho_\ominus}{k^2} \right) + B_\oplus \left(2i\mu_\oplus \frac{\omega m_\oplus}{k^2} + \frac{g\rho_\oplus}{k^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.40)$$

et pour la composante tangentielle :

$$\begin{aligned} & A_\ominus (k(\epsilon + i\omega\eta_\sigma) + 2i\mu_\ominus\omega) + A_\oplus (2i\mu_\oplus\omega) \\ & - i B_\ominus \left(m_\ominus(\epsilon + i\omega\eta_\sigma) + i\omega\mu_\ominus \frac{k^2 + m_\ominus^2}{k^2} \right) + i B_\oplus \left(i\omega\mu_\oplus \frac{k^2 + m_\oplus^2}{k^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.41)$$

où $\eta_\sigma = \kappa_\sigma + \mu_\sigma$ est un coefficient global réel de viscosité intrinsèquement interfaciale.

Relation de dispersion et solutions physiques

Les équations de continuité (2.32) et (2.33) et les composantes du saut de quantité de mouvement à l'interface (2.40) et (2.41) sont linéaires, et homogènes en A_\ominus , B_\ominus , A_\oplus et B_\oplus . Pour que le problème physique considéré possède une solution non triviale, le déterminant formé par les coefficients des paramètres A_\ominus , B_\ominus , A_\oplus et B_\oplus doit être nul. On obtient ainsi une relation de dispersion entre le nombre d'onde k et la pulsation ω . Ce déterminant se réduit à la forme proposée

par Lucassen-Reynders & Lucassen (1969),

$$(\mu_{\ominus}(k - m_{\ominus}) - \mu_{\oplus}(k - m_{\oplus}))^2 + \Lambda\Theta = 0 \quad , \quad (2.42)$$

qui met en évidence les facteurs Λ et Θ :

$$\Theta = \frac{\sigma k^2}{\omega} + i(\mu_{\ominus}(k + m_{\ominus}) + \mu_{\oplus}(k + m_{\oplus})) + g \frac{\rho_{\ominus} - \rho_{\oplus}}{\omega} - \omega \frac{\rho_{\ominus} + \rho_{\oplus}}{k} \quad ,$$

$$\Lambda = (\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma}) \frac{k^2}{\omega} + i(\mu_{\ominus}(k + m_{\ominus}) + \mu_{\oplus}(k + m_{\oplus})) \quad .$$

Chacun de ces facteurs contrôle la déformation de l'interface suivant une direction privilégiée. Le facteur Θ dépend de la seule propriété interfaciale σ , qui intervient dans la composante normale du bilan de quantité de mouvement à l'interface. Ainsi Θ contrôle les déplacements perpendiculaires, ou transversaux, à l'interface. Le facteur Λ quant à lui dépend uniquement des propriétés rhéologiques interfaciales $\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma}$ qui interviennent dans la composante tangentielle du bilan de quantité de mouvement à l'interface. Le facteur Λ contrôle donc les déplacements tangentiels à l'interface, ou longitudinaux. Pour une fréquence réelle fixe, cinq nombres complexes sont racines de la relation (2.42) comme le montre la figure 2.8.

Parmi ces cinq racines, on considère celles dont la partie réelle est positive et dont la partie imaginaire est négative : elles correspondent à des ondes physiquement observables dans notre système. Deux solutions sont ainsi envisageables. Elles caractérisent respectivement les ondes capillaires, et les ondes dilatationnelles qui se distinguent par la façon dont l'énergie potentielle interfaciale est majoritairement stockée à l'interface. Pour les ondes capillaires l'énergie dépend principalement de la tension de surface σ et de la courbure de l'interface, tandis que pour les ondes dilatationnelles, l'énergie dépend principalement de ε_d et de la dilatation des parcelles fluides aréolaires. Bien que ces deux ondes reposent préférentiellement sur des déplacements respectivement transversaux et longitudinaux, elles apparaissent en réalité comme une combinaison de ces deux déplacements orthogonaux couplés par l'intermédiaire de la relation de dispersion (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969). Ce couplage dépend à la fois des paramètres volumiques des phases adjacentes et des paramètres interfaciaux σ et $\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma}$. Pour comprendre les observations réalisées à une interface liquide gaz, il est intéressant dans un premier temps d'étudier l'influence des paramètres de volume.

Avant de clore ce paragraphe, notons que dans la gamme de fréquences considérée, le nombre d'onde κ est de l'ordre de 10^3 m^{-1} comme l'illustre la figure 2.8. Pour une phase de faible viscosité moléculaire, telle que l'eau, le terme ω/ν_{ϕ} de

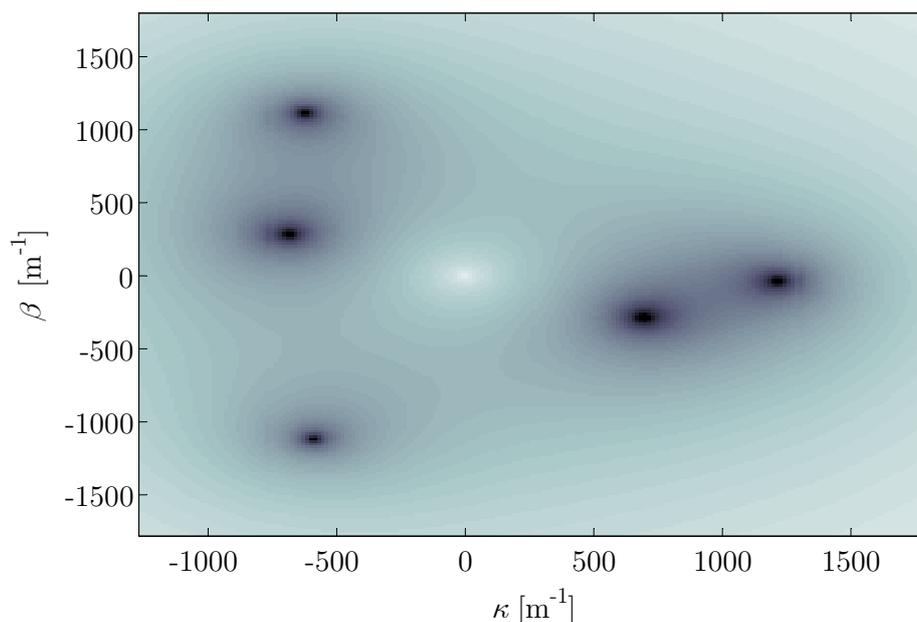


FIG. 2.8 – Spectre indiquant les valeurs prises par la relation de dispersion (2.42) en fonction du nombre d'onde κ et du coefficient d'atténuation β . Les zones sombres correspondent aux racines de (2.42). Ce spectre a été calculée pour les valeurs physiques suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma = 10 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho_\ominus = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_\oplus = 500 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu_\ominus = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $\mu_\oplus = 10^{-4} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

l'ordre de $3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$ est grand devant κ^2 . Le module de m_ϕ est donc le plus souvent largement supérieur à celui de k . D'après les relations (2.19) et (2.20), lorsque l'on s'enfonce dans la phase adjacente considérée, l'amplitude du potentiel vecteur ψ décroît donc beaucoup plus rapidement que celle du potentiel scalaire φ . Lorsque l'on s'éloigne de l'interface, rapidement, seule la composante irrotationnelle du champ de vitesses persiste. La composante rotationnelle, fortement dissipative, est confinée dans une couche limite proche de l'interface. Ce phénomène est mis en évidence sur la figure 2.9 dans le cas de deux phases possédant des viscosités et des densités égales. A l'interface, le champ de vitesses purement transversales présente une vorticité non nulle et progressivement, lorsque l'on s'enfonce dans la sous-phase, on retrouve des trajectoires inclinées qui correspondent à un champ de vitesses irrotationnel.

2.2.4 Influence des paramètres de volume sur la trajectoire des particules fluides

La figure 2.10 représente les trajectoires de particules fluides dans la sous-phase. La phase supérieure a été volontairement choisie avec des caractéristiques

sensiblement différentes de celles de la sous-phase. Pour le moment nous considérons que l'interface entre ces deux phases est inviscide et inélastique. Pour améliorer la lisibilité, nous avons considéré des déplacements de particules de l'ordre de la demi longueur d'onde, soit $\varepsilon = 0.5$. Bien que les résultats obtenus à partir des équations à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ soient erronés pour une valeur aussi importante de ε , ils peuvent néanmoins être utilisés pour une étude qualitative. Le graphe ainsi obtenu permet de révéler les tendances importantes qui seraient difficiles à visualiser pour les faibles valeurs de ε , de l'ordre de 10^{-3} , caractéristiques de notre étude. Le cas faiblement atténué illustré met clairement en évidence les noeuds et les ventres du réseau au niveau desquels le champ de vitesse est, respectivement, purement horizontal et purement vertical (voir aussi Dean & Dalrymple, 1984).

Les trajectoires des particules fluide de l'interface sur la figure 2.10 révèlent une rupture de symétrie miroir entre les deux phases adjacentes. Du point de vue de la sous-phase, les particules fluides d'un ventre convexe, qui s'éloignent de la sous-phase, ont des composantes horizontales de vitesses qui convergent vers le centre du ventre, alors que les particules fluides d'un ventre concave, qui rentrent dans la sous-phase, ont des composantes horizontales de vitesses qui s'écartent du centre du ventre. Or si l'on se place du point de vue de la phase supérieure, on observe le phénomène inverse : les particules fluides s'écartent du centre d'un ventre convexe et convergent vers le centre d'un ventre concave. Cette rupture de symétrie, entre les deux phases, est provoquée par leurs différences de masses volumiques et de viscosités, qui impliquent l'apparition d'une composante de vitesse horizontale pour que la relation exprimant le saut de quantité de mouvement à l'interface soit respectée. En l'absence d'élasticité interfaciale, si la sous-phase plus dense est aussi plus visqueuse que la phase supérieure, la composante de vitesse horizontale à l'interface est toujours dirigée vers le centre des ventres convexes, si l'on se place du point de vue de la sous-phase. Lorsque les caractéristiques des deux phases se rapprochent leurs déformations respectives tendent à être de plus en plus symétriques, ce qui se traduit par une disparition progressive de la composante de vitesse horizontale à l'interface, de façon à respecter la continuité de la vitesse. Ce phénomène peut être mis en évidence en exprimant le rapport de l'amplitude des déplacements horizontaux sur l'amplitude des déplacements verticaux en fonction des paramètres interfaciaux et de volume du système. A partir des relations de continuité (2.32) et (2.33) et de la relation (2.41) on obtient :

$$\frac{B_{\ominus}}{A_{\ominus}} = -\frac{i k}{m} \frac{i(\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma}) \frac{k^2}{\omega} - 2(\mu_{\ominus}k + \mu_{\oplus}m_{\oplus})}{i(\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma}) \frac{k^2}{\omega} - \mu_{\oplus}m_{\oplus} - \mu_{\ominus}m_{\ominus} - \mu_{\oplus}k \left(1 + \frac{m_{\oplus}}{m_{\ominus}}\right) + \frac{k^2}{m}(\mu_{\oplus} - \mu_{\ominus})},$$

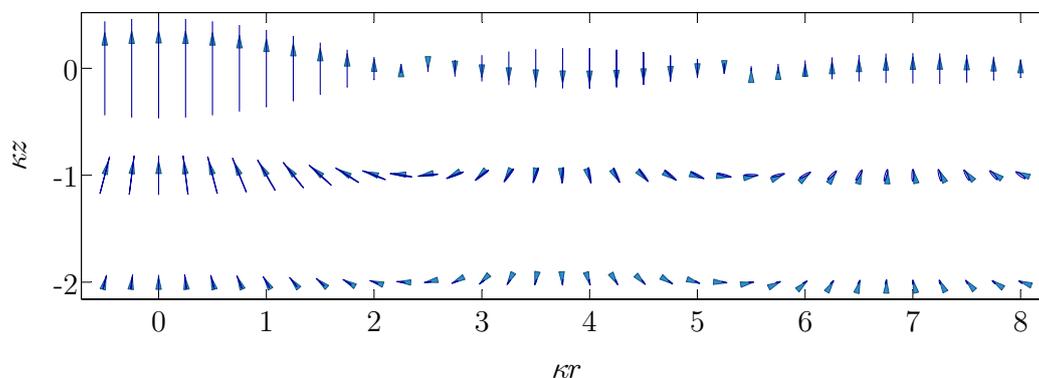


FIG. 2.9 – Trajectoires de particules fluides de la phase inférieure pour deux phases non-miscibles de viscosité et de densité identiques soumises à un réseau d'ondes capillaires. La position des particules à un instant arbitraire est repérée par l'extrémité des flèches claires qui indiquent aussi le sens de déplacement. Les trajectoires ont été calculées à partir de (2.31) et (2.30) après détermination numérique du nombre d'onde k à partir de (2.47) pour les valeurs suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma = 0 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho_\ominus = \rho_\oplus = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu_\ominus = \mu_\oplus = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $f = 50 \text{ Hz}$. L'amplitude a été choisie arbitrairement.

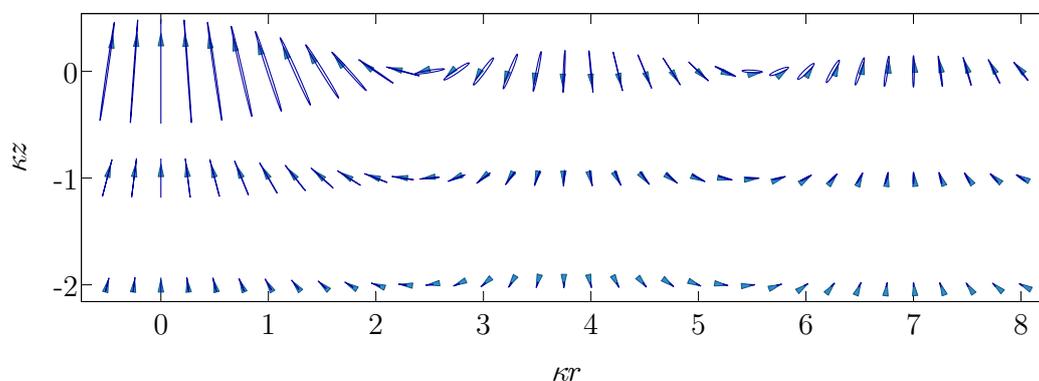


FIG. 2.10 – Trajectoires de particules fluides de la phase inférieure pour deux phases non-miscibles de viscosité et de densité identiques soumises à un réseau d'ondes capillaires. La position des particules à un instant arbitraire est repérée par l'extrémité des flèches claires qui indiquent aussi le sens de déplacement. Les trajectoires ont été calculées à partir de (2.31) et (2.30) après détermination numérique du nombre d'onde k à partir de (2.47) pour les valeurs suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma = 0 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho_\ominus = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\rho_\oplus = 500 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu_\ominus = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\mu_\oplus = 10^{-4} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $f = 50 \text{ Hz}$. L'amplitude a été choisie arbitrairement.

$$(2.43)$$

par conséquent, en substituant B_\ominus/A_\ominus par (2.43) dans (2.28) et (2.29), le rapport ξ_o/ζ_o s'écrit :

$$\lambda_o = \frac{\xi_o}{\zeta_o} = \left[\mu_\oplus m_\oplus - \mu_\ominus m_\ominus + \mu_\ominus k \left(2 - \frac{k}{m_\ominus} \right) - \mu_\oplus k \left(1 + \frac{m_\oplus - k}{m_\ominus} \right) \right] \left[i(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) \frac{k^2}{\omega} \left(\frac{k}{m_\ominus} - 1 \right) + \mu_\oplus k \left(1 - \frac{m_\oplus}{m_\ominus} \right) + \mu_\oplus \left(m_\oplus - \frac{k^2}{m_\ominus} \right) + \mu_\ominus \left(m_\ominus - \frac{k^2}{m_\ominus} \right) \right]^{-1} . \quad (2.44)$$

Lorsque les paramètres volumiques des deux phases convergent vers des valeurs égales, soit, $\mu_\ominus \rightarrow \mu_\oplus$ et $m_\ominus \rightarrow m_\oplus$, le numérateur de (2.44) tend vers 0 quelles que soient les valeurs de k et de m_\ominus . Par conséquent, quel que soit le type d'ondes, capillaires ou dilatationnelles, les déplacements horizontaux, et de fait la dilatation de l'interface, disparaissent progressivement. Finalement, selon l'approche à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$, une interface entre deux phases qui possèderaient des caractéristiques physiques identiques, ne subirait aucune dilatation. Les ondes, engendrées à cette interface, seraient donc indépendantes du paramètre $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ qui ne serait plus sollicité. Les déplacements seraient alors purement transversaux à l'interface comme l'illustre la figure (2.9).

Dans le cas particulier considéré, le premier terme de la relation de dispersion (2.42) s'annule. D'après Lucassen-Reynders & Lucassen (1969) cette relation qui se simplifie alors sous la forme,

$$\Lambda\Theta = 0 . \quad (2.45)$$

présente deux solutions. La première, obtenue à partir de la condition $\Theta = 0$ caractérise un réseau d'ondes capillaires et est bien indépendante de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$. La seconde, en revanche, obtenue à partir de la condition $\Lambda = 0$, caractérise un réseau d'ondes dilatationnelles et n'est pas indépendante de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$. En réalité, la relation (2.45) ne tient pas compte de la nullité des déplacements horizontaux qui implique que $Ak - imB = 0$. Cette condition conduit à supprimer le terme $(Ak - imB)(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)$ de la composante (2.41). Le saut des contraintes visqueuses tangentielles se compense exactement puisque les paramètres des deux phases sont identiques et le terme proportionnel à $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ devient nécessairement nul. La relation de dispersion calculée à partir de la composante tangentielle

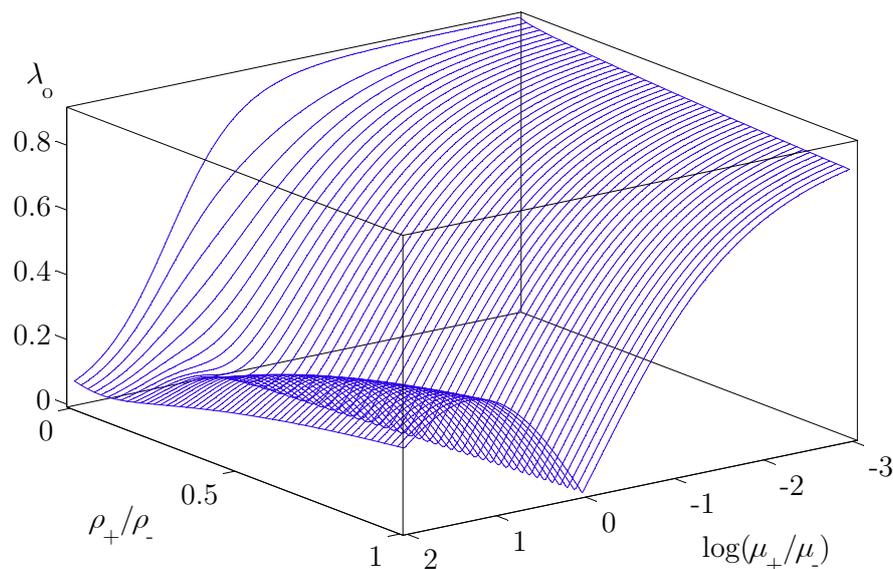


FIG. 2.11 – Dépendance du rapport $\lambda_o = \xi_o/\zeta_o$ pour des ondes capillaires en fonction des rapports $\rho_{\oplus}/\rho_{\ominus}$ et $\mu_{\oplus}/\mu_{\ominus}$. Le graphe a été calculé à partir des valeurs suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\varepsilon + i\omega\eta_{\sigma} = 0 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho_{\ominus} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, et $\mu_{\ominus} = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

corrigée du saut de quantité de mouvement s'écrit :

$$(k + m)\Theta = 0 ,$$

et ne présente en réalité que la seule solution cohérente $\Theta = 0$.

La figure 2.11 indique la valeur du rapport λ_o en présence d'ondes capillaires, en fonction des caractéristiques physiques de la phase supérieure. Lorsque le rapport $\rho_{\oplus}/\rho_{\ominus}$ est suffisamment grand, le rapport λ_o présente localement un minimum qui tend vers 0 lorsque le rapport $\mu_{\oplus}/\mu_{\ominus}$ tend vers 1. La forme anguleuse de la courbe en ce point, révèle un changement de déphasage entre les déplacements horizontaux et les déplacements verticaux. Lorsque le rapport $\mu_{\oplus}/\mu_{\ominus}$ est inférieur à 1, les déplacements horizontaux sont dirigés vers le centre des ventres convexes du point de vue de la phase inférieure et au contraire lorsque le rapport $\mu_{\oplus}/\mu_{\ominus}$ devient supérieur à 1, les déplacements horizontaux subissent un déphasage de π par rapport au cas précédent : ils convergent désormais vers le centre des ventres convexes du point de vue de la phase supérieure, qui prend, pour ainsi dire, le rôle de la phase inférieure.

En définitive, lorsque les paramètres des deux phases en présence se rapprochent, les mouvements longitudinaux à l'interface s'estompent et le terme in-

terfacial $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ est de moins en moins sollicité. Pour pouvoir mesurer ce terme il est donc indispensable d'utiliser des phases qui présentent des densités et surtout des viscosités dynamiques très différentes. Travailler à une interface liquide-gaz s'avère donc optimal pour la détermination de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$.

2.3 Rhéologie et géométrie d'ondes à une interface liquide gaz

Nous nous restreignons dorénavant au cas d'une interface entre une phase aqueuse et une phase liquide. La géométrie des ondes à la surface libre dépend principalement dans notre cas des paramètres rhéologiques de l'interface et des caractéristiques de la sous-phase liquide. La contribution de la phase gazeuse sur le saut de quantité de mouvement à l'interface est en effet négligeable puisque la viscosité et la densité de cette phase sont négligeables devant celles de la sous-phase. Les contraintes exercées de part et d'autre de l'interface sont donc fortement dissymétriques, d'où une sollicitation importante du terme viscoélastique interfaciale de façon à respecter la relation (2.41). Par la suite, nous nous affranchissons des indices \oplus et \ominus utilisés jusque là pour distinguer les phases en présence. La contribution de la phase supérieure est négligée, et l'ensemble des paramètres de volume utilisés concernent désormais exclusivement ceux de la sous-phase.

2.3.1 Ecritures simplifiées pour une interface liquide gaz

En l'absence de phase supérieure, les relations de continuité à l'interface n'ont de plus de raison d'être. Seules demeurent les composantes du saut de quantité de mouvement qui se simplifient respectivement sous la forme :

$$\begin{aligned} iA \left(\sigma - \frac{\rho\omega^2}{k^3} + 2i\mu\frac{\omega}{k} + \frac{\rho g}{k^2} \right) + B \left(\sigma + 2i\mu\frac{\omega m}{k^2} + \frac{\rho g}{k^2} \right) &= 0, \\ A(k(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) + 2i\mu\omega) - iB \left(m(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) + i\mu\omega\frac{k^2 + m^2}{k^2} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Relation de dispersion sous forme adimensionnelle

En explicitant les termes Λ et Θ , la relation de dispersion simplifiée s'écrit :

$$\begin{aligned} \left((\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) \frac{k^2}{\omega} + i\mu(k+m) \right) \\ \left(\frac{\sigma k^2}{\omega} + i\mu(k+m) + \frac{\rho g}{\omega} - \frac{\rho\omega}{k} \right) + \mu^2(k-m)^2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.47)$$

Cette relation traduit la concurrence entre différents phénomènes physiques que nous allons mettre en évidence par l'intermédiaire d'échelles de temps caractéristiques. Ces échelles seront ensuite utilisées pour écrire la relation (2.47) sous forme adimensionnelle.

L'inverse de la pulsation ω^{-1} est choisie comme échelle de temps dynamique τ_m associée à la déformation interfaciale. L'échelle de temps τ_c caractéristique des phénomènes capillaires, à l'origine des ondes à l'interface, s'écrit :

$$\tau_\sigma^2 = \frac{\rho k^{-3}}{\sigma} .$$

Cette échelle de temps est bâtie à partir de la longueur $1/k$ commensurable avec la longueur d'onde. En présence d'ondes capillaires, la longueur complexe $1/k$ peut être assimilée en première approximation à la longueur $1/\kappa$, le coefficient d'atténuation β étant supposé faible devant κ . On peut de la même façon établir une échelle de temps caractéristique des phénomènes viscoélastiques interfaciaux τ_ε :

$$\tau_\varepsilon^2 = \frac{\rho k^{-3}}{\varepsilon + i\omega\eta_\sigma} .$$

L'échelle de temps τ_g des phénomènes gravitaires est construite à partir de la même longueur caractéristique et s'écrit :

$$\tau_g^2 = \frac{k^{-1}}{g} .$$

Enfin, la relation de dispersion fait intervenir une échelle de temps τ_v caractéristique de la diffusion visqueuse qui s'écrit comme le rapport du carré d'une distance caractéristique sur la viscosité moléculaire ν :

$$\tau_v^2 = \nu^{-2} \left(i \frac{\omega}{\nu} k (m + k) \right)^{-1} = (i \nu \omega k (m + k))^{-1} ,$$

et qui permet de caractériser la dissipation visqueuse dans la sous-phase. La distance $(i k (m + k) \omega / \nu)^{-\frac{1}{4}}$ est une combinaison entre la longueur $1/k$ et l'épaisseur $\sqrt{\nu/\omega}$ d'une couche de Stokes qui interviennent toute deux dans l'expression du nombre $m = \sqrt{k^2 + i\omega/\nu}$.

En utilisant ces différentes échelles la relation (2.47) s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\left(1 - \left(\frac{\tau_v}{\tau_\varepsilon} \right)^2 \right) \left(1 + \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_v} \right)^2 + \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_g} \right)^2 - \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_m} \right)^2 \right) = \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_v} \right)^2 \left(\frac{k - m}{k + m} \right)^2 . \quad (2.48)$$

Plusieurs nombres adimensionnels peuvent être mis en évidence afin d'évaluer l'importance relative des différents phénomènes. Le carré des rapports des temps τ_σ et τ_ε , caractéristiques des phénomènes capillaires et viscoélastiques à l'interface, sur le temps caractéristique de la diffusion visqueuse, définissent respectivement deux nombres de Laplace :

$$La = \left(\frac{\tau_v}{\tau_\sigma} \right)^2 = \frac{\sigma k^2}{i \mu \omega (m + k)} ,$$

$$La_\varepsilon = \left(\frac{\tau_v}{\tau_\varepsilon} \right)^2 = \frac{(\varepsilon + i \omega \eta_\sigma) k^2}{i \mu \omega (m + k)} .$$

Le carré du rapport de l'échelle de temps capillaire τ_σ sur l'échelle de temps gravitaire τ_g définit un nombre d'Eötvös :

$$Eo = \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_g} \right)^2 = \frac{\rho g}{k^2 \sigma} .$$

Le carré de l'échelle de temps capillaire τ_σ sur l'échelle de temps dynamique τ_m définit un nombre de Weber :

$$We = \left(\frac{\tau_\sigma}{\tau_m} \right)^2 = \frac{\rho \omega^2}{k^3 \sigma} . \quad (2.49)$$

Enfin le carré du rapport $(k - m) / (k + m)$ noté N_{Sk} :

$$N_{Sk} = \left(\frac{k - m}{k + m} \right)^2 ,$$

donne une indication sur l'importance relative du nombre d'onde par rapport à l'inverse de l'épaisseur $\sqrt{\nu/\omega}$. Le nombre N_{Sk} tend vers 0 lorsque la longueur d'onde devient négligeable devant l'épaisseur de la couche de Stokes, et vers 1 pour des longueurs d'onde grandes devant l'épaisseur de la couche de Stokes.

Ces cinq nombres adimensionnels permettent d'écrire la relation (2.48) sous la forme condensée suivante :

$$(1 + La_\varepsilon) (1 + La^{-1} + Eo - We) = La^{-1} N_{Sk} . \quad (2.50)$$

Du fait de la complexité de la relation de dispersion, il est impossible d'établir une expression analytique du nombre d'onde k en fonction des paramètres interfaciaux et des paramètres volumiques de la sous-phase. On peut néanmoins déterminer précisément k par des méthodes numériques. Cependant, il est intéres-

sant de posséder des expressions analytiques approchées afin de pouvoir prédire qualitativement la dépendance du nombre d'onde en fonction des paramètres du système. En tenant compte de l'ordre de grandeur de chacun des nombres intervenant dans la relation adimensionnelle (2.50), on peut établir une approximation de k en ne conservant que les termes prépondérants.

La démarche que nous suivons vise à caractériser un régime stationnaire pour lequel la fréquence est réelle et les nombres d'onde complexes. Une démarche similaire (Cini *et al.*, 1987) permet de déterminer les fréquences complexes caractéristiques d'un régime transitoire en présence d'ondes stationnaires possédant un nombre d'onde réel.

Paramètres géométriques

Comme nous l'avons vu à la fin du paragraphe 2.2.3, dans les expériences envisagées, le nombre d'onde est faible devant l'inverse de l'épaisseur de la couche de Stokes, d'où $|k| \ll |m|$. Par conséquent, les nombres La , La_ε et N_{Sk} peuvent être approchés par :

$$La_\varepsilon \simeq \frac{(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) k^2}{i\mu\omega m} \simeq \frac{k^2 (\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)}{\rho\nu^{\frac{1}{2}} (i\omega)^{\frac{3}{2}}} , \quad (2.51)$$

$$La \simeq \frac{\sigma k^2}{i\mu\omega m} \simeq \frac{k^2 \sigma}{\rho\nu^{\frac{1}{2}} (i\omega)^{\frac{3}{2}}} , \quad (2.52)$$

$$N_{Sk} \simeq 1 , \quad (2.53)$$

Afin de solliciter pleinement les phénomènes interfaciaux, nous envisageons des fréquences d'agitation supérieure à 20 Hz. Ce faisant, l'impact des phénomènes gravitaires est fortement limité. À une fréquence caractéristique de 50 Hz, les nombres d'onde k de l'ordre de 10^3 m^{-1} pour une tension de surface de l'ordre de 70 mN m^{-1} , conduisent aux ordres de grandeurs suivants :

$$|La^{-1}| \sim 5 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad |Eo| \sim 10^{-1} . \quad (2.54)$$

En négligeant ces deux termes, la relation (2.50) se réduit à :

$$(1 + La_\varepsilon)(1 - We) \sim 0 .$$

Cette équation possède deux solutions vérifiant les conditions :

$$La_\varepsilon \sim -1 , \quad (2.55)$$

$$We \sim 1 ,$$

qui correspondent respectivement à des ondes dilatationnelles et des ondes capillaires. Dans le cadre de notre étude, ces deux conditions ne sont jamais vérifiées simultanément.

Avant d'exprimer les nombres d'onde qui correspondent à chacune de ces conditions, reprenons l'expression du rapport de l'amplitude des déplacements horizontaux sur l'amplitude des déplacements verticaux dans le cas simplifié :

$$\begin{aligned}\lambda_o &= \frac{-\mu m + \mu k \left(2 - \frac{k}{m}\right)}{i(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma) \frac{k^2}{\omega} \left(\frac{k}{m} - 1\right) + \mu \left(m - \frac{k^2}{m}\right)} \\ &= -\frac{1 + \frac{k}{m} \left(2 - \frac{k}{m}\right)}{\left(1 - \frac{k}{m}\right) \left(1 + La_\varepsilon + \frac{k}{m}\right)}.\end{aligned}\tag{2.56}$$

En tenant compte de l'hypothèse $|k| \ll |m|$, le rapport λ_o des déplacements se réduit dans un premier temps à :

$$\lambda_o \simeq -\left(1 + La_\varepsilon + \frac{k}{m}\right)^{-1}.\tag{2.57}$$

Pour poursuivre la simplification il est alors nécessaire de tenir compte de la valeur de La_ε . En présence d'ondes capillaires $1 + La_\varepsilon \neq 0$, par conséquent (2.57) s'écrit finalement :

$$\lambda_{oc} \simeq -(1 + La_\varepsilon)^{-1}.\tag{2.58}$$

En revanche, en présence d'ondes dilatationnelles $1 + La_\varepsilon \sim 0$. Le terme $1 + La_\varepsilon$ est donc du même ordre de grandeur que k/m . Afin de poursuivre le calcul du rapport λ_{od} , on peut exprimer $1 + La_\varepsilon$ à l'aide du rapport de N_{Sk} sur le facteur Λ adimensionnel de la relation de dispersion (2.50) (le facteur Λ est défini page 76). En tenant compte de (2.53) et (2.54) (la condition $|La_\varepsilon| \sim 1$, caractéristique des ondes dilatationnelles, et l'hypothèse $|La| \ll 1$ sont équivalentes à $|\varepsilon + i\omega\eta_\sigma| \ll \sigma$) ainsi que de l'égalité $LaWe = m/k$ on trouve :

$$\lambda_{od} \simeq \frac{m}{k} \frac{2We - 1}{We - 1}.\tag{2.59}$$

En utilisant l'expression (2.52) de La_ε et la condition (2.55), nous obtenons l'ex-

pression approchée suivante du nombre d'onde dilatationnel complexe k_d :

$$k_d \simeq \left(\frac{(-i\rho\mu\omega^3)^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon + i\omega\eta_\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.60)$$

On retrouve le résultat obtenu par Lucassen & Van den Tempel (1972), à partir de la composante 2.47 du bilan de quantité de mouvement à l'interface en négligeant la partie irrotationnel du champ de vitesse dérivant du potentiel scalaire φ . Les parties réelles et imaginaires de (2.60) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \kappa_d \simeq \left(\frac{\rho\mu\omega^3}{4(\varepsilon_d^2 + \omega^2(\eta_d + \eta_\sigma)^2)} \right)^{\frac{1}{4}} & \left(\cos \frac{\pi}{8} \left(1 + \left(1 + \omega^2 \left(\frac{\eta_\sigma + \eta_d}{\varepsilon_d} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ & \left. - \sin \frac{\pi}{8} \left(1 - \left(1 + \omega^2 \left(\frac{\eta_\sigma + \eta_d}{\varepsilon_d} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} \beta_d \simeq - \left(\frac{\rho\mu\omega^3}{4(\varepsilon_d^2 + \omega^2(\eta_d + \eta_\sigma)^2)} \right)^{\frac{1}{4}} & \left(\sin \frac{\pi}{8} \left(1 + \left(1 + \omega^2 \left(\frac{\eta_\sigma + \eta_d}{\varepsilon_d} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ & \left. + \cos \frac{\pi}{8} \left(1 - \left(1 + \omega^2 \left(\frac{\eta_\sigma + \eta_d}{\varepsilon_d} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \right). \end{aligned} \quad (2.62)$$

L'erreur sur les valeurs calculées à partir de (2.61) et (2.62) est inférieure à 2% sur la gamme de fréquence 20-100 Hz, quelles que soient les valeurs de σ et $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$. En présence d'ondes dilatationnelles, on remarque d'une part que les parties réelle et imaginaire κ_d et β_d du nombre d'onde sont commensurables et indépendantes de σ . D'autre part il est intéressant de remarquer que les ondes dilatationnelles peuvent exister même si ε_d est nul. En effet κ_d et β_d gardent une valeur finie tant que l'interface présente un terme de viscosité interfaciale $\eta_\sigma + \eta_d$ non nul. Cependant dans ce cas β_d devient supérieur à κ_d et l'atténuation radiale des ondes devient donc extrêmement rapide. En remplaçant k_d et We respectivement par (2.60) et (2.49) dans (2.59) on obtient :

$$\lambda_{od} \simeq \left(-\frac{\varepsilon + i\omega\eta_\sigma}{\mu(i\omega\nu)^{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\sigma\omega^{\frac{1}{4}}(-i\mu)^{\frac{3}{4}}}{\rho^{\frac{1}{4}}(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)^{\frac{3}{2}}} \right) \left(2 - \frac{\sigma\omega^{\frac{1}{4}}(-i\mu)^{\frac{3}{4}}}{\rho^{\frac{1}{4}}(\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)^{\frac{3}{2}}} \right)^{-1}.$$

On remarque que le rapport λ_{od} dépend à la fois de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ et de σ alors qu'en première approximation, k_d est indépendant de σ .

Pour les ondes capillaires, la condition (2.56) conduit à une expression approchée réelle du nombre d'onde capillaire complexe k_c :

$$k_c \simeq \kappa_c \simeq \left(\frac{\rho\omega^2}{\sigma} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (2.63)$$

Ce résultat confirme bien que β_c est négligeable devant κ_c . Nous retrouvons ici le résultat établi par Kelvin (1871) à partir du terme irrotationnel de la composante normale du saut de quantité de mouvement à l'interface, en l'absence de dissipation. L'erreur sur κ_c , inférieure à 10% est principalement due au terme gravitaire Eo négligeable à fréquence élevée. L'erreur décroît donc rapidement lorsque la fréquence augmente.

La détermination d'une expression approchée de β_c nécessite de tenir compte de la partie imaginaire des termes dissipatifs en La^{-1} et La_ε , que nous avons négligés. Le nombre Eo possède une partie imaginaire négligeable devant celle des autres nombres en jeu et n'intervient donc que de façon secondaire sur la détermination de β_c . En négligeant le terme gravitaire la relation (2.50) peut s'écrire sous la forme :

$$1 - We \simeq La^{-1} \left((1 + La_\varepsilon)^{-1} Nsk - 1 \right) \simeq - \frac{4k_c m + La_\varepsilon (k_c + m)^2}{La (1 + La_\varepsilon) (k_c + m)^2} . \quad (2.64)$$

On peut distinguer dans un premier temps deux cas asymptotiques. Si les phénomènes viscoélastiques interfaciaux sont négligeables devant les contraintes visqueuses de volume soit $|La_\varepsilon| \rightarrow 0$, alors (2.64) se réduit à :

$$1 - We \simeq - \frac{4k}{m} La^{-1} , \quad (2.65)$$

en négligeant k devant m . On obtient alors à partir de cette expression

$$\beta_{c0} \simeq - \frac{4\omega\mu}{3\sigma} . \quad (2.66)$$

résultat établi par Stokes (1845) à partir de la forme dimensionnelle de (2.65).

Au contraire, en présence d'un film rigide à l'interface tel que $La_\varepsilon \rightarrow \infty$, (2.64) se réduit à l'équation :

$$1 - We \simeq -La^{-1} ,$$

qui permet de retrouver le résultat établi par Reynolds (1880) en négligeant k devant m :

$$\beta_{c_\infty} \simeq -\frac{\sqrt{2}}{6} \left(\frac{\rho\mu^3\omega^5}{\sigma^4} \right)^{\frac{1}{6}} \simeq \frac{\sqrt{2}}{8} \beta_{c_0} \left(\frac{\sigma^2\rho}{\omega\mu^3} \right)^{\frac{1}{6}} . \quad (2.67)$$

Pour des fréquences comprises entre, 20 et 100 Hz et des tensions de surface σ comprises entre 20 et 73 mN m⁻¹, le rapport $\beta_{c_\infty}/\beta_{c_0}$ est de l'ordre de 3. La dépendance de β_c avec $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ disparaît dans les deux cas asymptotiques envisagés, mais elle est en revanche importante dans le cas général. En ne conservant que les termes prépondérants en β , la partie imaginaire de la relation (2.64) s'écrit sous forme dimensionnelle :

$$3\sigma\beta_c k_c^2 \simeq -\mathcal{R}e \left(\frac{4k_c^2 \mu\omega m - i k_c^2 (k_c + m) (\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)}{k_c + m - i \frac{\varepsilon + i\omega\eta_\sigma}{\mu\omega} k_c^2} \right) .$$

En négligeant k_c devant m , on obtient après simplifications :

$$\beta_c \simeq -\frac{\omega(4\mu + (\eta_\sigma + \eta_d)\kappa_c) \left(1 + \frac{\eta_\sigma + \eta_d}{\sqrt{2\rho\mu\omega}} \kappa_c^2 \right) + \frac{\varepsilon_d^2 \kappa_c^3}{\omega\sqrt{2\rho\mu\omega}}}{3\sigma \left(1 - 2\frac{\varepsilon_d - \omega(\eta_\sigma + \eta_d)}{\omega\sqrt{2\rho\mu\omega}} \kappa_c^2 + 2\frac{\varepsilon_d(\eta_\sigma + \eta_d)}{\rho\mu\omega^2} \kappa_c^4 \right)} . \quad (2.68)$$

où κ_c est donné par (2.63). Cette relation donne une valeur de β_c avec une erreur de l'ordre de 20% (voir figure 2.12). Alors que β_d est indépendant de σ en première approximation, β_c dépend, quant à lui, de la plupart des termes de la relation de dispersion en particulier de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ comme le révèle l'expression simplifiée (2.68). Lucassen-Reynders & Lucassen (1969) propose une expression de β pour une interface purement élastique ($\eta_\sigma + \eta_d = 0$). L'expression (2.68) prend également en compte les effets visqueux interfaciaux. En remplaçant k_c et La_ε respectivement par (2.63) et (2.52), la relation (2.58) s'écrit :

$$\lambda_{oc} \simeq - \left(1 - \frac{i^{\frac{1}{2}} (\varepsilon + i\omega\eta_\sigma)}{\rho^{\frac{1}{3}} \sigma^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{2}} \omega^{\frac{3}{2}}} \right)^{-1} . \quad (2.69)$$

Le ratio λ_{oc} dépend à la fois du paramètre viscoélastique $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ et de la tension de surface.

2.3.2 Impact de la viscoélasticité interfaciale

Atténuation radiale et longueur de décroissance

L'expression (2.6) de la longueur de décroissance l_d , proposée par Bechhoefer *et al.* (1995), caractérise des ondes capillaires. Cette longueur est en effet proportionnelle à l'inverse de β_{c_0} donnée par (2.66) qui ne tient compte que de la dissipation visqueuse en volume. En présence d'une contamination de l'interface, il devient nécessaire de tenir compte aussi de la viscoélasticité de l'interface qui induit une nette augmentation de (2.68) illustrée par la figure 2.12. La longueur de décroissance dépend donc fortement de la contamination de l'interface. Cependant elle demeure généralement suffisamment grande pour que l'hypothèse $Nd \ll 1$ reste toujours vérifiée.

En revanche, le coefficient d'atténuation β_d d'ondes dilatationnelles, exprimé par (2.62), est largement supérieur à β_c dans la plupart des cas. La longueur de décroissance, associée aux ondes dilatationnelles, plus faible que celle des ondes capillaires, ne permet pas de garantir l'hypothèse $Nd \ll 1$. Ainsi les ondes dilatationnelles potentiellement engendrées par l'oscillation du ménisque, restent localisées à la périphérie de la cellule hors de la zone centrale d'étude où seules subsistent les ondes capillaires.

Phénomène de résonance

Les figures 2.12 et 2.13 mettent en évidence l'influence de la viscosité et de l'élasticité de l'interface sur β_c et λ_o en présence d'ondes capillaires pour une valeur fixe de tension de surface. Il est important de distinguer ces figures de celles que l'on peut obtenir en traçant l'atténuation en fonction d'une concentration en tensioactif (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969; Saylor *et al.*, 2000). Dans ce cas la tension de surface et les paramètres viscoélastiques varient simultanément en fonction de la concentration. Sur la figure 2.12, le coefficient β_c présente un maximum, de valeur approchée (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969) :

$$\beta_{c_m} \simeq \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{\rho\mu^3\omega^5}{\sigma^4} \right)^{\frac{1}{6}} \simeq 2\beta_{c_\infty} .$$

Ce maximum n'est pas atteint lorsque $|\varepsilon + i\omega\eta_\sigma| \rightarrow \infty$, c'est-à-dire pour une interface inextensible (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969), mais pour une valeur modérée ε_{d_m} lorsque $\eta_\sigma + \eta_d = 0$. Or, on observe sur la figure 2.13 que le ratio λ_o présente aussi un maximum au voisinage de ε_{d_m} . Il semble pertinent de lier l'évolution du coefficient d'atténuation radiale à celle des déplacements longitudinaux.

hp

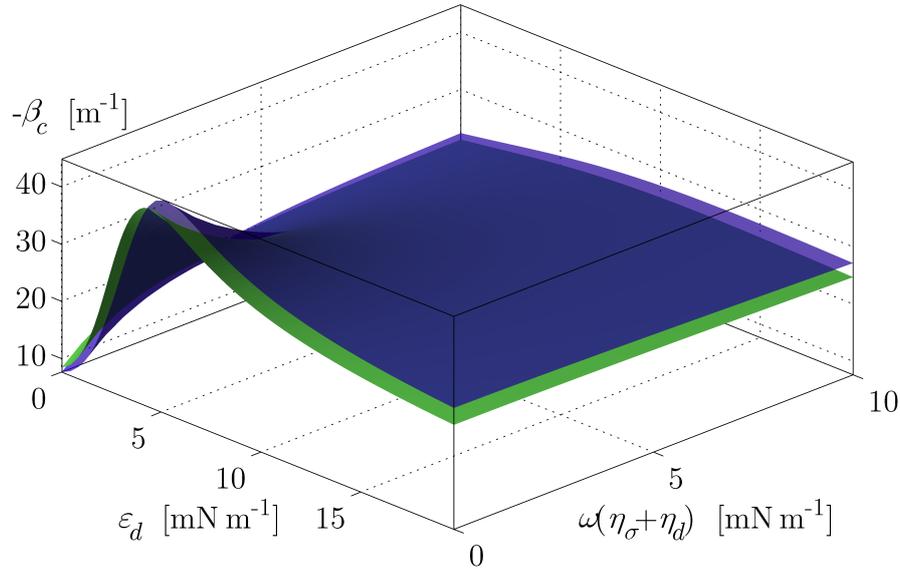


FIG. 2.12 – Dépendance du coefficient d'atténuation radial β_c d'ondes capillaires en fonction de la viscosité et de l'élasticité dilatationnelle de l'interface. La surface bleu foncé est la solution exacte obtenue par résolution numérique de (2.47), la surface vert clair est la solution approchée calculée à partir de (2.68). Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

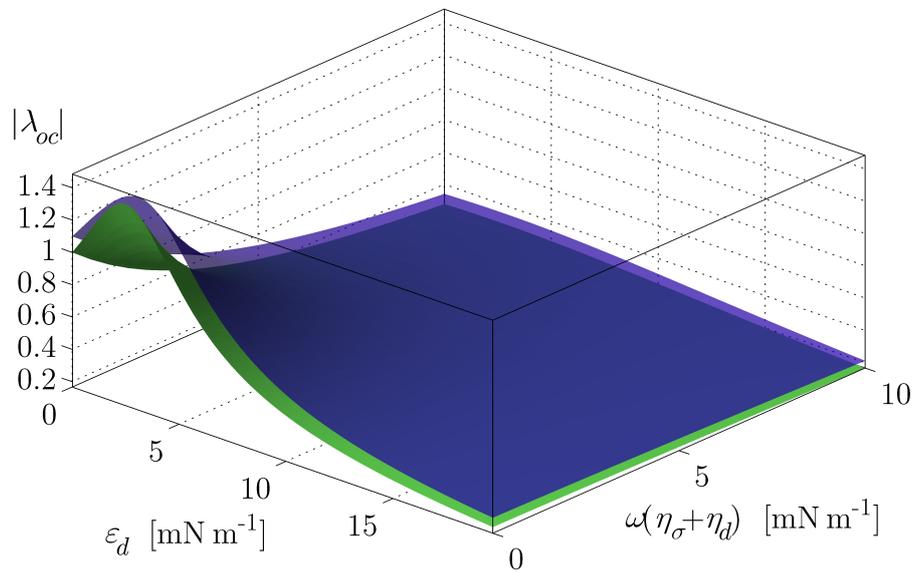


FIG. 2.13 – Dépendance du rapport $|\lambda_{oc}|$ en fonction de la viscosité et de l'élasticité de l'interface. La surface bleu foncé est la solution exacte obtenue par résolution numérique de (2.47), la surface vert clair est la solution approchée calculée à partir de (2.69). Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

hp

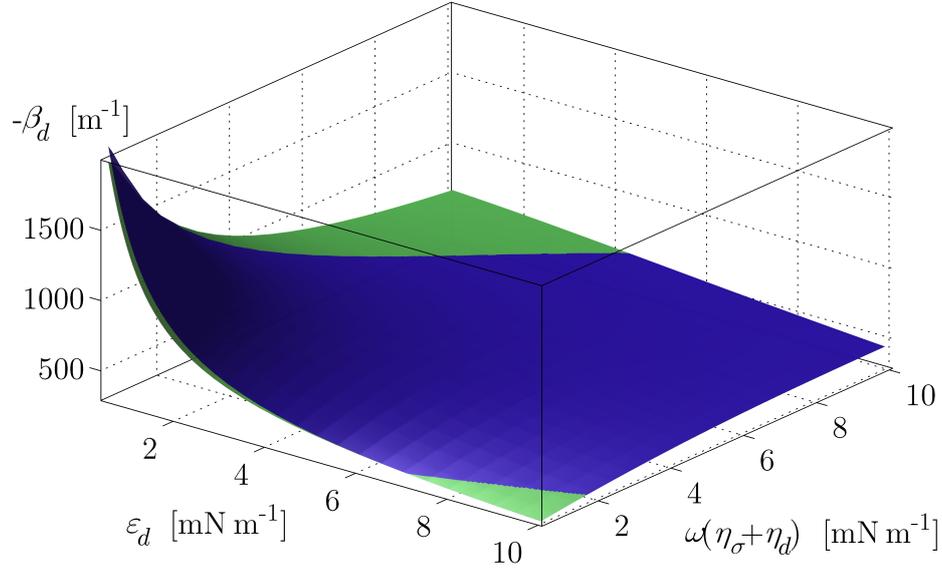


FIG. 2.14 – Dépendance du coefficient d'atténuation radial β_d d'ondes dilatationnelles en fonction de la viscosité et de l'élasticité dilatationnelle de l'interface. La surface bleu foncé est la solution exacte obtenue par résolution numérique de (2.47), la surface vert clair est la solution approchée calculée à partir de (2.68). Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

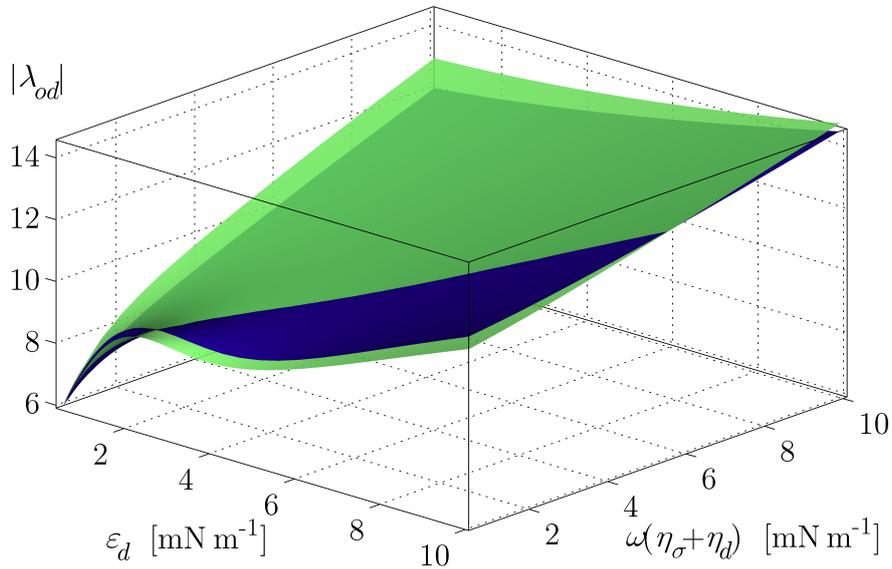


FIG. 2.15 – Dépendance du rapport $|\lambda_{od}|$ en fonction de la viscosité et de l'élasticité de l'interface. La surface bleu foncé est la solution exacte obtenue par résolution numérique de (2.47), la surface vert clair est la solution approchée calculée à partir de (2.69). Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Ces déplacements tendant vers 0 lorsque $|\varepsilon + i\omega\eta_\sigma| \rightarrow \infty$, on comprend donc que la dissipation ne soit pas maximale lorsque la surface est inextensible.

De nombreux auteurs se sont attachés à expliquer le comportement résonnant du coefficient d'atténuation. Bierwagen (1969) considère que ce comportement est similaire à celui d'un oscillateur amorti et propose une loi empirique, reprise par Saylor *et al.* (2000), afin d'exprimer β_c en fonction de la concentration interfaciale Γ en surfactant :

$$\beta = \beta_0 + K_1 \left((\Gamma_m^{-2} - \Gamma^{-2})^2 + K_2 \Gamma^{-2} \right)^{-1} .$$

où K_1 et K_2 sont des constantes empiriques à déterminer et Γ_m représente la concentration interfaciale correspondant au maximum d'atténuation.

Afin d'expliquer l'origine de ce comportement résonnant et la localisation du maximum d'atténuation, un couplage entre les ondes capillaires et dilatationnelles est souvent invoqué (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969; Cini *et al.*, 1987; Brown *et al.*, 2002). Pour certaines valeurs des paramètres physicochimiques, les nombres d'onde capillaires et dilatationnelles sont en effet les mêmes à une fréquence donnée. Si l'on considère les expressions simplifiées de κ_c et κ_d , on remarque que pour une valeur fixe de σ , κ_c est constant quelle que soit la valeur de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$, alors que κ_d , indépendant de σ , tend vers 0 lorsque $|\varepsilon + i\omega\eta_\sigma| \rightarrow \infty$ et vers l'infini lorsque $|\varepsilon + i\omega\eta_\sigma| \rightarrow 0$. Si l'on trace l'évolution des deux nombres d'onde en fonction de des paramètres rhéologiques de l'interface (figure 2.16), on voit donc apparaître une courbe d'intersection entre le plan représentant κ_c qui est constant, et la surface représentant κ_d qui évolue de 0 à l'infini.

Aux abords de cette courbe d'intersection, lorsque κ_d converge vers κ_c , les ondes capillaires se comportent alors comme une source d'excitation d'ondes dilatationnelles fortement dissipatives et reposant majoritairement sur des déplacements horizontaux. Ce couplage entre ondes capillaires et ondes dilatationnelles engendre donc simultanément une augmentation de l'atténuation radiale β_c et du rapport λ_{oc} . *A contrario*, pour les ondes dilatationnelles, on observe le phénomène inverse, bien que moins visible dans la gamme des paramètres physicochimiques envisagés. On remarque ainsi sur la figure 2.15 une légère diminution du rapport λ_{od} à l'aplomb du maximum observé pour les ondes capillaires. L'atténuation radiale β_d , subit quant à elle une décroissance monotone qui ne présente aucun minimum local évident. Ce comportement est en accord avec les expressions approchées des différents paramètres considérés. En première approximation, β_c , λ_{oc} et λ_{od} dépendent à la fois de $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ et σ alors que le paramètre β_d est indépendant de σ . Le couplage avec les ondes capillaires n'apparaît donc qu'à un ordre

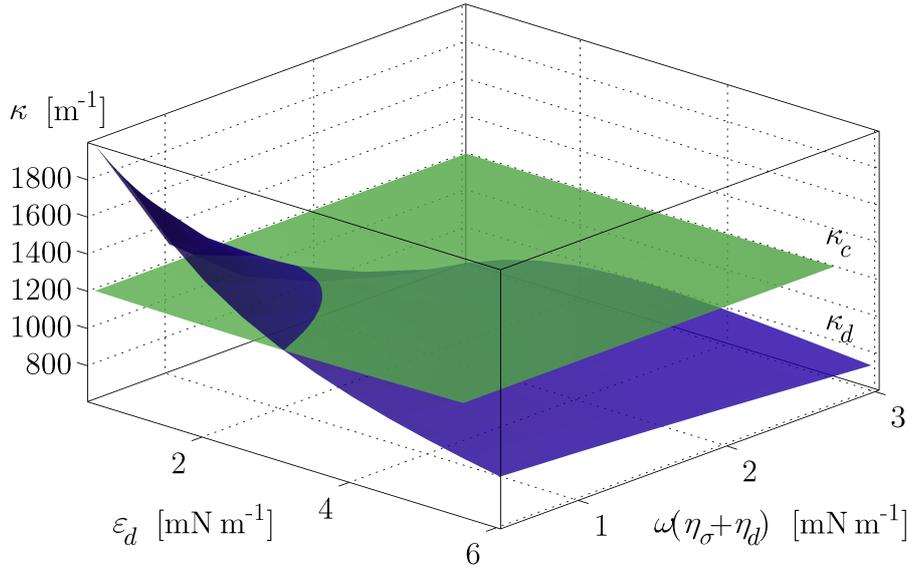


FIG. 2.16 – Intersection des surfaces représentant le nombre d’onde dilatationnel exact κ_d (en bleu foncé) et le nombre d’onde capillaire exact κ_c (en vert) (déterminés par résolution numérique de (2.47)) en fonction de la viscosité et de l’élasticité dilatationnelle interfaciales. Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

supérieur, d’où l’absence de minimum visible sur la figure 2.62.

Notons, cependant que les extrêmes observés sur les figures 2.12, 2.13 et 2.15 sont atteints à viscosité $\eta_\sigma + \eta_d$ nulle, pour une valeur ε_{d_m} légèrement supérieure à celle pour laquelle κ_c et κ_d sont égaux.

Ce phénomène de résonance intervient aussi en régime transitoire. Cini *et al.* (1987), montre en utilisant une relation de fermeture entre les concentrations en tensioactifs et les paramètres rhéologique interfaciaux, que l’atténuation temporelle présente une évolution non monotone en fonction de la fréquence des ondes. En particulier, il existe une fréquence à laquelle l’atténuation temporelle est maximale pour les ondes capillaires, et minimale pour les ondes dilatationnelles.

Influence de l’élasticité dilatationnelle sur les trajectoires des particules fluides

Afin de compléter le paragraphe 2.2.4 illustrant l’influence des caractéristiques physiques de la sous-phase sur les trajectoires des particules fluides, nous regardons ici l’impact de l’élasticité interfaciale dans le cas d’une interface liquide-gaz perturbée par un réseau d’ondes capillaires quasi-stationnaires. La figure 2.17 représente les trajectoires des particules fluides pour trois valeurs caractéristiques

de ε_d .

Les trajectoires d'un réseau d'ondes quasi-stationnaires cylindrique se distinguent de celles obtenues pour un réseau d'ondes progressives. En l'absence d'élasticité, la dissipation due uniquement à la viscosité de la sous-phase est négligeable : le champ de vitesse est irrotationnel et s'exprime uniquement à l'aide d'un potentiel scalaire d'amplitude A . Les amplitudes ξ_o et ζ_o ont alors le même module et sont en opposition de phase. Par ailleurs, les déplacements transversaux et longitudinaux sont respectivement proportionnels aux fonctions de Bessel $J_0(kr)$ et $J_1(kr)$. En l'absence d'atténuation, ces deux fonctions, réelles et décroissantes, sont successivement en phase puis en opposition de phase (figure 2.19). Les trajectoires des particules sont donc rectilignes et leur amplitude décroît avec le rayon. Dès le premier noeud on remarque ainsi que l'amplitude des déplacements horizontaux est plus faible que celle des déplacements verticaux au centre.

Lorsque l'on augmente progressivement l'élasticité dilatationnelle ε_d par contamination de l'interface, on observe simultanément une augmentation du déphasage $\vartheta_{\xi\zeta}$ entre les déplacements longitudinaux et transversaux et une augmentation du rapport de leur module. En l'absence de viscosité interfaciale, le rapport des amplitudes augmente jusqu'à ce que l'élasticité atteigne ε_{d_m} , (figure 2.12). Pour cette valeur de l'élasticité, le déphasage est de $-\pi/2$ (figure 2.18). De plus, l'accroissement de l'élasticité se traduit par l'apparition d'une composante rotationnelle du champ de vitesse (Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969) qui s'accompagne d'une augmentation du coefficient d'atténuation β . Les fonctions $J_0(kr)$ et $J_1(kr)$ sont désormais à valeurs complexes et induisent donc un déphasage ϑ_J supplémentaire, qui varie en fonction du rayon (figure 2.19). En présence d'ondes capillaires, le coefficient β demeure cependant faible, et le déphasage reste alternativement légèrement supérieur à 0 ou inférieur à π . Les déplacements horizontaux et verticaux présentent donc un déphasage alternativement supérieur à $-\pi/2$ et inférieur à $-\pi/2$, qui conduit à des trajectoires elliptiques compte tenu de la dépendance radiale du module des fonctions $J_0(kr)$ et $J_1(kr)$. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.2, les déplacements au centre restent toujours purement transversaux.

Au delà de ε_{d_m} , le rapport des modules $|\lambda_o|$ décroît progressivement et tend vers 0. Simultanément, le déphasage $\vartheta_{\xi\zeta}$ continue d'augmenter lentement et tend vers⁵ $-\pi/4$. Au cours de l'enrichissement de l'interface, le déphasage au voisinage du centre de l'interface évolue d'une valeur inférieure à $-\pi/2$ à une valeur supérieure à $-\pi/2$. On passe donc progressivement d'une configuration où les déplacements longitudinaux sont dirigés vers le centre des ventres convexes à une

⁵déphasage limite obtenue à partir de (2.69) lorsque $\varepsilon_d \rightarrow \infty$ et $\eta_\sigma + \eta_d = 0$

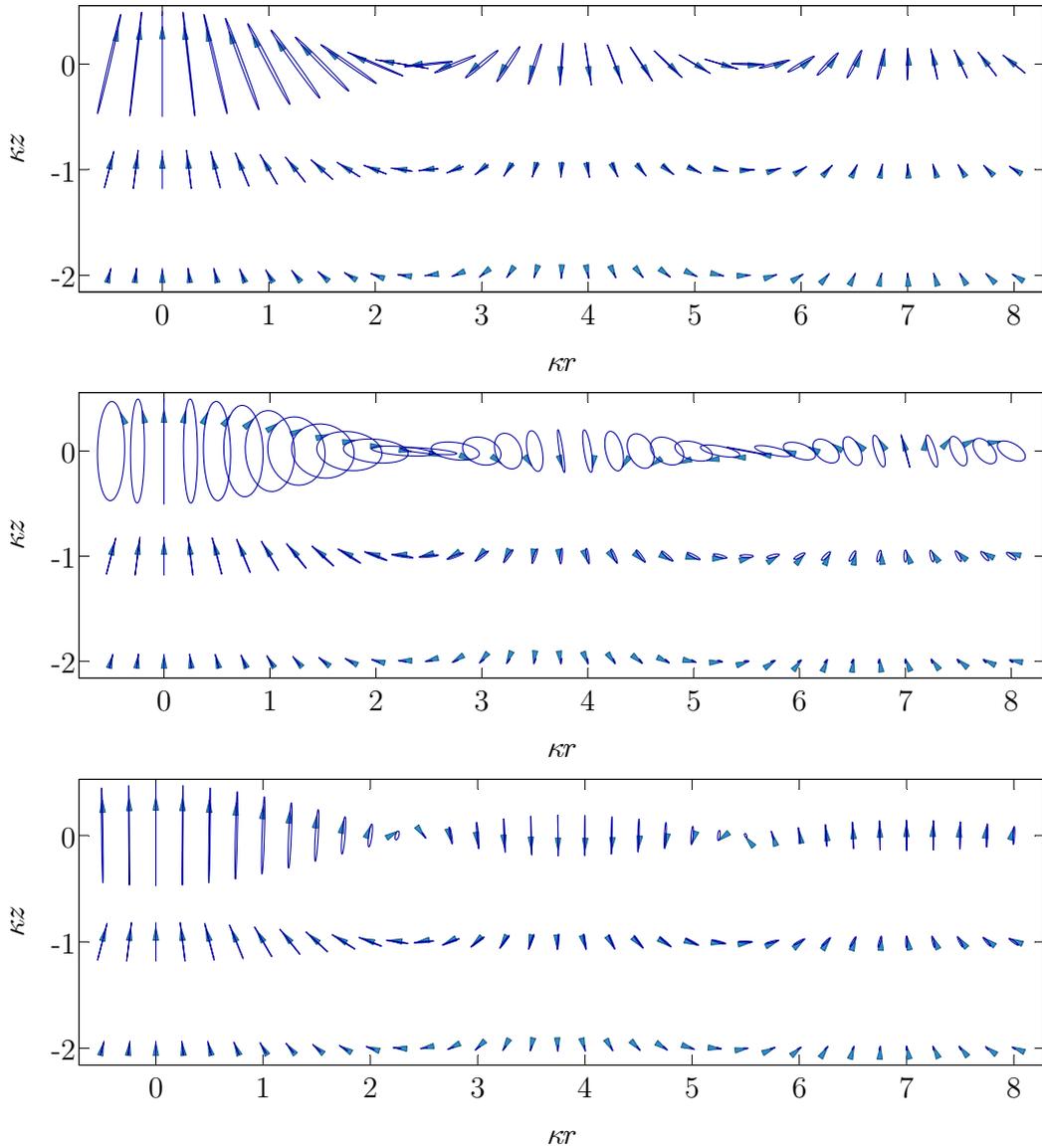


FIG. 2.17 – Trajectoires de particules fluides dans la sous-phase, lorsque l'interface liquide-gaz est perturbée par à un réseau d'ondes capillaires quasi-stationnaires. La position des particules à un instant arbitraire est repérée par l'extrémité des flèches claires qui indiquent aussi le sens de déplacement. Les trajectoires ont été calculées à partir de (2.31) et (2.30) après détermination numérique du nombre d'onde k à partir de (2.47) pour les valeurs suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_\sigma + \eta_d = 0 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $f = 50 \text{ Hz}$. L'amplitude a été choisie arbitrairement. Du haut vers le bas, l'élasticité dilatationnelle ε_d vaut successivement 0 mN m^{-1} , 5 mN m^{-1} (soit environ ε_{d_m}) et 50 mN m^{-1} .

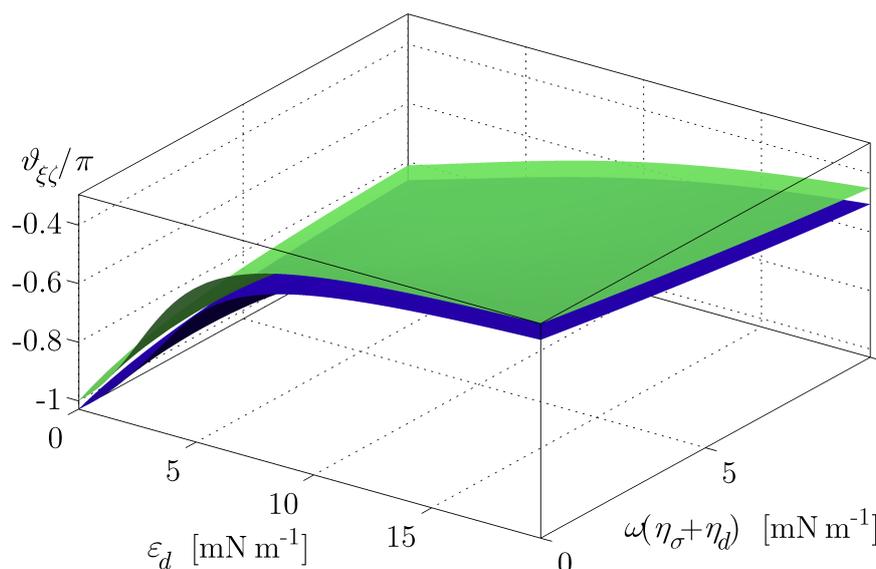


FIG. 2.18 – Déphasage $\vartheta_{\xi\zeta}$ entre les déplacements longitudinaux et transversaux. La surface bleu foncé est la solution exacte calculée à partir de (2.56) après détermination numérique du nombre d'onde k à partir de (2.47), la surface vert clair est la solution approchée calculée à partir de (2.69). Les surfaces ont été calculées pour les valeurs suivantes $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$.

configuration où les déplacements longitudinaux sont dirigés vers le centre des ventres concaves (figure 2.17). Ce processus n'intervient que dans une couche limite proche de l'interface. En sous-phase, le déphasage est en effet indépendant de la contamination et reste proche de $-\pi$ au voisinage du centre. L'augmentation de l'élasticité conduit donc à l'apparition d'une zone de cisaillement dans la couche limite interfaciale qui est d'autant plus élevée que la composante horizontale du champ de vitesse est grande et que la différence de déphasage $\vartheta_{\xi\zeta} + \vartheta_J$ entre sous-phase et interface est importante. Le cisaillement maximal est atteint pour ε_{d_m} . Lorsque l'on poursuit la rigidification de l'interface, la diminution du module des déplacements longitudinaux limite le cisaillement au voisinage de l'interface, ce qui explique la diminution progressive de β_c . Lorsque l'interface devient inextensible, on retrouve un comportement similaire à celui obtenu pour deux phases de mêmes paramètres volumiques. L'atténuation radiale tend alors vers sa valeur asymptotique β_{c_∞} .

2.3.3 Sensibilité aux paramètres interfaciaux

De part leurs natures différentes, les ondes dilatationnelles et capillaires présentent chacune des sensibilités particulières aux paramètres interfaciaux. Les

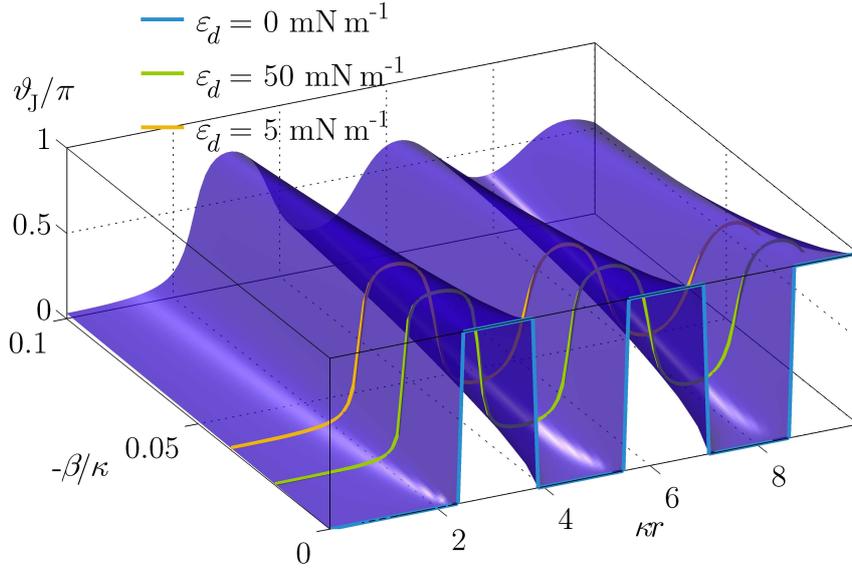


FIG. 2.19 – Déphasage ϑ_J entre $J_0(\kappa r)$ et $J_1(\kappa r)$ en fonction de l'atténuation et du rayon. Les courbes correspondent aux trois valeurs caractéristique de ε_d utilisées pour tracer la figure 2.17.

ondes dilatationnelles qui reposent principalement sur la sollicitation du terme viscoélastique $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$ par l'intermédiaire des gradients des déplacements longitudinaux sont particulièrement sensibles aux variations d'élasticité ε_d .

La figure 2.20 montre que la sensibilité relative de l'atténuation β_d à ε_d augmente avec ε_d . La sensibilité au terme visqueux $\eta_\sigma + \eta_d$ moins importante présente un minimum lorsque $\varepsilon_d = \omega(\eta_\sigma + \eta_d)$. Comme le montrent les expressions (2.61) et (2.62), les ondes dilatationnelles sont très peu sensibles à la tension de surface σ . L'utilisation d'ondes dilatationnelles s'avère intéressante pour la caractérisation des propriétés rhéologiques de l'interface. L'identification de ces propriétés à partir de mesures expérimentales est facilitée par l'absence de dépendance à σ . Si l'on s'intéresse à ce paramètre, il devient néanmoins nécessaire de mettre en place une seconde technique de mesures.

Les ondes capillaires présentent quant à elles une sensibilité à l'ensemble des paramètres interfaciaux. Si l'on reprend l'expression (2.63) on voit que le nombre d'onde κ_c , suit une loi en puissance 1/3 de la tension de surface, quelle que soit la fréquence. En revanche, sa sensibilité aux paramètres rhéologique de l'interface est minimale. La seule mesure de κ_c permet donc une estimation rapide de la tension de surface thermodynamique moyenne. L'atténuation β_c suit également une loi en puissance de l'ordre de 1/3 de σ (figure 2.21). La dépendance de β_c aux paramètres ε_d et $\eta_\sigma + \eta_d$ est en revanche largement inférieure à celle du paramètre β_d . Les

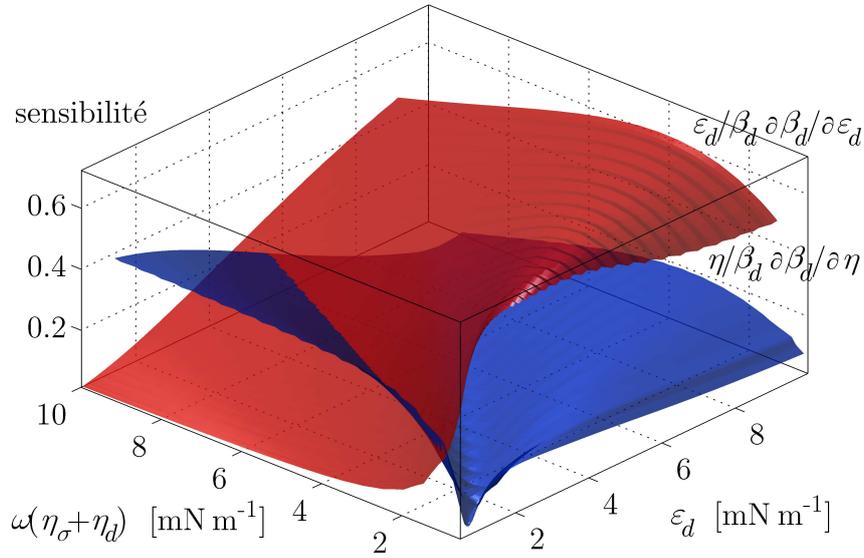


FIG. 2.20 – Sensibilité de l’atténuation d’ondes dilatationnelles β_d aux paramètres ϵ_d , $\eta = \eta_\sigma + \eta_d$ en fonction de ϵ_d et de $\eta_\sigma + \eta_d$. Les surfaces sont tracées pour les valeurs arbitraires suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $f = 50 \text{ Hz}$.

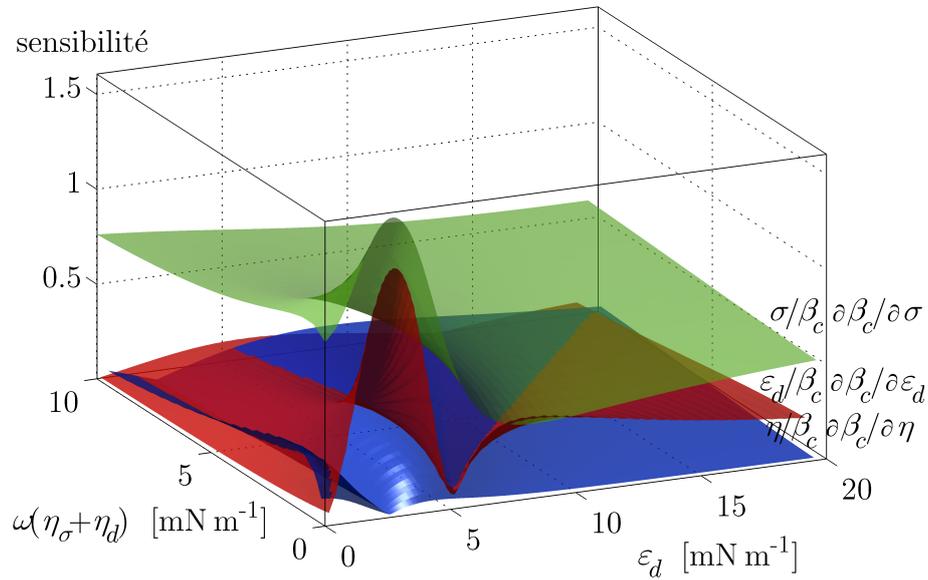


FIG. 2.21 – Sensibilité de l’atténuation d’ondes capillaires β_c aux paramètres ϵ_d , $\eta = \eta_\sigma + \eta_d$ et σ en fonction de ϵ_d et de $\eta_\sigma + \eta_d$. Les surfaces sont tracées pour les valeurs arbitraires suivantes : $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $\mu = 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ et $f = 50 \text{ Hz}$.

ondes capillaires permettent néanmoins une estimation du terme $\varepsilon + i\omega\eta_\sigma$. On remarque un pic de sensibilité sur ε_d et σ pour des valeurs d'élasticité légèrement inférieures à η_{d_m} . A l'aplomb de ce pic on note au contraire une disparition de la sensibilité sur $\eta_\sigma + \eta_d$. A la différence des ondes dilatationnelles, qui ne sont sensibles qu'à la viscoélasticité de l'interface, les ondes capillaires permettent donc de saisir à la fois les variations de tension de surface et de rhéologie interfaciale.

2.4 Conclusion

Le réseau d'onde capillaire engendré en vue d'une caractérisation des propriétés micromécaniques de l'interface fluide fonctionnalisée, est excité par agitation verticale de la cellule de mesure, évitant ainsi d'introduire tout élément supplémentaire en contact avec l'échantillon liquide à étudier. Deux types d'ondes sont alors susceptibles d'émerger à l'interface soumise à une gravité oscillante dans le référentiel de la cellule. Les ondes de Faraday, de grande amplitude, au comportement non linéaire, largement étudiées et utilisées en régime transitoire, sont écartées ici au profit d'ondes de ménisques, plus rarement évoquées dans la littérature. Les ondes de ménisques, dont le rapport amplitude sur longueur d'onde est de l'ordre 10^{-3} , correspondent à une faible déformation de l'interface, et présentent à ce titre un comportement linéaire. Sollicitées en régime stationnaire, les ondes capillaires de ménisques sont particulièrement adaptées à l'étude du vieillissement interfacial provoqué par la capture de brins d'ADN à la surface fonctionnalisée, dès lors que la faible déformation qu'elles engendrent, écarte autant que possible tout risque de dislocation de l'auto-assemblage moléculaire à l'interface.

L'approche théorique, décrite dans ce chapitre permet d'établir une relation de dispersion construite à partir des composantes tangentielle et normale du bilan de quantité de mouvement à l'interface. Cette relation possède deux racines physiques distinctes, associées à deux types d'ondes reposant sur une conversion entre énergie cinétique et énergie potentielle différente. Les ondes gravito-capillaire, sont liées à un stockage énergétique combinant déplacements verticaux et courbure de l'interface tandis que les ondes dilatationnelles reposent sur un stockage élastique du fait de l'étirement de l'interface par des déplacements longitudinaux (ne pouvant être caractérisés que par l'introduction de marqueurs dans l'interface). Les ondes dilatationnelles fortement atténuées par rapport aux ondes capillaires n'apparaissent pas à l'interface dans le cas d'une sollicitation par déformation du ménisque pariétal sous agitation verticale. Notons finalement que la sensibilité des ondes dilatationnelles aux propriétés rhéologiques de l'interface est supérieure à celle des ondes capillaires qui présentent en revanche une grande sensibilité à la

tension de surface thermodynamique.

Chapitre 3

Modélisation du transport chimique à l'interface, dépendance des propriétés rhéologiques

3.1 Objectifs

Le dispositif que nous souhaitons mettre en place a pour ambition d'offrir à la fois une possibilité de détection de biomolécules et de caractérisation du comportement rhéologique de l'interface ; ces deux objectifs étant liés comme le montre la suite de ce travail.

Deux types de paramètres rhéologiques interfaciaux ont pu être distingués au cours du paragraphe 1.3.3 : les paramètres intrinsèquement interfaciaux liés essentiellement à la structure moléculaire dans l'interface et les paramètres dilatationnels dit de composition liés au transport chimique des surfactants (diffusion, sorption,...). L'ensemble de ces paramètres est susceptible de varier en fonction de la fréquence de sollicitation.

La détermination des paramètres rhéologiques intrinsèques est délicate. Cette étape nécessite de connaître précisément la nature des molécules en jeu et de réaliser un passage micro-macro afin de relier les interactions 2-D microscopiques entre molécules au comportement macroscopique rhéologique de l'interface. En revanche les propriétés dilatationnelles de composition liées au transport chimique peuvent être déterminées à l'aide d'un modèle macroscopique de transport chimique directement emprunté à l'approche classique des milieux continus. De tels modèles sont établis depuis longtemps, dans le cas de régimes stationnaires, pour le transport chimique et le transport de la quantité de mouvement (Hegde & Slattery, 1971; Monroy *et al.*, 1998). Ces modèles expriment la dépendance fréquentielle du mo-

dile dilatationnel ε en fonction de paramètres constants, que l'on peut identifier à partir d'une série de points de mesure réalisés à différentes fréquences.

L'émergence d'un comportement viscoélastique de structure provient des interactions entre les molécules adsorbées à l'interface. Un tel comportement, et en particulier le phénomène d'élasticité, implique que les chaînes moléculaires soient suffisamment proches pour interagir entre elles. Dans l'hypothèse de concentrations suffisamment faibles, nous pouvons supposer que les molécules ne sont pas enchevêtrées. Le comportement intrinsèquement interfacial peut alors être considéré comme purement newtonien. Les paramètres κ_σ et μ_σ sont alors indépendants de la fréquence. Le terme $\mu_\sigma + \kappa_\sigma$ apparaît alors comme un paramètre supplémentaire pouvant être identifié à partir des données expérimentales ou être négligé si les concentrations interfaciales sont suffisamment faibles. Plusieurs études montrent en outre que les paramètres de cisaillement sont généralement faibles devant les paramètres dilatationnels (Cicuta & Terentjev, 2005). Dans ce cas, seul le paramètre κ_σ doit être éventuellement pris en compte.

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser le régime transitoire chimique qui conduit à l'apparition d'un comportement rhéologique de transport chimique. D'une part le modèle présenté permet de bien comprendre la transition entre une interface au repos qui ne présente aucun gradient de tension de surface et une interface oscillante soumise à des gradients radiaux de concentration responsables du comportement rhéologique dilatationnel de composition. D'autre part, supposons que ce transitoire chimique est lent devant le transitoire dynamique qui conduit à l'émergence puis la stationnarité du réseau d'ondes ; la caractérisation expérimentale des ondes pendant le transitoire chimique pourrait permettre de déterminer à la fois les paramètres dilatationnels de composition et les paramètres intrinsèques de structure indépendamment pour chaque valeur de fréquence. Il n'est alors plus nécessaire *a priori* de définir des lois de comportement pour les paramètres rhéologiques intrinsèques.

Afin d'aboutir à un modèle en régime transitoire de ε nous envisageons de modéliser dans un premier temps le vieillissement chimique de l'interface, induit par l'apparition soudaine d'un réseau d'ondes capillaires cylindriques quasi-stationnaires. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3, en présence d'ondes capillaires, l'atténuation radiale β , est négligeable devant le nombre d'onde κ . Alors que β dépend des paramètres rhéologiques, κ en est indépendant en première approximation. Par conséquent, en régime stationnaire dynamique, la dépendance radiale de la déformation est principalement fonction du seul nombre d'onde, indépendant en première approximation de l'évolution des paramètres rhéologiques lors du transitoire chimique. En supposant de plus que le rapport des amplitudes

radiale et verticale est faiblement perturbé, le facteur exprimant la dépendance radiale de la déformation reste constant au cours du transitoire chimique. On peut ainsi considérer qu'il existe un couplage faible entre la dépendance radiale de la déformation et le champ de concentration à l'interface et dans le volume. Connaissant la déformation interfaciale on peut donc établir la dépendance temporelle du champ de concentration. A partir des gradients radiaux de concentration, on en déduit la dépendance temporelle du module dilatationnel ε en utilisant la relation de Gibbs (1.7). On peut finalement exprimer la dépendance temporelle du coefficient d'atténuation au cours du transitoire chimique en fonction des paramètres caractéristiques du transport chimique.

3.2 Equations de transport

3.2.1 Ecriture intrinsèque

Formulation générale

Initialement, l'interface contaminée par un surfactant partiellement soluble, est supposée en équilibre chimique avec la sous-phase. L'interface qui s'apparente au repos à un disque d'altitude $z = 0$, est soumise à partir d'un instant t_0 , à une oscillation sinusoïdale de pulsation ω . Les particules de l'interface subissent alors des déplacements longitudinaux et transversaux, décrits respectivement par les relations (2.30) et (2.31), qui se propagent aux particules en sous-phase (Dean & Dalrymple, 1984). Le réseau d'ondes à l'interface provoque localement une variation sinusoïdale de l'aire interfaciale dont le module varie en fonction du point considéré. Des échanges en surfactant entre interface et sous-phase adjacente apparaissent alors en réponse à l'évolution de l'aire interfaciale. Comme le montrent l'exemple de Yariv & Frankel (2002) avec l'inflation soudaine d'une goutte ou d'une bulle, il est crucial d'aller au-delà de la seule loi de Ward & Tordai (1946) en modélisant le vieillissement interfacial aux temps courts. Plusieurs phénomènes couplés doivent être considérés afin de modéliser les échanges en surfactant durant le transitoire imposé par la présence des ondes : les phénomènes de sorption à l'interface, la diffusion dans la sous-phase adjacente et la dilatation de l'interface, directement liée aux déformations imposées par le réseau d'ondes.

Nous rappelons qu'une variable X indicée s désigne une variable volumique évaluée à l'interface.

Dans l'hypothèse de Gibbs, l'équation de transport du tensioactif dans l'in-

terface s'écrit sous sa forme intrinsèque la plus générale (Slattery, 1990) :

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \nabla_{\sigma} \cdot \vec{J}_{\sigma} - \Phi_{\sigma} + \Gamma \nabla_{\sigma} \cdot \vec{v}_c - \left[\vec{J} \cdot \vec{n} + C_s (\underline{v}_s - \vec{v}_c) \cdot \vec{n} \right] = 0 . \quad (3.1)$$

La seconde équation de transport du tensioactif solubilisé dans la sous-phase adjacente s'écrit de manière classique :

$$\frac{dC}{dt} - \nabla \cdot \vec{J} - \Phi = 0 . \quad (3.2)$$

Les symboles Γ , \vec{J}_{σ} , Φ_{σ} , C , \vec{J} , Φ , \vec{n} , \vec{v}_c et \underline{v}_s représentent respectivement la concentration interfaciale en espèce tensioactive (lipides, complexes lipide-ADN par exemple), le flux de diffusion intrinsèque à l'interface de l'espèce tensioactive, le taux de production aréolaire en espèces tensioactives lié à d'éventuelles réactions chimiques, la concentration en espèces tensioactives solubilisées dans la sous-phase (brin d'ADN par exemple), le flux de diffusion dans la sous-phase de l'espèce tensioactive solubilisée, le taux de production volumique en tensioactif, la normale à l'interface ($\|\vec{n}\| = 1$), le champ de vitesse cinématique de l'interface, et enfin, le champ de vitesse barycentrique à l'interface. Soit χ la fraction volumique en tensioactif, la vitesse barycentrique est définie à partir des vitesses des molécules de tensioactif \vec{v}^{tens} et de solvant \vec{v} :

$$\underline{v} = \chi \vec{v}^{\text{tens}} + (1 - \chi) \vec{v} .$$

Les trois termes de l'équation de transport (3.2) représentent respectivement de gauche à droite, la dérivée particulière de la concentration en sous-phase, la divergence du flux de diffusion en sous-phase de l'espèce tensioactive et le taux de production volumique dû à une éventuelle réaction chimique. L'équation (3.1) comporte également trois termes interfaciaux analogues, regroupés sur la gauche du membre de gauche, auxquels s'ajoutent deux termes ; respectivement, la divergence interfaciale du flux relatif à la dilatation de l'interface ainsi que le saut à l'interface du flux de diffusion en sous-phase et du flux lié à un éventuel phénomène d'évaporation à l'interface.

La configuration qui nous intéresse est un système hétérogène simplifié : la phase supérieure gazeuse est neutre du point de vue de la quantité de mouvement, de la masse et de l'énergie. Nous considérons de plus que l'espèce tensioactive ne réagit pas chimiquement avec le solvant, c'est-à-dire :

$$\Phi = 0 \quad \text{et} \quad \Phi_{\sigma} = 0 .$$

L'absence de tout phénomène de vaporisation à l'interface conduit à :

$$\vec{v}_c = \underline{\vec{v}}_s ,$$

de plus la fraction volumique χ en surfactant étant très inférieure à 1 on obtient :

$$\underline{\vec{v}} \simeq \vec{v} .$$

La vitesse de l'interface matérielle est donc égale à la vitesse barycentrique dans la sous-phase adjacente au voisinage de l'interface elle même égale à la vitesse du solvant. Le saut à l'interface du flux de l'espèce tensioactive solubilisée se réduit donc au flux dans la sous-phase évalué et projeté suivant la normale à l'interface :

$$\llbracket \vec{J} \cdot \vec{n} \rrbracket = \vec{J}_s \cdot \vec{n} .$$

Lois de fermetures

Phénomènes de diffusion

Il reste à proposer les lois constitutives pertinentes pour le flux interfacial et de volume \vec{J}_σ et \vec{J} . Par définition, ces flux sont exprimés de manière relative par rapport à la vitesse barycentrique, interfaciale, $\underline{\vec{v}}_\sigma$, dans le premier cas,

$$\vec{J}_\sigma = \Gamma (\vec{v}_\sigma^{\text{tens}} - \underline{\vec{v}}_\sigma) ,$$

en sous-phase, $\underline{\vec{v}}$, dans le second cas,

$$\vec{J} = C (\vec{v}^{\text{tens}} - \underline{\vec{v}}) .$$

La loi de Fick, par l'introduction de coefficients de diffusivité chimique permet de fermer le problème physique pour le cas d'une solution diluée avec :

$$\vec{J}_\sigma = -D_\sigma \nabla_\sigma \Gamma ,$$

pour le cas où la diffusivité interfaciale D_σ est uniforme, et

$$\vec{J} = -D \nabla \cdot C , \tag{3.3}$$

pour le cas où la diffusivité en sous-phase D l'est également. Compte tenu de ces lois constitutives linéaires, les termes de diffusion des équations (3.1) et (3.2)

s'écrivent :

$$\begin{aligned}\nabla_{\sigma} \cdot \vec{J}_{\sigma} &= -D_{\sigma} \Delta_{\sigma} \Gamma \ , \\ \nabla \cdot \vec{J} &= -D \Delta C \ .\end{aligned}$$

Echange entre interface et sous-phase : phénomènes de sorption

Les phénomènes de sorption se produisent au voisinage immédiat de l'interface et s'apparentent à des réactions chimiques de changement de phase. L'adsorption désigne le passage de molécules de tensioactif d'un état solubilisé en sous-phase à un état adsorbé dans l'interface alors que la désorption désigne la transition inverse. L'état solubilisé est caractérisé par la concentration volumique C_s en sous-phase alors que l'état adsorbé est caractérisé par la concentration interfaciale Γ dans l'interface. Les phénomènes de sorption sont assimilables à des réactions chimiques qui comportent des barrières d'énergie d'adsorption, E_a , ou de désorption, E_d , à franchir respectivement pour insérer ou prélever une molécule tensioactive à l'interface. Nous avons vu au paragraphe 1.3.2, que l'état d'organisation des molécules dans l'interface était susceptible de varier en fonction de leur concentration interfaciale. Au cours de l'enrichissement de l'interface, les molécules passent d'un comportement de phase gazeuse à un comportement de phase liquide puis solide. Ces transitions de phase interfaciale correspondent à des changements d'interactions intermoléculaires, qu'il faut briser puis reconstruire à chaque fois qu'une molécule passe de l'interface à la sous-phase et inversement. On comprend donc que les énergies d'activation E_a et E_d , qui dépendent de l'intensité des interactions moléculaires, soient affectées par la concentration interfaciale en espèce tensioactive. Il existe ainsi différentes lois constitutives qui modélisent de façon plus ou moins précise ou pertinente l'évolution des énergies d'activation en fonction de la concentration interfaciale.

Les énergies d'activation E_a et E_d interviennent directement sur la cinétique des réactions d'adsorption et de désorption que l'on exprime par l'intermédiaire de constantes d'adsorption k_a et de désorption k_d qui dépendent en outre de la concentration Γ_{∞} représentative d'une interface saturée en espèces tensioactives. Selon la loi constitutive de Langmuir, les constantes k_a et k_d s'écrivent :

$$\begin{aligned}k_a &= \alpha e^{\frac{-E_a}{RT}} \Gamma_{\infty} \ , \\ k_d &= \beta e^{\frac{-E_d}{RT}} \Gamma_{\infty} \ .\end{aligned}$$

où les énergies d'activation sont supposées indépendantes du niveau d'occupation de l'interface. Cette hypothèse, qui revient à considérer une certaine idéalité chi-

mique dans l'interface (coefficient de fugacité proche de 1), est licite pour des tensioactifs en phases gazeuse ou liquide expansé. Les paramètres α et β sont des constantes, R désigne la constante des gaz parfaits et T la température. D'autres lois constitutives (Frumkin, Van der Waals, Volmer, ...) plus raffinées permettent de caractériser des cinétiques de sorption des états plus condensés de l'interface ou bien des interfaces fonctionnalisées par des matrices rigides (sites d'adsorption localisés).

La loi de Langmuir, compte-tenu de son caractère générique, paraît toute indiquée dans cette démarche de modélisation qui vise à décrire une interface eau-air fonctionnalisée par une matrice lipidique en phase liquide expansée. En tenant compte des cinétiques d'adsorption et de désorption, on peut alors établir le flux global de molécules en train de s'adsorber ou de se solubiliser :

$$\vec{J}_s \cdot \vec{n} = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} .$$

en fonction des concentrations locales C_s et Γ . A concentration volumique C_s imposée il existe une concentration Γ_e pour laquelle les flux d'adsorption et de désorption sont égaux. Le flux global $\vec{J}_s \cdot \vec{n}$ est alors nul et l'interface est en équilibre thermodynamique avec la sous-phase :

$$\Gamma_e = \Gamma_\infty \left(1 + \frac{a}{C_s} \right)^{-1} .$$

Le paramètre a défini comme le rapport des constantes de désorption et d'adsorption, est appelé concentration de Szyszkowski :

$$a = \frac{\beta}{\alpha} e^{\frac{E_a - E_d}{RT}} .$$

Lorsque la concentration interfaciale est inférieure à Γ_e , on assiste globalement à une adsorption des molécules tensioactives tandis que pour une concentration interfaciale supérieure à Γ_e on assiste prioritairement à leur désorption ou solubilisation. Ces transferts entre interface et sous-phase sont potentiellement relayés par le flux de diffusion en sous-phase. En définitive, le flux entre interface et sous-phase, responsable du vieillissement interfacial, est piloté par deux phénomènes en série : la diffusion en sous-phase au voisinage de l'interface et les réactions de sorption. Ainsi, le saut à l'interface peut s'exprimer d'une part à l'aide de la loi de Langmuir, que nous considérons comme pertinente pour rendre compte des phénomènes de sorption, et d'autre part à l'aide de la loi de Fick (3.3) à l'interface, caractéristique du flux de diffusion en sous-phase évalué au voisinage de

l'interface. Le terme de saut à l'interface vérifie donc :

$$k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -D \nabla_s C \cdot \vec{n} . \quad (3.4)$$

On note ainsi ∇_s le gradient volumique évalué à l'interface. On veillera bien à distinguer ce gradient du gradient 2-D, noté ∇_σ , qui représente la projection sur l'interface du gradient volumique dans un repère lié à l'interface (voir paragraphe 1.3.3).

Formulation simplifiée et relation de couplage

A l'aide de l'équation (3.4), on peut donc écrire les équations de transport (3.1) et (3.2) sous la forme :

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_s - D_\sigma \Delta_\sigma \Gamma = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} , \quad (3.5)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \Delta C , \quad (3.6)$$

que l'on complète par l'équation (3.7), qui traduit l'égalité des flux de sorption et de diffusion volumique dans la sous-phase :

$$k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -D \nabla_s C \cdot \vec{n} . \quad (3.7)$$

Les équations écrites ci-dessus sous forme intrinsèque, doivent maintenant être écrites sous forme tensorielle en tenant compte de la géométrie axisymétrique de notre configuration. L'annexe A donne une expression rigoureuse de ces équations quelle que soit la déformation axisymétrique de l'interface. L'approche simplifiée retenue ici, qui s'affranchit des calculs de géométrie différentielle indispensables dans le cas général, permet de décrire le cas simplifié d'une interface peu déformée par rapport à une configuration d'interface plane, en équilibre thermodynamique avec la sous-phase.

3.2.2 Mise en forme tensorielle

De même qu'au paragraphe 2.2.1, dans le cas d'une interface peu déformée, on suppose $\epsilon \ll 1$, ce qui conduit à négliger les termes de convection $(\vec{v} \cdot \nabla) C$ et $(\vec{v} \cdot \nabla) \Gamma$ devant les dérivées locales $\partial \Gamma / \partial t$ et $\partial C / \partial t$. Compte tenu de cette hypothèse, la

relation (3.6) s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) . \quad (3.8)$$

Le terme $\Gamma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_s$ caractéristique de la dilatation de l'interface dans l'équation (3.5) se décompose en deux termes (Aris, 1962) :

$$\Gamma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_s = \Gamma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_\sigma + \Gamma (\nabla_\sigma \cdot \vec{n}) (\vec{v}_s \cdot \vec{n}) .$$

Le terme de droite lié aux gradients interfaciaux de vitesse normale à l'interface caractérise le phénomène d'inflation qui intervient typiquement lorsqu'une bulle gonfle ou se dégonfle. Le terme de gauche lié aux gradients interfaciaux de vitesse tangentielle à l'interface caractérise le phénomène d'étirement qui intervient pour toute variation d'aire interfaciale provoquée par des déplacements dans le plan de l'interface. L'interface ne peut être soumise à une inflation que si sa courbure $\nabla_\sigma \cdot \vec{n}$ est non nulle. Une interface plane ne peut être dilatée que par l'intermédiaire de déplacements tangentiels, source d'étirement. Dans la configuration envisagée, l'interface est faiblement déformée. Si l'on se restreint à des paramètres rhéologiques interfaciaux suffisamment faibles de sorte que $|La_\varepsilon| \ll 1$, les déplacements transversaux et longitudinaux sont du même ordre de grandeur (voir relation (2.56) et figure 2.11). Dans ce cas, le terme inflationnel est négligeable devant le terme d'étirement qui contrôle la dilatation de l'interface.

De façon similaire à la démarche suivie au paragraphe 2.2.3, nous utilisons la figure 3.1 pour représenter les différents termes prépondérants de l'équation (3.5). En utilisant les approximations introduites au paragraphe 2.2.3, l'équation (3.5) s'écrit en coordonnées cylindrique et compte-tenu de l'hypothèse d'axisymétrie :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\Gamma}{r} \frac{\partial r v_{rs}}{\partial r} - D_\sigma \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right] = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} . \quad (3.9)$$

quant au terme de saut il s'écrit sous la forme suivante :

$$k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -D \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_s . \quad (3.10)$$

On considère que le système se trouve à l'équilibre avant déformation de l'interface. Par conséquent, à l'instant initial t_0 , la concentration C^{t_0} en sous-phase est uniforme et égale à la concentration en volume loin de l'interface C_∞ . La concentration interfaciale Γ^{t_0} est donnée par la loi constitutive de Langmuir prise lorsque le système est à l'équilibre. Les conditions initiales pour les concentrations

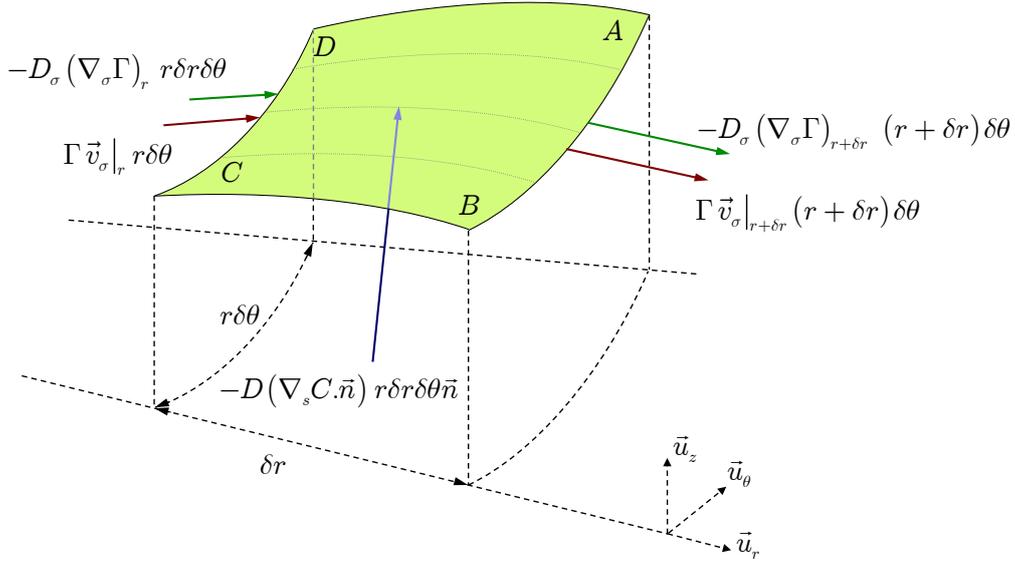


FIG. 3.1 – Illustration des flux de tensioactifs aux frontières d'une parcelle fluide de l'interface déformée de manière axisymétrique (pas de flux suivant \vec{u}_θ). En rouge sont représentés les flux liés à la dilatation de la parcelle fluide, en vert, les flux de diffusion interfaciale et en bleu le flux entre la sous-phase et l'interface exprimée en fonction du flux de diffusion en sous-phase.

volumique et surfacique sont donc respectivement :

$$C^{t_0} = C_\infty ,$$

$$\Gamma^{t_0} = \Gamma_\infty \frac{C^i}{C^i + a} = \Gamma_\infty \frac{C_\infty}{C_\infty + a} ,$$

3.2.3 Analyse physique du problème transitoire, développement en perturbation

Le système d'équations (3.8), (3.9) et (3.10) présente certains termes non linéaires, signature d'un couplage entre les phénomènes de transport et la déformation dynamique de l'interface. Le développement en perturbation est un remède couramment utilisé pour linéariser les équations afin de pouvoir en proposer une solution analytique. Avant de suivre cette démarche de résolution du système d'équations, nous proposons de l'écrire sous forme adimensionnelle. Les cinétiques des différents phénomènes en jeu peuvent ainsi être comparées par l'intermédiaire de nombres adimensionnels. Pour certaines valeurs limites de ces nombres on retrouve alors facilement à partir de la forme générale des équations et de leur solutions certains cas particuliers régulièrement rencontrés.

Echelles caractéristiques

On s'intéresse à modéliser l'évolution de la concentration interfaciale Γ par rapport à sa valeur d'équilibre Γ_e dans le cas où une déformation ζ est soudainement imposée. On suppose que la concentration volumique C_∞ loin de l'interface reste inchangée et uniforme. Nous prenons la concentration C_∞ comme échelle caractéristique de la concentration volumique et la concentration interfaciale à l'équilibre Γ_e comme échelle caractéristique de la concentration interfaciale. La perturbation du système étant imposée par la déformation dynamique de l'interface, nous choisissons le temps $\tau_m = \omega^{-1}$ comme échelle de temps caractéristique. Nous utilisons l'inverse du nombre d'onde κ^{-1} associé aux ondes de surface comme échelle pour les longueurs radiales et verticales. En revanche, nous utilisons ζ_o comme échelle de longueur caractéristique des déplacements horizontaux et verticaux. La vitesse caractéristique du fluide apparaît alors comme le produit $\zeta_o \omega$. Par ailleurs, le nombre d'onde complexe adimensionnel k s'écrit :

$$\dot{k} = 1 + \frac{\beta}{\kappa} . \quad (3.11)$$

Dans l'hypothèse $\epsilon \ll 1$ les déplacements sont faibles devant κ^{-1} et les vitesses sont faibles devant la vitesse caractéristique.

En faisant intervenir les échelles caractéristiques des différentes variables, on peut alors adimensionnaliser le système d'équations différentielles descriptif du problème physique envisagé. Toutes les variables adimensionnelles sont surmontées d'un point (cette convention est utilisée ici volontairement du fait de sa légèreté). L'équation différentielle ordinaire (3.9) s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{t}} + \epsilon \frac{\dot{\Gamma}}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{r} \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s - \frac{D_\sigma \kappa^2}{\omega} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \right] \\ = \frac{k_a C_\infty}{\Gamma_\infty \omega} \left(\dot{C}_s \left(1 - \frac{C_\infty}{C_\infty + a} \dot{\Gamma} \right) - \frac{a}{C_\infty + a} \dot{\Gamma} \right) , \end{aligned} \quad (3.12)$$

L'équation aux dérivées partielles (3.8) s'écrit :

$$\frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{t}} = \frac{D \kappa^2}{\omega} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{r}} \right] + \frac{\partial^2 \dot{C}}{\partial \dot{z}^2} \right) . \quad (3.13)$$

Pour la relation (3.10) sous forme adimensionnelle, on obtient :

$$\dot{C}_s \left(1 - \frac{C_\infty}{C_\infty + a} \dot{\Gamma} \right) - \frac{a}{C_\infty + a} \dot{\Gamma} = - \frac{D}{k_a \kappa^{-1}} \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{z}} \Big|_s . \quad (3.14)$$

Afin de comprendre la signification des différents nombres adimensionnels apparus dans les équations (3.12), (3.13) et (3.14), il est nécessaire d'introduire différentes échelles de temps caractéristiques des phénomènes en jeu.

L'échelle de temps dynamique τ_m utilisée pour adimensionnaliser le système permet de caractériser la dilatation de l'interface.

Le temps caractéristique de la diffusion volumique en sous-phase τ_d est classiquement obtenu à partir de l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \simeq D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} ,$$

d'où :

$$\frac{C_\infty}{\tau_d} \sim DC_\infty \kappa^2 ,$$

on obtient donc :

$$\tau_d \sim \frac{1}{D\kappa^2} .$$

Le temps caractéristique du vieillissement piloté par la diffusion τ_{da} est obtenu grâce à l'équation de flux à l'interface en supposant le gradient de concentration orienté principalement suivant l'axe vertical et l'interface au repos :

$$\frac{d\Gamma}{dt} \simeq -D \frac{\partial C}{\partial z} ,$$

d'où,

$$\frac{\Gamma_e}{\tau_{da}} \sim DC_\infty \kappa ,$$

on trouve ainsi :

$$\tau_{da} \sim \frac{\Gamma_e}{C_\infty D \kappa} = \frac{\Gamma_\infty}{(C_\infty + a) D \kappa} .$$

Le temps caractéristique du vieillissement piloté par la sorption τ_{sa} est obtenu grâce au flux de sorption à l'interface donné par la loi de Langmuir :

$$\frac{d\Gamma}{dt} \simeq k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} ,$$

Afin de déterminer l'échelle de temps τ_{sa} on suppose que le système se trouve à

l'équilibre et que l'on impose une perturbation $\delta\Gamma$ sur la concentration interfaciale, on obtient alors :

$$\frac{\delta\Gamma}{\tau_{sa}} \sim k_a C_\infty \left(1 - \frac{\Gamma_e + \delta\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma_e + \delta\Gamma}{\Gamma_\infty} ,$$

d'où :

$$\frac{\delta\Gamma}{\tau_{sa}} \sim \frac{k_a C_\infty + k_d}{\Gamma_\infty} \delta\Gamma ,$$

par conséquent :

$$\tau_{sa} \sim \frac{\Gamma_e}{k_a C_\infty} = \frac{\Gamma_\infty}{k_a (C_\infty + a)} .$$

On vérifie que ce temps caractéristique est indépendant du signe de la perturbation imposée. Par suite, les ordres de grandeur de la cinétique de désorption ou d'adsorption sont donc les mêmes, dès lors que l'on se trouve au voisinage de l'état d'équilibre.

La déformation non uniforme de l'interface induit nécessairement des gradients de concentration interfaciale atténués par la diffusion interfaciale si la cinétique de cette dernière est suffisamment élevée par rapport à celle de la déformation interfaciale. La cinétique associée à la diffusion interfaciale est caractérisée par l'échelle de temps $\tau_{\sigma d}$ obtenue à partir de l'équation de diffusion interfaciale :

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} \simeq D_\sigma \frac{\partial^2\Gamma}{\partial r^2} ,$$

donc,

$$\frac{\Gamma_e}{\tau_{\sigma d}} \sim D_\sigma \frac{\Gamma_e}{\kappa^{-2}} ,$$

par conséquent :

$$\tau_{\sigma d} \sim \frac{1}{D_\sigma \kappa^2} .$$

La démarche d'adimensionnalisation nécessite de choisir l'une des échelles de temps précédente. La perturbation du système étant imposée par l'échelle de temps associée à la déformation dynamique de l'interface nous choisissons le temps τ_m comme échelle de temps caractéristique.

Nombres adimensionnels pertinents

A partir des échelles de temps que nous venons d'introduire, il est maintenant possible d'expliquer la signification des différents rapports adimensionnels que nous avons introduits. Dans l'équation (3.12) on voit apparaître un nombre de Peclet surfacique Pe_σ , un nombre de Damköler Da et un nombre N_σ .

Le nombre Da permet de comparer la cinétique du vieillissement piloté par la sorption à la cinétique de la dilatation interfaciale :

$$Da = \frac{\tau_m}{\tau_{sa}} = \frac{k_a C_\infty}{\Gamma_e \omega} .$$

Le nombre moléculaire intrinsèquement interfacial Pe_σ permet de comparer cette cinétique de dilatation à la cinétique de diffusion :

$$Pe_\sigma = \frac{\tau_{\sigma d}}{\tau_m} = \frac{\omega}{D_\sigma \kappa^2} .$$

Plus Pe_σ est petit, plus les gradients de concentration interfaciale engendrés par la dilatation interfaciale s'atténuent rapidement au sein de l'interface.

Dans l'équation (3.13), on voit apparaître le nombre de Peclet, Pe , rapport de l'échelle de temps de diffusion volumique en sous-phase à l'échelle de temps dynamique associée à la convection dans la sous-phase :

$$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_m} = \frac{\omega}{D \kappa^2} .$$

Dans l'équation (3.14), apparaît le nombre de Thiele Th qui permet de comparer la cinétique du vieillissement pilotée par les phénomènes de sorption à la cinétique du vieillissement pilotée par la diffusion en sous-phase au voisinage de l'interface :

$$Th^2 = \frac{\tau_{da}}{\tau_{sa}} = \frac{k_a}{D \kappa} .$$

Le flux de surfactants entre interface et sous-phase tire son origine du déséquilibre engendré par la déformation interfaciale . Contrôlé par les deux mécanismes de transport en série que sont la diffusion volumique et le phénomène de sorption, la relation (3.14) permet de traduire le couplage entre diffusion volumique puis adsorption ou le couplage entre désorption puis diffusion volumique. La valeur de Th nous informe sur le mécanisme prépondérant qui contrôle le vieillissement interfacial. Si $Th \gg 1$, la diffusion peut être considérée comme instantanée devant la sorption qui limite essentiellement le flux de surfactant et qui pilote par

conséquent donc le vieillissement. En revanche, si $Th \ll 1$, la sorption devient instantanée devant la diffusion qui pilote alors le vieillissement.

Le nombre N_σ caractérise l'écart à l'état de totale saturation dans l'interface :

$$N_\sigma = \frac{a}{C_\infty + a} = 1 - \frac{\Gamma_e}{\Gamma_\infty} .$$

A la différence des autres nombres adimensionnels, le nombre N_σ tire son origine de la loi de Langmuir (loi de comportement). Par conséquent, N_σ n'est pas un rapport de temps caractéristiques. Ce nombre, qui varie entre 0 et 1, s'apparente plutôt à une constante d'équilibre chimique adimensionnelle qui permet de caractériser l'état d'équilibre thermodynamique du système. Lorsque N_σ tend vers 0, la concentration interfaciale à l'équilibre Γ_e , pour une interface au repos, tend vers la concentration interfaciale maximale Γ_∞ et plus N_σ augmente, plus Γ_e devient faible devant Γ_∞ : l'état de condensation interfaciale est tel qu'il est difficile d'engendrer des gradients chimiques. La valeur de N_σ permet d'estimer dans quelle mesure les flux de sorption sont pilotés par la concentration volumique à l'interface. Quand N_σ tend vers 0, la sorption est principalement pilotée par la concentration interfaciale, quand il tend vers 1, C_{1s} et Γ_1 ont alors la même influence. La loi constitutive de Langmuir utilisée pour modéliser les phénomènes de sorption n'est valable que pour des concentrations interfaciales Γ_e faibles devant Γ_∞ . On se restreindra donc par la suite à des valeurs de N_σ proches de 1. On vérifiera d'ailleurs que l'interface est d'autant plus susceptible de vieillir que le nombre N_σ est proche de 1.

Si l'on écrit à nouveau les équations différentielles (3.12), (3.13) et (3.14) en tenant compte des nombres adimensionnels que l'on vient de définir, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{t}} + \epsilon \frac{\dot{\Gamma}}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{r} \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \right] \\ = Da \left(\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} \right) , \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{t}} - Pe^{-1} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left(\dot{r} \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\partial^2 \dot{C}}{\partial \dot{z}^2} \right) = 0 , \quad (3.16)$$

$$\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} = -Th^2 \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{z}} \Big|_s . \quad (3.17)$$

Compte-tenu des échelles caractéristiques choisies pour la concentration volumique et la concentration interfaciale, les conditions initiales associées au système d'équa-

tions (3.15) à (3.17) s'écrivent :

$$\dot{C}^{t_0} = \dot{C}(\dot{t} = 0, \dot{r}, \dot{z}) = 1 \quad , \quad (3.18)$$

$$\dot{\Gamma}^{t_0} = \dot{\Gamma}(\dot{t} = 0, \dot{r}) = 1 \quad . \quad (3.19)$$

De plus, nous avons la condition limite suivante sur la concentration :

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \dot{C}(\dot{t}, \dot{r}, \dot{z}) = \dot{C}_\infty = 1 \quad .$$

Développement des équations au premier ordre

Nous recherchons une solution sous la forme d'un développement régulier en perturbation écrit suivant les puissances du paramètre $\epsilon = \kappa \zeta_0$ qui demeure petit devant l'unité. Nous écrivons donc les différentes variables intervenant dans les équations sous la forme :

$$\begin{aligned} \dot{\Gamma} &= \dot{\Gamma}_0 + \epsilon \dot{\Gamma}_1 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad , \\ \dot{C} &= \dot{C}_0 + \epsilon \dot{C}_1 + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad . \end{aligned}$$

D'après (2.24) et (2.25) et notre choix d'adimensionnalisation, nous pouvons écrire :

$$\dot{v}_{rs} = \frac{\xi_o}{\zeta_o} J_1(\dot{k}\dot{r}) e^{i\dot{t}} = \lambda_o J_1(\dot{k}\dot{r}) e^{i\dot{t}} \quad . \quad (3.20)$$

où ξ_o correspond à l'amplitude dimensionnelle des déplacements horizontaux à l'interface :

$$\xi_o = \frac{kA}{\omega} \left(1 - i \frac{mB}{kA} \right) \quad .$$

Les paramètres rhéologiques étant supposés modérés, $|La_\epsilon| \ll 1$ et le rapport λ_o reste de l'ordre de l'unité. La description stationnaire du champ de vitesse demeure valable au cours du transitoire chimique. De plus, le rapport λ_o étant grand devant ϵ , le terme $\epsilon \dot{v}_r$ est bien prépondérant devant les termes à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$.

Compte-tenu de l'étape d'adimensionnalisation, les conditions initiales sur la concentration volumique et la concentration interfaciale aux ordres $\mathcal{O}(1)$ et $\mathcal{O}(\epsilon)$ s'écrivent respectivement :

$$\dot{C}_{0s}^{t_0} = \dot{C}_0(\dot{t} = 0, \dot{r}, \dot{z} = 0) = 1 \quad ,$$

$$\dot{\Gamma}_0^{t_0} = \dot{\Gamma}_0(\dot{t} = 0, \dot{r}) = 1 \quad .$$

et

$$\dot{C}_{1s}^{t_0} = \dot{C}_1 (\dot{t} = 0, \dot{r}, \dot{z} = 0) = 0 \quad , \quad (3.21)$$

$$\dot{\Gamma}_1^{t_0} = \dot{\Gamma}_1 (\dot{t} = 0, \dot{r}) = 0 \quad . \quad (3.22)$$

On peut alors écrire les différents termes des équations (3.15) à (3.17) sous la forme perturbée. Les équations à l'ordre $\mathcal{O}(1)$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{\Gamma}_0}{\partial \dot{t}} - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}_0}{\partial \dot{r}} \right] &= Da \left(\dot{C}_{0s} \left(1 - (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma}_0 \right) - N_\sigma \dot{\Gamma}_0 \right) \quad , \\ \frac{\partial \dot{C}_0}{\partial \dot{t}} - Pe^{-1} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left(\dot{r} \frac{\partial \dot{C}_0}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\partial^2 \dot{C}_0}{\partial \dot{z}^2} \right) &= 0 \quad , \\ \dot{C}_{0s} \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma}_0 \right) - N_\sigma \dot{\Gamma}_0 &= -Th^2 \left. \frac{\partial \dot{C}_0}{\partial \dot{z}} \right|_s \quad , \end{aligned}$$

L'état d'équilibre, pris comme condition initiale, est solution naturelle du système à l'ordre $\mathcal{O}(1)$. Les variables à l'ordre $\mathcal{O}(1)$ n'évoluent donc pas au cours du temps et s'identifient par conséquent aux conditions initiales (3.18) et (3.19).

Comme \dot{C}_{0s} et $\dot{\Gamma}_0$ sont uniformes et égales à 1, les équations à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ deviennent :

$$\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{t}} + \frac{1}{\dot{r}} \left. \frac{\partial \dot{r} \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \right|_s - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{r}} \right] = Da \left(N_\sigma \dot{C}_{1s} - \dot{\Gamma}_1 \right) \quad , \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{t}} - Pe^{-1} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left(\dot{r} \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\partial^2 \dot{C}_1}{\partial \dot{z}^2} \right) = 0 \quad , \quad (3.24)$$

$$N_\sigma \dot{C}_{1s} - \dot{\Gamma}_1 = -Th^2 \left. \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{z}} \right|_s \quad , \quad (3.25)$$

Il est intéressant de désigner par $E(r,t)$ le terme générique (adimensionnel) d'excitation de notre système physique à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$:

$$\dot{E} = \frac{1}{\dot{r}} \left. \frac{\partial \dot{r} \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \right|_s \quad .$$

Le terme de forçage E représente la contribution de la déformation dynamique de l'interface (qui s'apparente à l'étirement interfacial dans notre cas) à l'évolution de la concentration interfaciale. Dans notre cas, d'après (3.20) et les relations de récurrence entre les fonctions de Bessel (Mei, 1984), on obtient en notation

complexe :

$$\dot{E} = \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{r} J_1}{\partial \dot{r}} \Big|_s \lambda_o e^{it} = J_0 \left(\dot{k} \dot{r} \right) \dot{Z}_E (t) , \quad (3.26)$$

$$\text{où } \dot{Z}_E = k \lambda_o e^{it} . \quad (3.27)$$

Ainsi le système (3.24) à (3.25) s'écrit de manière équivalente sous la forme :

$$\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial t} + Da \dot{\Gamma}_1 - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{r}} \right] = Da N_\sigma \dot{C}_{1s} - \dot{E} , \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial \dot{C}_1}{\partial t} - Pe^{-1} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left(\dot{r} \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\partial^2 \dot{C}_1}{\partial \dot{z}^2} \right) = 0 , \quad (3.29)$$

$$N_\sigma \dot{C}_{1s} - \dot{\Gamma}_1 = -Th^{-2} \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{z}} \Big|_s . \quad (3.30)$$

Dans les équations (3.28) et (3.30) le flux de diffusion à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ s'écrit $N_\sigma C_{1s} - \Gamma_1$, cependant il faut éviter de faire une analogie avec la loi de Langmuir consistant à dire que l'adsorption à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ correspond au terme $N_\sigma C_{1s}$ tandis que la désorption correspond au terme Γ_1 . En fait, les variables C_{1s} et Γ_1 peuvent prendre des valeurs négatives et les termes $N_\sigma C_{1s}$ et Γ_1 sont amenés à contribuer à la fois à l'adsorption et à la désorption. Par conséquent, il faut considérer le terme caractéristique de la sorption $N_\sigma C_{1s} - \Gamma_1$ dans son ensemble et ne pas chercher à distinguer la partie qui caractérise l'adsorption de celle qui caractérise la désorption.

Considération sur la diffusivité interfaciale

La diffusion interfaciale, est un élément rarement investigué. Pourtant ce phénomène, dont l'importance est estimée à l'aide du nombre de Péclet Pe_σ , à la capacité de gommer les gradients de concentration interfaciale induits par la dilatation non uniforme de l'interface et intervient directement, comme nous le verrons, sur les paramètres rhéologiques de composition en présence notamment de tensioactifs insolubles. Si la cinétique de diffusion interfaciale devient grande devant la cinétique de dilatation de l'interface, soit $Pe_\sigma \ll 1$, alors le terme d'excitation \dot{E} ne provoque plus qu'une perturbation négligeable du système à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$. Il n'y a donc pas émergence de gradients de concentration interfaciale et les conditions initiales $C_1^{t_0}$ et $\Gamma_1^{t_0}$, nulles, sont solution naturelles du système à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$. On observe dans ce cas une dépendance temporelle des concentrations en sous-phase et à l'interface qui apparaît si l'on tient compte des termes à l'ordre

$\mathcal{O}(\epsilon^2)$ (voir annexe C).

À l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$, l'aire moyenne de l'interface est constante en fonction du temps car le terme d'étirement est globalement nul sur l'ensemble de l'interface. La concentration moyenne sur l'ensemble de l'interface demeure donc constante à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$, ce qui n'empêche pas d'observer des gradients locaux de concentration tant que la diffusion interfaciale reste limitée. Ce sont ces gradients de concentration qui expliquent l'apparition d'un comportement viscoélastique de l'interface lié au transport chimique. Le développement à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ fait intervenir les termes d'inflation de l'interface, qui induisent une oscillation globale de l'aire interfaciale autour d'une valeur moyenne supérieure à l'aire de la surface au repos et à une fréquence double de la fréquence d'agitation. Cette dépendance temporelle de l'aire moyenne, induit une dépendance temporelle des concentrations à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ et par conséquent une dépendance temporelle de la tension de surface thermodynamique qui conduit à un comportement rhéologique de composition, similaire à celui d'une goutte ou d'une bulle pulsée (Dukhin *et al.*, 1995).

La relation de dispersion (2.47) est quant à elle construite à partir d'un modèle à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$; elle dépend donc des variations spatiales de tension de surface. Cette démarche est cohérente avec les valeurs de diffusivité interfaciale pouvant être rencontrée dans la littérature (Monroy *et al.*, 1998; Picard & Davoust, 2006) qui correspondent à des valeurs de Pe_σ supérieur à 10. Nous nous limitons donc ici à un modèle à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ en supposant que $Pe_\sigma \gg 1$.

3.3 Solutions au premier ordre

Du point de vue mathématiques appliquées, les équations différentielles (3.28) et (3.29) sont des équations d'évolution paraboliques assujetties à la contrainte arithmétique que constitue l'équation (3.30). Nous sommes donc conduit à résoudre un problème différentiel à valeurs initiales à l'aide de la transformée de Laplace¹.

3.3.1 Résolution dans l'espace de Laplace

La notation $\tilde{X}(\dot{r}, \dot{z}, s) = \mathcal{L}\{X(\dot{r}, \dot{z}, t)\}$ désigne la transformée de Laplace \mathcal{L} d'une variable X . Compte tenu des conditions initiales (3.21) et (3.22) sur les variables à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$, le système d'équations différentielles s'écrit dans l'espace

¹Nous aurions pu, de manière équivalente, choisir une transformée de Fourier

de Laplace :

$$s\tilde{\Gamma}_1 + Da\tilde{\Gamma}_1 - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \dot{r}} \right] = Da N_\sigma \tilde{C}_{1s} - \tilde{E} , \quad (3.31)$$

$$Pe s\tilde{C}_1 - \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \dot{r}} \right] - \frac{\partial^2 \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}^2} = 0 , \quad (3.32)$$

$$N_\sigma \tilde{C}_{1s} + Th^{-2} \left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}} \right|_s = \tilde{\Gamma}_1 , \quad (3.33)$$

Le problème aux valeurs propres pour la dépendance radiale

Observons maintenant que les équations de champ (3.31) et (3.32) relatives aux inconnues $\tilde{\Gamma}_1$ et \tilde{C}_1 , respectivement, font toutes deux intervenir l'opérateur différentiel homogène \mathcal{D}_r^2 défini par :

$$\mathcal{D}_r^2 = \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \right] - \alpha^2 .$$

La résolution des équations (3.31) et (3.32) conduit à deux problèmes aux valeurs propres définis par :

$$\mathcal{D}_r^2 \left[\tilde{\Gamma}_1 \right] = Pe \tilde{E} - Th_\sigma^2 \tilde{C}_{1s} , \quad (3.34)$$

$$\text{avec } \alpha^2 = Pe_\sigma s + N_\sigma Th_\sigma^2 \quad \text{et} \quad Th_\sigma^2 = Da Pe_\sigma ,$$

$$\mathcal{D}_r^2 \left[\tilde{C}_1 \right] = -\frac{\partial^2 \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}^2} \quad \text{avec} \quad \alpha^2 = -Pe s , \quad (3.35)$$

auquel on adjoint les conditions aux limites suivantes fidèles à la symétrie de révolution :

$$\left. \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \dot{r}} \right|_{\dot{r}=0} = 0 ,$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \dot{r}} \right|_{\dot{r}=0} = 0 .$$

Un examen attentif des équations (3.34) et (3.35) nous conduit à rechercher la dépendance radiale des inconnues comme la solution du problème aux valeurs propres générique suivant :

$$\mathcal{D}_r^2 [f] = 0 , \quad (3.36)$$

auquel est adjointe la condition aux limites :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \dot{r}} \right|_{\dot{r}=0} = 0 . \quad (3.37)$$

La solution générale de (3.36) qui est une équation de Bessel s'écrit :

$$f(\dot{r}) = B_J J_0(\gamma \dot{r}) + B_Y Y_0(\gamma \dot{r}) ,$$

où J_0 est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro tandis que Y_0 est la fonction de Bessel de deuxième espèce (ou fonction de Neumann) d'ordre un. D'après (3.37) :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \dot{r}} \right|_{\dot{r}=0} = -B_J \gamma J_1(\gamma \dot{r}) - B_Y \gamma Y_1(\gamma \dot{r}) = 0 . \quad (3.38)$$

La condition (3.38) impose la nullité du coefficient B_Y car :

$$\begin{aligned} \lim_{\dot{r} \rightarrow 0} J_1(\gamma \dot{r}) &= 0 , \\ \lim_{\dot{r} \rightarrow 0} Y_1(\gamma \dot{r}) &= -\infty . \end{aligned}$$

Ecriture des inconnues recherchées sous forme séparable

Du point de vue de la physique, les évolutions de concentration sont principalement gouvernées par un mode quasi-stationnaire unique qui occupe l'essentiel de l'interface. C'est au voisinage du centre que l'on s'intéresse au comportement du système et qu'il convient donc de faire converger l'effort de modélisation.

L'expression (3.26) du terme générique d'excitation implique que le terme de forçage dans le problème aux valeurs propres (3.34) ne retient que le seul mode propre $J_0(k\dot{r})$;

La résolution du système d'équations (3.32) - (3.33) est donc grandement facilitée si l'on cherche dorénavant les solutions, en notation complexe, sous la forme séparable :

$$\dot{\Gamma}_1(\dot{r}, t) = J_0(k\dot{r}) \dot{Z}_\Gamma(t) , \quad (3.39)$$

$$\dot{C}_1(\dot{r}, \dot{z}, t) = J_0(k\dot{r}) \dot{Z}_C(\dot{z}, t) . \quad (3.40)$$

En première approximation, le nombre d'onde κ reste constant au cours du transitoire chimique, en revanche l'atténuation radiale β , qui dépend des propriétés rhéologiques de l'interface présente une dépendance temporelle. L'atténuation reste cependant suffisamment faible pour que la condition $|\beta r_o| \ll 1$ soit toujours

vérifiée (r_o est le rayon de l'interface). Quelle que soit la position radiale, on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_0(kr)}{\partial t} &= -i r J_1(kr) \frac{\partial \beta}{\partial t} = \mathcal{O}(r\omega\beta) \ , \\ \frac{\partial Z_X}{\partial t} &= \mathcal{O}(\omega Z_X) \ , \end{aligned}$$

Et par conséquent :

$$\left| Z_X \frac{\partial J_0(kr)}{\partial t} \right| \ll \left| \frac{\partial Z_X}{\partial t} \right| \ .$$

On peut donc négliger la dérivée temporelle du facteur exprimant la dépendance radiale des concentrations.

Solutions des équations

En utilisant l'expression (3.40) pour le calcul des dérivées partielles par rapport à \dot{r} , le système d'équations (3.31) - (3.33) s'écrit :

$$\left(s + Da + Pe_\sigma^{-1} k^2 \right) \tilde{\Gamma}_1 = Da N_\sigma \tilde{C}_{1s} - \tilde{E} \ , \quad (3.41)$$

$$\left(Pe s + k^2 \right) \tilde{C}_1 - \frac{\partial^2 \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}^2} = 0 \ , \quad (3.42)$$

$$N_\sigma \tilde{C}_{1s} + Th^{-2} \left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}} \right|_s = \tilde{\Gamma}_1 \ , \quad (3.43)$$

Compte-tenu de (3.40), la fonction Z_C vérifie donc :

$$\left(Pe s + k^2 \right) \tilde{Z}_C - \frac{\partial^2 \tilde{Z}_C}{\partial \dot{z}^2} = 0 \ . \quad (3.44)$$

L'équation (3.44) est une équation différentielle ordinaire homogène d'ordre 2 dont la solution, harmonique, est connue :

$$\tilde{Z}_C = L^+ e^{\dot{z} \sqrt{Pe s + k^2}} + L^- e^{-\dot{z} \sqrt{Pe s + k^2}} \ .$$

Les fonctions L^+ et L^- ne dépendent que de la variable de Laplace s . L'axe des z étant orienté vers le haut, la condition de radiation impose $L^- = 0$, afin que la solution ne diverge pas lorsque z tend vers $-\infty$. On obtient donc :

$$\tilde{C}_1 = J_0(\dot{k}r) L^+ e^{\dot{z} \sqrt{Pe s + k^2}} \ . \quad (3.45)$$

Par conséquent, à l'interface ($\dot{z} = \mathcal{O}(\epsilon)$) :

$$\tilde{C}_{1s} = J_0(\dot{k}\dot{r}) \tilde{Z}_{Cs} = J_0(\dot{k}\dot{r}) L^+ , \quad (3.46)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \dot{z}} \right|_s = J_0(\dot{k}\dot{r}) L^+ \sqrt{Pe s + \dot{k}^2} = \tilde{C}_{1s} \sqrt{Pe(s + \Omega_d)} . \quad (3.47)$$

avec $\Omega_d = \dot{k}^2 Pe^{-1}$.

En substituant \tilde{C}_{1s} et $\partial \tilde{C}_1 / \partial \dot{z}|_s$ par (3.46) et (3.47) dans l'équation (3.33), on trouve :

$$\tilde{\Gamma}_1 = \tilde{C}_{1s} \left(N_\sigma + Th^{-2} \sqrt{Pe(s + \Omega_d)} \right) = \tilde{C}_{1s} \left(N_\sigma + N_a \sqrt{s + \Omega_d} \right) . \quad (3.48)$$

On désigne par N_a le nombre adimensionnel :

$$N_a = Th^{-2} Pe^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{D\omega}}{k_a} ,$$

qui compare la cinétique du vieillissement interfacial pris dans sa globalité à la cinétique de dilatation. En remplaçant $\tilde{\Gamma}_1$ et $\partial \tilde{C}_1 / \partial \dot{z}|_s$ respectivement par (3.48) et (3.47) dans (3.41), on obtient :

$$\left(\left(N_\sigma + N_a \sqrt{s + \Omega_d} \right) (s + \Omega_{d\sigma}) - Da N_\sigma \right) \tilde{C}_{1s} = -\tilde{E} . \quad (3.49)$$

avec $\Omega_{d\sigma} = Da + \dot{k}^2 Pe_\sigma^{-1}$. En effectuant le changement de variable $p = s + \Omega_d$ dans (3.49), on écrit de manière équivalente :

$$\tilde{C}_{1s} \left((N_\sigma + N_a \sqrt{p}) (p + \Omega) - Da N_\sigma \right) = -\tilde{E} . \quad (3.50)$$

où $\Omega = \Omega_{d\sigma} - \Omega_d$.

En tenant compte de (3.40) et (3.26), on obtient finalement :

$$\tilde{Z}_{Cs} = - \frac{\tilde{Z}_E}{(N_\sigma + N_a \sqrt{p}) (p + \Omega) - Da N_\sigma} , \quad (3.51)$$

soit sous forme factorisée :

$$\tilde{Z}_{Cs} = - \frac{\tilde{Z}_E}{N_a (\sqrt{p} + \nu_1) (\sqrt{p} + \nu_2) (\sqrt{p} + \nu_3)} , \quad (3.52)$$

où les racines ν_1 , ν_2 et ν_3 du polynôme en \sqrt{p} figurant au dénominateur de (3.51) vérifient :

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = N_\sigma N_a^{-1} , \quad (3.53)$$

$$\nu_1 \nu_2 + \nu_2 \nu_3 + \nu_3 \nu_1 = \Omega . \quad (3.54)$$

L'expression analytique de ces racines est donnée en annexe A. D'après (3.39) et (3.48), on a aussi :

$$\tilde{Z}_\Gamma = -\tilde{Z}_E \frac{N_\sigma + N_a \sqrt{p}}{(N_\sigma + N_a \sqrt{p})(p + \Omega) - Da N_\sigma} ,$$

soit sous forme factorisée :

$$\tilde{Z}_\Gamma = -\tilde{Z}_E \frac{N_\sigma + N_a \sqrt{p}}{N_a (\sqrt{p} + \nu_1) (\sqrt{p} + \nu_2) (\sqrt{p} + \nu_3)} . \quad (3.55)$$

3.3.2 Retour dans l'espace physique

Soit $\tilde{f}(s)$ la transformée de Laplace d'une fonction $f(\dot{t})$, la relation suivante permet de déterminer la transformée inverse $g_f(\dot{t})$ de $\tilde{g}_f(s) = \tilde{f}(\sqrt{s})$ en fonction de $f(\dot{t})$:

$$g_f(\dot{t}) = \frac{1}{2\dot{t}\sqrt{\pi\dot{t}}} \int_0^\infty \tau f(\dot{\tau}) e^{-\frac{\dot{t}^2}{4\dot{\tau}}} d\dot{\tau} . \quad (3.56)$$

Détermination de la concentration volumique à l'interface

Pour obtenir la concentration C_{1s} , on commence par calculer la transformée inverse de \tilde{Z}_{Cs} . Considérons que ν_1 , ν_2 et ν_3 sont distinctes, on peut écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Si } \tilde{f}_\Gamma(s) &= \frac{1}{(s + \nu_1)(s + \nu_2)(s + \nu_3)} \\ \text{alors } \tilde{g}_{f_\Gamma}(s) &= \frac{1}{(\sqrt{s} + \nu_1)(\sqrt{s} + \nu_2)(\sqrt{s} + \nu_3)} \\ \text{et } f_\Gamma(\dot{t}) &= \frac{(\nu_2 - \nu_3)e^{-\nu_1\dot{t}} + (\nu_3 - \nu_1)e^{-\nu_2\dot{t}} + (\nu_1 - \nu_2)e^{-\nu_3\dot{t}}}{(\nu_2 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_3)} . \end{aligned} \quad (3.57)$$

En utilisant cette notation, la relation (3.52) s'écrit :

$$\tilde{Z}_{Cs}(s) = -\frac{\tilde{Z}_E(s) \tilde{g}_{f_\Gamma}(s + \Omega_d)}{N_a} . \quad (3.58)$$

Soit f_e de la forme : $f_e(\dot{t}) = e^{-n\dot{t}}$, en remplaçant f par son expression dans (3.56) on trouve :

$$g_{f_e}(\dot{t}) = \frac{1}{2\dot{t}\sqrt{\pi\dot{t}}} \int_0^\infty \dot{\tau} e^{-\frac{\dot{\tau}^2}{4\dot{t}}} e^{-n\dot{\tau}} d\dot{\tau} ,$$

en faisant le changement de variable $u = \frac{\dot{\tau}}{2\sqrt{\dot{t}}}$ on obtient :

$$g_{f_e}(\dot{t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi\dot{t}}} \int_0^\infty u e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du . \quad (3.59)$$

Reprenons l'expression (3.59) et effectuons une intégration par parties :

$$\begin{aligned} g_{f_e}(\dot{t}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi\dot{t}}} \left(\left[-\frac{1}{2} e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} \right]_0^\infty - \int_0^\infty -\frac{1}{2} e^{-u^2} (-2\sqrt{\dot{t}}) e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du \right) , \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi\dot{t}}} - \frac{2n}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du . \end{aligned}$$

Soit $h(\dot{t}) = \int_0^\infty e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du$, on effectue le changement de variable $\dot{\tau} = u + \sqrt{\dot{t}}n$ donc $u^2 + 2\sqrt{\dot{t}}nu = \dot{\tau}^2 - \sqrt{n^2\dot{t}}$ et ainsi :

$$h(\dot{t}) = \int_0^\infty e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du = \int_{n\sqrt{\dot{t}}}^\infty e^{-\dot{\tau}^2} e^{n^2\dot{t}} d\dot{\tau} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{n^2\dot{t}} \operatorname{erfc}(n\sqrt{\dot{t}}) . \quad (3.60)$$

Par conséquent :

$$g_{f_e}(\dot{t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi\dot{t}}} \int_0^\infty u e^{-u^2} e^{-2\sqrt{\dot{t}}nu} du = \frac{1}{\sqrt{\pi\dot{t}}} - n e^{n^2\dot{t}} \operatorname{erfc}(n\sqrt{\dot{t}}) . \quad (3.61)$$

A l'aide de (3.56) et (3.57) on calcule la transformée inverse $g_{f_I}(\dot{t})$ de $\tilde{f}_I(\sqrt{s})$:

$$\begin{aligned} g_{f_I}(\dot{t}) &= 2 \left(\sqrt{\pi\dot{t}} (\nu_2 - \nu_1) (\nu_3 - \nu_1) (\nu_2 - \nu_3) \right)^{-1} \\ &\int_0^\infty u e^{-u^2} \left((\nu_2 - \nu_3) e^{-2\nu_1\sqrt{\dot{t}}u} + (\nu_3 - \nu_1) e^{-2\nu_2\sqrt{\dot{t}}u} + (\nu_1 - \nu_2) e^{-2\nu_3\sqrt{\dot{t}}u} \right) du . \end{aligned}$$

En utilisant (3.61), on obtient :

$$\begin{aligned} g_{f_I}(\dot{t}) &= -\frac{(\nu_2 - \nu_3) \left(\nu_1 e^{\nu_1^2\dot{t}} \operatorname{erfc}(\nu_1\sqrt{\dot{t}}) \right)}{(\nu_2 - \nu_1) (\nu_3 - \nu_1) (\nu_2 - \nu_3)} - \frac{(\nu_3 - \nu_1) \left(\nu_2 e^{\nu_2^2\dot{t}} \operatorname{erfc}(\nu_2\sqrt{\dot{t}}) \right)}{(\nu_2 - \nu_1) (\nu_3 - \nu_1) (\nu_2 - \nu_3)} \\ &\quad - \frac{(\nu_1 - \nu_2) \left(\nu_3 e^{\nu_3^2\dot{t}} \operatorname{erfc}(\nu_3\sqrt{\dot{t}}) \right)}{(\nu_2 - \nu_1) (\nu_3 - \nu_1) (\nu_2 - \nu_3)} . \end{aligned} \quad (3.62)$$

En utilisant (3.53) et (3.54) cette dernière expression s'écrit :

$$g_{f_I}(t) = - \sum_{n=1}^3 \frac{\nu_n e^{\nu_n^2 t} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{t})}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} . \quad (3.63)$$

On obtient finalement \dot{Z}_{C_s} en calculant le produit de convolution de g_{f_I} par \dot{Z}_E dont l'expression est donnée par (3.27) :

$$\begin{aligned} \dot{Z}_{C_s} &= -N_a^{-1} \int_0^t Z_E(t-\tau) e^{-\Omega_d \tau} g_{f_I}(\tau) d\tau \\ &= -\dot{k} \lambda_o N_D^{-1} e^{it} \int_0^t e^{-(\Omega_d+i)\tau} g_{f_I}(\tau) d\tau . \end{aligned} \quad (3.64)$$

On en déduit alors la concentration volumique à l'interface en substituant g_{f_I} par (3.63) dans (3.64) :

$$\dot{C}_{1s}(\dot{r}, t) = \dot{k} \lambda_o J_0(\dot{k} \dot{r}) e^{it} \int_0^t \sum_{n=1}^3 \frac{\nu_n e^{\nu_n^2 \tau} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{\tau})}{\nu_n (3N_a \nu_n - 2N_\sigma) + \Omega N_a} e^{-(\Omega_d+i)\tau} d\tau . \quad (3.65)$$

Expression générale de la concentration volumique

Afin d'obtenir la concentration volumique quelle que soit la position verticale \dot{z} on utilise les relations (3.66) suivantes :

$$\begin{aligned} \text{si } \tilde{f}_{\text{II}}(s) &= e^{\dot{z}\sqrt{Pe}s} \\ \text{alors } f_{\text{II}}(t) &= -\dot{z}\sqrt{Pe} \frac{e^{\frac{Pe\dot{z}^2}{4t}}}{2t\sqrt{\pi t}} . \end{aligned} \quad (3.66)$$

D'après (3.45), (3.46) et (3.58) on a :

$$\tilde{Z}_C(s) = - \frac{\tilde{Z}_E(s) \tilde{g}_{f_I}(s + \Omega_d) \tilde{f}_{\text{II}}(s + \Omega_d)}{N_a} .$$

Soit \tilde{h}_C définie par :

$$\tilde{h}_C = \tilde{g}_{f_I} \tilde{f}_{\text{II}} ,$$

la fonction \tilde{h}_C s'écrit donc comme le produit de convolution de g_{f_I} par f_{II} :

$$\begin{aligned} h_C(t) &= \int_0^t g_{f_I}(\dot{\tau}) f_{II}(t - \dot{\tau}) d\dot{\tau} \\ &= \dot{z} \sqrt{\frac{Pe}{4\pi}} \int_0^t \sum_{n=1}^3 \frac{\nu_n e^{\nu_n \dot{\tau}} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{\dot{\tau}})}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} \frac{e^{\frac{Pe \dot{z}^2}{4(t-\dot{\tau})}}}{(t - \dot{\tau})^{\frac{3}{2}}} d\dot{\tau} . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Quant à la fonction \dot{Z}_C , elle s'exprime à l'aide du produit de convolution de h_C par \dot{Z}_E :

$$\begin{aligned} \dot{Z}_C &= -N_a^{-1} \int_0^t \dot{Z}_E(\dot{\tau}, t - \dot{\tau}) e^{-\Omega_d \dot{\tau}} h_C(\dot{z}, \dot{\tau}) d\dot{\tau} \\ &= -\dot{k} \lambda_o N_a^{-1} e^{it} \int_0^t e^{-(\Omega_d + i)\dot{\tau}} h_C(\dot{\tau}) d\dot{\tau} . \end{aligned} \quad (3.68)$$

La concentration volumique s'écrit donc, en notation complexe, en utilisant (3.68) et (3.67) :

$$\begin{aligned} \dot{C}_1(\dot{r}, \dot{z}, t) &= -\dot{k} \dot{z} \lambda_o J_0(\dot{k} \dot{r}) \sqrt{\frac{Pe}{4\pi}} e^{it} \\ &\int_0^t e^{-(\Omega_d + i)\dot{\tau}} \int_0^{\dot{\tau}} \frac{e^{\frac{Pe \dot{z}^2}{4(t-\dot{\tau})}}}{(t - \dot{\tau})^{\frac{3}{2}}} \sum_{n=1}^3 \frac{\nu_n e^{\nu_n^2 \dot{\omega}} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{\dot{\omega}})}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} d\dot{\omega} d\dot{\tau} . \end{aligned} \quad (3.69)$$

Détermination de la concentration interfaciale

Si ν_1, ν_2 et ν_3 sont distinctes, on utilise (3.57) et (3.70) pour calculer la transformée inverse de \tilde{Z}_Γ et obtenir $\dot{\Gamma}_1$.

$$\begin{aligned} \text{Soit } \tilde{f}_{III}(s) &= \frac{s}{(s + \nu_1)(s + \nu_2)(s + \nu_3)} \\ \text{alors on a : } \tilde{g}_{f_{III}}(s) &= \frac{\sqrt{s}}{(\sqrt{s} + \nu_1)(\sqrt{s} + \nu_2)(\sqrt{s} + \nu_3)} \\ \text{et } f_{III}(t) &= -\frac{\nu_1(\nu_2 - \nu_3)e^{-\nu_1 t} + \nu_2(\nu_3 - \nu_1)e^{-\nu_2 t} + \nu_3(\nu_1 - \nu_2)e^{-\nu_3 t}}{(\nu_2 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_1)(\nu_2 - \nu_3)} . \end{aligned} \quad (3.70)$$

La fonction \tilde{Z}_Γ s'écrit donc :

$$\tilde{Z}_\Gamma = -\tilde{Z}_E(s) \left(\tilde{g}_{f_{III}}(p) + \frac{N_\sigma}{N_a} \tilde{g}_{f_I}(p) \right) .$$

On obtient d'après (3.64) :

$$\dot{Z}_\Gamma = \dot{k}\lambda_o e^{it} \int_0^t e^{-(\Omega_d+i)\dot{\tau}} \left(g_{f_{\text{III}}}(\dot{\tau}) + \frac{N_\sigma}{N_a} g_{f_{\text{I}}}(\dot{\tau}) \right) d\dot{\tau} . \quad (3.71)$$

En répétant le calcul développé au paragraphe 3.3.2, on trouve :

$$g_{f_{\text{III}}}(t) = \sum_{n=1}^3 \frac{\nu_n^2 e^{\nu_n^2 t} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{t})}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} . \quad (3.72)$$

D'après (3.71), (3.63) et (3.72) on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \dot{\Gamma}_1(\dot{\tau}, t) &= \dot{k}\lambda_o J_0(\dot{k}\dot{\tau}) e^{it} \\ &\int_0^t \sum_{n=1}^3 \nu_n \left(\frac{N_\sigma}{N_a} - \nu_n \right) \frac{\nu_n e^{\nu_n^2 \dot{\tau}} \operatorname{erfc}(\nu_n \sqrt{\dot{\tau}})}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} e^{-(\Omega_d+i)\dot{\tau}} d\dot{\tau} . \end{aligned} \quad (3.73)$$

3.3.3 Expressions asymptotiques aux temps longs

D'un point de vue pratique, il est surtout intéressant de connaître une expression simplifiée des concentrations lorsque le régime est stationnaire, c'est-à-dire pour des temps longs devant la cinétique chimique associée au transitoire qui suit la mise en mouvement de l'interface. On peut remarquer que lorsque t tend vers $+\infty$ les expressions (3.68) et (3.71) font intervenir respectivement les transformées de Laplace de h_C et de $g_{f_{\text{III}}} + \frac{N_\sigma}{N_a} g_{f_{\text{I}}}$ évaluées en $p = i + \Omega_d$. Ces deux transformées peuvent être exprimées à l'aide des expressions (3.63) et (3.66) et (3.72). On obtient donc :

$$\int_0^\infty e^{-p\dot{\tau}} h_C(\dot{\tau}) d\dot{\tau} = -\frac{e^{\dot{z}\sqrt{Pe\bar{p}}}}{(N_\sigma + N_a\sqrt{\bar{p}})(p + \Omega) - Da N_\sigma} , \quad (3.74)$$

$$\int_0^\infty e^{-p\dot{\tau}} \left(g_{f_{\text{III}}}(\dot{\tau}) + \frac{N_\sigma}{N_a} g_{f_{\text{I}}}(\dot{\tau}) \right) d\dot{\tau} = -\frac{N_\sigma + N_a\sqrt{\bar{p}}}{(N_\sigma + N_a\sqrt{\bar{p}})(p + \Omega) - Da N_\sigma} . \quad (3.75)$$

Les expressions aux temps longs de la concentration volumique $\dot{C}_1^{t\infty}$ et de la concentration interfaciale $\dot{\Gamma}_1^{t\infty}$ s'obtiennent en utilisant (3.74) et (3.75) dans lesquelles p est remplacé par $i + \Omega_d$ et N_a , Ω_d et $\Omega_{d\sigma}$ par leurs expressions respectives

(3.48), (3.47), (3.49) :

$$\dot{C}_1^{t_\infty}(t) = \frac{-\dot{k}\lambda_o J_0(\dot{k}r) e^{z\sqrt{iPe+\dot{k}^2}} e^{it}}{N_\sigma(\dot{k}^2Pe_\sigma^{-1} + i) + (Da + \dot{k}^2Pe_\sigma^{-1} + i)Th^{-2}\sqrt{iPe + \dot{k}^2}}, \quad (3.76)$$

$$\dot{\Gamma}_1^{t_\infty}(t) = \frac{-\dot{k}\lambda_o J_0(\dot{k}r) (N_\sigma + Th^{-2}\sqrt{iPe + \dot{k}^2}) e^{it}}{N_\sigma(\dot{k}^2Pe_\sigma^{-1} + i) + (Da + \dot{k}^2Pe_\sigma^{-1} + i)Th^{-2}\sqrt{iPe + \dot{k}^2}}, \quad (3.77)$$

Pour des instants largement supérieurs à la durée du transitoire chimique, les concentrations interfaciales et volumiques subissent une perturbation sinusoïdale à la fréquence d'agitation dont l'amplitude, maximale pour les rayons correspondants aux ventres du réseau d'ondes, dépend de la cinétique de différents phénomènes de transport.

3.4 Transitoire chimique dans trois cas limites

Nous envisageons le vieillissement de l'interface suite à sa perturbation par des ondes capillaires dans plusieurs cas limites. Le premier cas est celui d'un surfactant insoluble, dont les gradients de concentration interfaciale, induits par l'étirement de l'interface, sont éventuellement compensés par la diffusion interfaciale. Le second cas se rapporte à un tensioactif partiellement soluble pour lequel la cinétique de vieillissement par diffusion volumique est beaucoup plus rapide que celle par sorption. Le troisième cas, au contraire, a trait à un tensioactif pour lequel la cinétique de vieillissement par sorption est beaucoup plus rapide que la cinétique de vieillissement par diffusion volumique : on se trouve alors dans le cas classique d'une diffusion limitante. Pour ces deux derniers cas, couramment distingués dans la littérature, la diffusion interfaciale est supposée agir suffisamment lentement pour que l'on puisse la négliger par rapport aux autres mécanismes de transport chimique.

3.4.1 Transport interfacial d'un surfactant insoluble

Pour un surfactant insoluble (potentiellement le cas de lipides ou de complexes lipides-ADN), le flux chimique entre sous-phase et interface est nul de même que la concentration volumique : $C_\infty^* = 0$ et $C_1 = 0$. Le système (3.28)-(3.29) se réduit

alors à :

$$\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{t}} - Pe_\sigma^{-1} \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{r}} \right] = -\dot{E} ,$$

$$\dot{C}_1 = 0 .$$

Par conséquent :

$$\tilde{\Gamma}_1 = -\frac{\tilde{E}}{s + k^2 Pe_\sigma^{-1}} .$$

On trouve alors :

$$\Gamma_1(\dot{r}, \dot{t}) = -e^{-k^2 Pe_\sigma^{-1} \dot{t}} \int_0^{\dot{t}} \dot{E}(\dot{r}, \dot{\tau}) e^{k^2 Pe_\sigma^{-1} \tau} d\dot{\tau} .$$

En remplaçant \dot{E} par (3.26), on obtient :

$$\Gamma_1(r, t) = -\dot{k} \lambda_o J_0(\dot{k} \dot{r}) \frac{e^{i\dot{t}} - e^{(-k^2 Pe_\sigma^{-1} \dot{t})}}{k^2 Pe_\sigma^{-1} + i} . \quad (3.78)$$

Dans le cas considéré, dès lors que $C_\infty^* = 0$, le temps caractéristique du vieillissement par diffusion t_{da}^* , est très grand devant l'échelle de temps dynamique t_m^* , c'est à dire $Da \simeq 0$. Si l'on considère que Da tend vers zéro dans (3.77), on retrouve effectivement (3.78) lorsque \dot{t} tend vers l'infini.

3.4.2 Vieillessement contrôlé par la sorption

Nous considérons maintenant le cas d'un surfactant partiellement soluble dont la diffusivité interfaciale D_σ est nulle. Si la diffusion en sous-phase est instantanée par rapport à la sorption, on peut alors considérer $Th \ll 1$. Dans ce cas la concentration volumique reste constante, c'est-à-dire $C_1 = 0$ et le système (3.28)-(3.29) se réduit à :

$$\frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial \dot{t}} + Da \dot{\Gamma}_1 = -\dot{E} , \quad (3.79)$$

$$\dot{C}_1 = 0 .$$

Par conséquent :

$$\tilde{\Gamma}_1 = -\frac{\tilde{E}}{s + Da} .$$

On trouve alors :

$$\dot{\Gamma}_1 = -e^{-Da t} \int_0^t \dot{E} e^{Da \tau} d\tau .$$

En remplaçant E par (3.26), on obtient :

$$\dot{\Gamma}_1 = -\dot{k} \lambda_o J_0 \left(\dot{k} \dot{r} \right) \frac{e^{i t} - e^{(-Da t)}}{i + Da} . \quad (3.80)$$

Remarquons cette fois encore que si l'on considère $Th \ll 1$ dans (3.77), on retrouve (3.80) écrite aux temps longs.

3.4.3 Vieillissement contrôlé par la diffusion

Lorsque l'on considère l'hypothèse classique du "vieillissement contrôlé par la diffusion", abondamment pratiquée dans la littérature, on suppose implicitement que les phénomènes de sorption sont instantanés de sorte que l'équilibre entre adsorption et désorption est réalisé à chaque instant quelle que soit la dilatation de l'interface (Ward & Tordai, 1946). Comme le flux de surfactant entre interface et sous-phase est contrôlé par la diffusion volumique, il est légitime de l'exprimer dans (3.28), avec la loi de Fick évaluée à l'interface et non pas avec la loi de Langmuir. Compte tenu de ces considérations et comme $Th \gg 1$, le système (3.28)-(3.30) prend la forme réactualisée suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{\Gamma}_1}{\partial t} &= -Pe_a \left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_s - \dot{E} , \\ Pe \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial t} - \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left(\dot{r} \frac{\partial \dot{C}_1}{\partial \dot{r}} \right) - \frac{\partial^2 \dot{C}_1}{\partial z^2} &= 0 , \\ N_\sigma \dot{C}_{1s} - \dot{\Gamma}_1 &= 0 , \end{aligned}$$

où $Pe_a = Da Th^{-2}$, permet de comparer la cinétique de dilatation de l'interface à la cinétique de vieillissement contrôlé par la diffusion. L'équation (3.83) permet de rendre compte de l'équilibre instantané des flux de sorption entre interface et sous-phase adjacente. On remarque en conséquence que C_{1s} est proportionnelle à Γ_1 (loi de Henry). En utilisant la même démarche que pour la résolution du cas

général, on trouve :

$$s\tilde{\Gamma}_1 = -Pe_a \left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \tilde{z}} \right|_s - \tilde{E} , \quad (3.81)$$

$$Pe s\tilde{C}_1 - \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\tilde{r} \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \tilde{r}} \right] - \frac{\partial^2 \tilde{C}_1}{\partial \tilde{z}^2} = 0 , \quad (3.82)$$

$$N_\sigma \tilde{C}_{1s} - \tilde{\Gamma}_1 = 0 , \quad (3.83)$$

En tenant compte de (3.40) et (3.83), la résolution de (3.82) conduit à :

$$\left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial \tilde{z}} \right|_s = \tilde{C}_{1s} \sqrt{Pe(s + \Omega_d)} = \tilde{\Gamma}_1 \frac{\sqrt{Pe(s + \Omega_d)}}{N_\sigma} , \quad (3.84)$$

avec $\Omega_d = k^2 Pe^{-1}$.

En remplaçant $\partial \tilde{C}_1 / \partial \tilde{z}|_s$ par (3.84) dans (3.81) on trouve en effectuant le changement de variable $p = s + \Omega_d$:

$$\tilde{\Gamma}_1 = - \frac{\tilde{E}}{p + N_{da} N_\sigma^{-1} \sqrt{p} - \Omega_d} , \quad (3.85)$$

soit sous forme factorisée,

$$\tilde{\Gamma}_1 = - \frac{\tilde{E}}{(\sqrt{p} + \nu_{1d})(\sqrt{p} + \nu_{2d})} ,$$

où ν_{1d} et ν_{2d} sont les racines du polynôme en \sqrt{p} qui apparaît au dénominateur de (3.85). On désigne par N_{da} le nombre adimensionnel :

$$N_{da} = Pe_a Pe^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{D\omega}}{k_a} .$$

Considérons que ν_{1d} et ν_{2d} sont distinctes, on utilise alors (3.86) pour calculer la transformée inverse de $\tilde{\Gamma}_1$:

$$\text{si } \tilde{f}_d(s) = \frac{1}{(p + \nu_{1d})(p + \nu_{2d})} \text{ alors } f_d(t) = \frac{e^{-\nu_{1d}t} - e^{-\nu_{2d}t}}{(\nu_{2d} - \nu_{1d})} , \quad (3.86)$$

et d'après (3.61), on trouve :

$$g_{f_d}(t_{da}) = - \frac{\nu_{1d} e^{\nu_{1d}^2 t} \operatorname{erfc}(\nu_{1d} \sqrt{t}) - \nu_{2d} e^{\nu_{2d}^2 t} \operatorname{erfc}(\nu_{2d} \sqrt{t})}{(\nu_{2d} - \nu_{1d})} . \quad (3.87)$$

D'après (3.87) et en remplaçant \dot{E} par (3.26), on obtient une loi de Ward & Tordai (1946) modifiée pour une interface ni plane, ni sphérique (Bonfillon-Colin, 1994) mais déformée par un réseau d'ondes quasi-stationnaire axisymétrique :

$$\begin{aligned} \dot{\Gamma}_1 &= \frac{\dot{k}\lambda_o}{\nu_{2d} - \nu_{1d}} J_0(\dot{k}\dot{r}) e^{i\dot{t}} \\ &\int_0^{\dot{t}} e^{-(\Omega_d+i)\dot{\tau}} \left(\nu_{1d} e^{\nu_{1d}^2 \dot{\tau}} \right) \operatorname{erfc} \left(\nu_{1d} \sqrt{\dot{\tau}} \right) - \nu_{2d} e^{\nu_{2d}^2 \dot{\tau}} \operatorname{erfc} \left(\nu_{2d} \sqrt{\dot{\tau}} \right) d\dot{\tau} , \\ \dot{C}_1 &= \frac{\dot{\Gamma}_1}{N_\sigma} . \end{aligned} \quad (3.88)$$

Yariv & Frankel (2002) ont montré qu'aux temps courts suivant la génération soudaine d'une interface, le phénomène limitant est obligatoirement la sorption et non la diffusion volumique, puisque le gradient de concentration responsable du flux de surfactant en sous-phase est inexistant à l'instant initial. Ainsi, l'évolution aux temps courts des variables, obtenue avec le modèle simplifié, s'écarte de l'évolution donnée par le modèle général. Cependant lorsque l'on fait tendre Th vers l'infini on s'approche aux temps courts de l'évolution obtenue dans le cas limite d'une diffusion limitante. Considérons maintenant une surface perturbée par un réseau d'ondes. Si la fréquence d'agitation est suffisamment faible de façon à ce que $Da \gg 1$, alors l'évolution des variables obtenue avec le modèle simplifié et le modèle général sont en très bon accord, même aux temps courts. En revanche si l'on augmente la fréquence d'agitation, alors le modèle simplifié n'est plus pertinent. En effet, dans ce cas, la sorption est lente devant la déformation de l'interface et l'on ne peut donc plus supposer que l'adsorption et la désorption s'équilibrent à chaque instant. Plus on diminue Da , plus le modèle simplifié a tendance à surestimer l'amplitude des oscillations des variables.

En suivant le même raisonnement qu'au paragraphe 3.3.3, on peut montrer que l'expression asymptotique aux temps longs des concentrations s'écrit :

$$\dot{C}_1^{t_\infty}(\dot{t}) = \frac{-\dot{k}\lambda_o J_0(\dot{k}\dot{r}) e^{z\sqrt{iPe+k^2}} e^{i\dot{t}}}{iN_\sigma + Pe_a \sqrt{iPe+k^2}} , \quad (3.89)$$

$$\dot{\Gamma}_1^{t_\infty}(\dot{t}) = \frac{-\dot{k}\lambda_o N_\sigma J_0(\dot{k}\dot{r}) e^{i\dot{t}}}{iN_\sigma + Pe_a \sqrt{iPe+k^2}} . \quad (3.90)$$

De nouveau, si l'on considère $Th \gg 1$ dans (3.76) et (3.77), on retrouve (3.89) (3.90) à condition que \dot{t} devienne grand devant la durée typique du transitoire chimique.

3.5 Transport chimique et propriétés interfaciales

3.5.1 Bulles ou gouttes pulsées et réseau d'ondes

Le module dilatationnel ε défini par la relation (1.7) permet de relier la variation de tension de surface thermodynamique σ à la variation relative d'aire d'une parcelle fluide de l'interface. Selon la configuration considérée, ce module permet de relier des variations relatives d'aire interfaciale par rapport au temps ou à l'espace. Ainsi dans le cas d'une goutte ou d'une bulle pulsée, l'interface, majoritairement soumise à une inflation oscillatoire, voit sa tension de surface évoluer au cours du temps en restant uniforme sur l'ensemble de la surface. Si l'on suppose une inflation isotrope de l'interface, la vitesse interfaciale tangentielle est identiquement nulle. Le module ε apparaît alors comme un coefficient de proportionnalité entre la dérivée temporelle de la tension de surface et l'inflation surfacique :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} [\nabla_{\sigma} \cdot \vec{d}_s] = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} [(\nabla_{\sigma} \cdot \vec{n}) (\vec{v}_s \cdot \vec{n})] = -\varepsilon_0 \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial t} .$$

Aucun gradient interfacial de concentration, et par conséquent de tension de surface, ne peut apparaître. Les phénomènes de transport bidimensionnels intrinsèque à l'interface, ne sont donc pas sollicités. Le module ε établi à partir d'un système à gouttes pulsées ne peut donc pas solliciter la diffusivité interfaciale. En particulier pour un surfactant insoluble ε est indépendant de la fréquence de sollicitation et reste égal l'élasticité de Gibbs ε_0 . En revanche les propriétés interfaciales de dilatation intrinsèques à l'interface peuvent elles évoluer en fonction de la fréquence (Lin *et al.*, 1990; Fainerman *et al.*, 2004)

Dans notre cas, les ondes capillaires sont caractérisées par une faible amplitude, de sorte que la déformation de l'interface s'apparente majoritairement à un étirement oscillatoire couplé à des gradients interfaciaux de tension de surface. Le module ε apparaît ainsi comme un coefficient de proportionnalité entre les gradients interfaciaux de tension de surface et les gradients interfaciaux d'étirement de l'interface (Dimova *et al.*, 2000) :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} [\nabla_{\sigma} \cdot \vec{d}_s] = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} [(\nabla_{\sigma} \cdot \vec{n}) (\vec{v}_s \cdot \vec{n})] = -\varepsilon_0 \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial t} ,$$

et pour un réseau d'ondes cylindrique de faible amplitude, le gradient ne présente qu'une composante radiale majoritaire :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial r} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right] = -\varepsilon_0 \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial r} . \quad (3.91)$$

La sollicitation de l'interface n'étant pas isotrope ici, les phénomènes de transport bidimensionnels intrinsèquement interfaciaux doivent maintenant être pris en compte. Si la diffusivité interfaciale D_σ est négligeable, ε reste indépendant de la fréquence de sollicitation, en revanche, si D_σ devient suffisamment grand, les gradients de concentration interfaciale engendrés par l'étirement non uniforme de l'interface sont efficacement uniformisés par la diffusion : une dépendance de ε avec la fréquence de sollicitation peut alors être observée (Monroy *et al.*, 1998; Picard & Davoust, 2006).

3.5.2 Compléments sur le transport chimique à une interface perturbée par un réseau d'ondes

Le transport chimique, dont dépendent les propriétés dilatationnelles de composition, est directement lié à la déformation prépondérante imposée à l'interface.

Pour développer le modèle de transport chimique présenté au cours de ce chapitre, nous nous sommes placés dans l'hypothèse où l'amplitude des déplacements radiaux est commensurable avec celle des déplacements verticaux. Dans ce cas, et pour une diffusion interfaciale limitée, les gradients de tension de surface dépendent de façon prépondérante de l'étirement de l'interface par le champ de vitesse radial qui apparaît comme un terme à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$. La concentration interfaciale subit donc une perturbation sinusoïdale, à la fréquence d'agitation, d'amplitude maximale aux ventres et d'amplitude nulle aux noeuds.

Si la diffusion est infiniment rapide, les gradients de concentration interfacial disparaissent. On se trouve alors, comme nous l'avons rappelé au paragraphe 3.2.3, dans le cadre du modèle proposé en annexe C. La concentration spatialement uniforme ne subit alors qu'une perturbation temporelle sinusoïdalement avec une fréquence double de la fréquence d'agitation.

Si la diffusion reste limitée mais qu'en revanche l'amplitude des déplacements radiaux devient négligeable devant l'amplitude des déplacements verticaux, les termes d'étirements d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon)$ deviennent négligeables devant les termes de dilatation (étirement et inflation) d'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ et de fréquence double de la fréquence d'agitation. Si l'on considère que la diffusivité interfaciale est négligeable, on peut alors reprendre le développement présenté en annexe C, excepté que le terme qui exprime la dépendance radiale de la déformation ne doit plus être moyenné. On obtient en définitive une concurrence entre l'inflation, maximale aux ventres, et l'étirement maximal aux noeuds, qui se traduit par des zones de compression aux ventres et de dilatation aux noeuds. La concentration subit une perturbation sinusoïdale de fréquence double de la fréquence d'agitation et

présente une dépendance radiale. Elle devient systématiquement inférieure à la concentration à l'équilibre au noeuds du réseau et supérieure à la concentration à l'équilibre aux ventres du réseau.

Les expressions du module dilatationnel présenté aux paragraphes suivants, ont été établies dans le cadre du modèle à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$. Pour une interface rigide ou de diffusivité interfaciale infinie, une approche fondée sur celle proposée en annexe C devrait être suivie.

3.5.3 Loi de comportement pour le module dilatationnel

La modélisation du champ de concentration interfaciale au cours du temps permet d'établir une loi de fermeture pour les propriétés rhéologiques dilatationnelles induites par le transport chimique. En utilisant l'approche à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ pour la concentration interfaciale, nous obtenons à partir de (3.91) :

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right] = - \frac{\epsilon_0}{\Gamma_e} \frac{\partial \epsilon \Gamma_1}{\partial r} .$$

A partir de (3.73) la concentration interfaciale Γ_1 peut s'écrire sous la forme :

$$\Gamma_1 = \Gamma_e k \lambda_o J_0(kr) G_\Gamma(t) e^{i\omega t} ,$$

et en tenant compte de l'expression (2.30) pour le déplacement horizontal, le module dilatationnel se réduit à :

$$\epsilon = -i \epsilon_0 G_\Gamma(t) . \quad (3.92)$$

Régime stationnaire

En régime stationnaire, pour des instants t largement supérieurs à la durée du transitoire chimique, le module dilatationnel ϵ est indépendant du temps et du rayon. Si l'on reprend l'expression (3.77) de la concentration interfaciale aux temps longs, le module dilatationnel s'écrit à partir de (3.92) :

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 - i \left(Pe_\sigma^{-1} + Da \left(\frac{N_\sigma}{Th^{-2} \sqrt{i Pe + k^2}} + 1 \right)^{-1} \right) \right)^{-1} . \quad (3.93)$$

Cette relation, qui tient compte à la fois de la diffusion volumique, de la diffusion interfaciale et des phénomènes de sorption, exprime la dépendance fréquentielle de ϵ . On distingue le terme Pe_σ caractéristique du transport chimique au sein de

l'interface du second terme $Da \left(N_\sigma / \left(Th^{-2} \sqrt{iPe + k^2} \right) + 1 \right)^{-1}$ qui caractérise les échanges entre interface et sous-phase. Compte-tenu de l'ordre de grandeur de Pe et de k , un examen attentif de (3.93) permet de montrer que les parties imaginaire et réelle du module ε sont systématiquement positives. Pour un vieillissement purement contrôlé par la diffusion, on retrouve à partir de (3.90) la relation du module dilatationnel établi par Lucassen-Reynders & Lucassen (1969) :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 - iPe_a N_\sigma^{-1} \sqrt{iPe + k^2}} = \frac{\varepsilon_0}{1 - i \frac{(C_\infty + a)^2}{\Gamma_\infty a} \frac{D}{\omega} \sqrt{\frac{i\omega}{D} + k^2}} ,$$

où $(C_\infty + a)^2 / (\Gamma_\infty a) = \partial C / \partial \Gamma|_s$ dans le cas où la loi constitutive de Langmuir est utilisée à l'équilibre pour relier la concentration interfaciale à la concentration volumique.

Régime transitoire

Initialement, la concentration interfaciale est supposée uniforme sur l'ensemble de l'interface. La tension de surface ne présente donc aucun gradient de surface. Au cours du transitoire chimique induit par la mise en mouvement de l'interface, des gradients de concentration et de tension de surface apparaissent et évoluent vers un état stationnaire que nous venons de décrire. A l'aide de (3.91) et de (3.73) un module dilatationnel peut être défini, permettant de couvrir le régime transitoire chimique et de caractériser la mise en place des gradients de tension de surface :

$$\varepsilon = -i\varepsilon_0 \int_0^t \sum_{n=1}^3 \nu_n \left(\frac{N_\sigma}{N_a} - \nu_n \right) \frac{\nu_n e^{\nu_n^2 \tau} \operatorname{erfc} \left(\nu_n \sqrt{\tau} \right)}{\nu_n (3\nu_n - 2N_\sigma N_a^{-1}) + \Omega} e^{-(\Omega_d + i)\tau} d\tau .$$

A l'instant initial, ε est nul car il n'y a aucun gradient de tension de surface. Au cours du transitoire chimique, le module ε évolue autour de la valeur limite (3.93) vers laquelle il tend asymptotiquement aux temps longs. Les paramètres rhéologiques de transport chimique, initialement nuls, s'établissent au cours du transitoire chimique. Simultanément le coefficient d'atténuation β et le rapport ξ_o / ζ_o , calculés respectivement à partir de (2.68) et (2.69) passent d'un état initial où seule la rhéologie de structure intervient à un état stationnaire qui dépend en plus de la rhéologie de composition.

3.5.4 Cas d'un surfactant insoluble

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une caractérisation du comportement rhéologique d'une interface fluide fonctionnalisée par des molécules biologiques (lipides, phospholipides). Lors de l'étape de fonctionnalisation, expliquée au paragraphe (1.2), l'interface est d'abord couverte par une monocouche lipidique insoluble utilisée pour capturer les molécules d'intérêt à l'interface. Nous choisissons donc ici de considérer le cas d'une monocouche insoluble, pour illustrer la dépendance des paramètres rhéologiques en fonction de la fréquence de sollicitation et mettre en évidence leur évolution au cours du transitoire chimique.

A partir de la relation (3.78), le module ε s'écrit en fonction des paramètres physiques du système :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{1 - e^{-(k^2 D_\sigma - i\omega)t}}{1 - i \frac{k^2 D_\sigma}{\omega}} . \quad (3.94)$$

En régime stationnaire, le second terme du numérateur s'annule. Les figures 3.2 et 3.3 illustrent alors la dépendance fréquentielle du module dilatationnelle ε en fonction de la diffusivité interfaciale D_σ pour des valeurs arbitraires de l'élasticité de Gibbs ε_0 et de la tension de surface σ . La partie réelle de ε qui correspond à l'élasticité dilatationnelle ε_d décroît de façon monotone avec la fréquence alors que la partie imaginaire, qui correspond au produit de la fréquence par la viscosité dilatationnelle η_d présente un maximum pour une fréquence modérée qui diminue avec la diffusivité interfaciale D_σ . Le maximum atteint par la partie imaginaire est d'autant plus important que D_σ est faible. Les deux paramètres tendent ensuite vers 0 lorsque la fréquence continue d'augmenter, ce qui suggère une meilleure uniformité de la concentration interfaciale. Les gradients de concentration interfaciale provoqués par la dilatation de l'interface sont compensés par la diffusion interfaciale. Les gradients de dilatation de l'interface sont proportionnels à k^2 alors que les gradients de concentration à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$, atténués par la diffusion interfaciale, sont eux proportionnels à $k^2 / (1 - i D k^2 / \omega)$. Compte-tenu de (2.63), k est proportionnel en première approximation à $\omega^{\frac{2}{3}}$.

A faible fréquence, la diffusion interfaciale est négligeable et les gradients de concentration relative, proportionnels à k^2 , sont égaux aux gradients de dilatation. A basse fréquence, en régime stationnaire, le module dilatationnel caractéristique d'onde capillaire, proportionnel au rapport de ces deux gradients, s'identifie à l'élasticité de Gibbs ε_0 .

A haute fréquence, le terme $i D k^2 / \omega$ devient prépondérant devant 1 et les gradients de concentration deviennent donc proportionnels à ω alors que les gradients

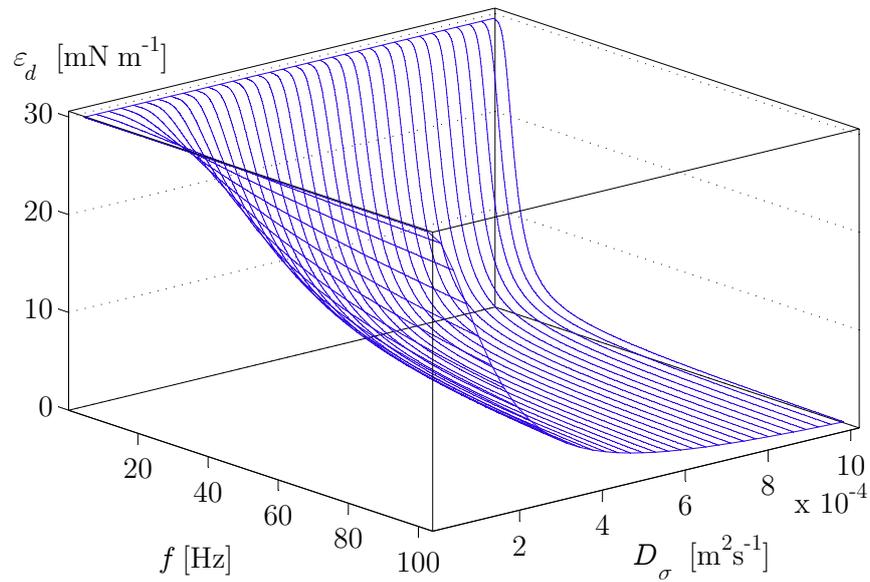


FIG. 3.2 – Dépendance de l'élasticité dilatationnelle (d'après la partie réelle de (3.94)) en fonction de la fréquence et de la diffusivité interfaciale pour un tensioactif insoluble tel que $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

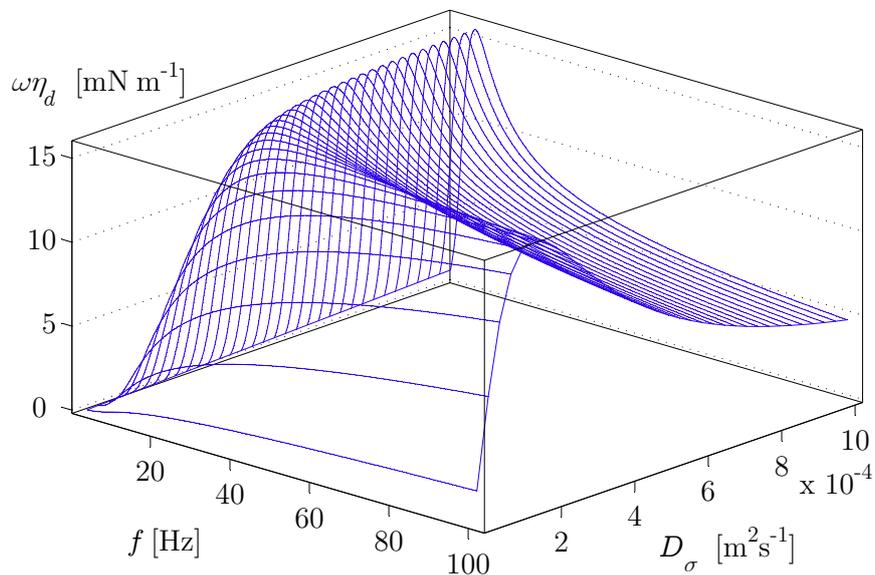


FIG. 3.3 – Dépendance de la viscosité dilatationnelle (d'après la partie imaginaire de (3.94)) en fonction de la fréquence et de la diffusivité interfaciale pour un tensioactif insoluble tel que $\sigma = 50 \text{ mN m}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

de dilatation, proportionnels à k^2 , sont proportionnels à $\omega^{\frac{4}{3}}$. Les gradients de dilatation augmentent donc plus rapidement que les gradients de concentration. Le module dilatationnel est alors de l'ordre de $\omega^{-\frac{1}{3}}$ et tend vers zéro. Dans ce cas, seules les propriétés rhéologiques de structure subsistent.

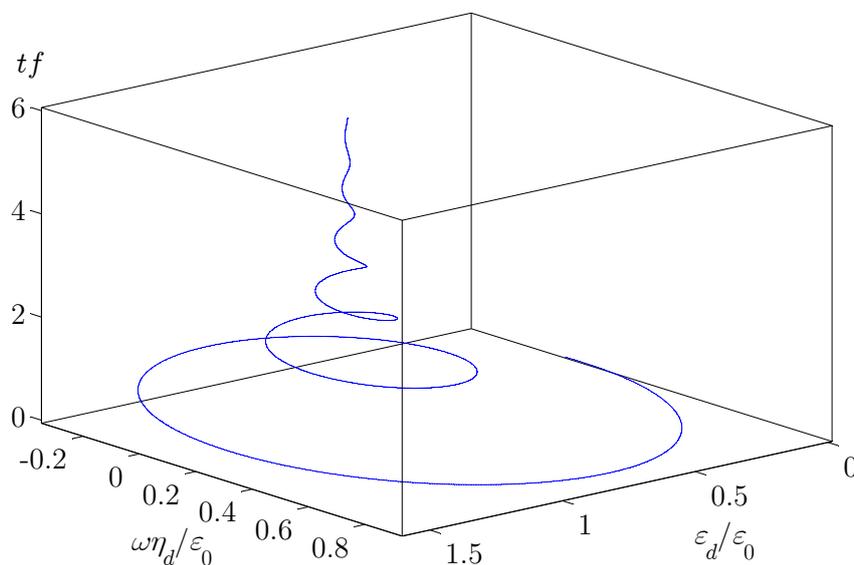


FIG. 3.4 – Evolution de l'élasticité et de la viscosité dilatationnelle en fonction du temps au cours du transitoire chimique. La courbe a été tracée à partir de (3.94) avec les paramètres suivants : $f = 50$ Hz, $D_\sigma = 3 \cdot 10^{-5}$ m s $^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-3}$ mN m $^{-1}$.

Au cours du transitoire chimique, les différentes variables d'intérêt tendent, après un régime oscillatoire, vers les valeurs constantes du régime stationnaire. Dans le cas d'un surfactant insoluble, la durée du transitoire chimique de l'ordre de $\kappa^2 D_\sigma$, est d'autant plus grande que la fréquence est faible.

La valeur maximale atteinte par ε en régime stationnaire est ε_0 , lorsque la fréquence tend vers zéro. Cependant, à fréquence nulle, pour une interface non déformée, ε demeure égal à zéro : aucun régime stationnaire ne peut être atteint, le régime transitoire ayant une durée infinie. A fréquence élevée en revanche, ε tend vers zéro en régime stationnaire et ne subit donc qu'une évolution infime au cours du transitoire dont la durée tend aussi vers zéro. Pour une fréquence intermédiaire, ε passe au cours du transitoire par des valeurs extrêmes supérieures à la valeur atteinte en régime stationnaire. On remarque notamment sur la figure 3.4 que la partie imaginaire de ε peut présenter temporairement des valeurs négatives. Les paramètres β et λ_o représentés sur les figures 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8 passent également par des extremums avant de se stabiliser à leurs valeurs asymptotiques en régime stationnaire.

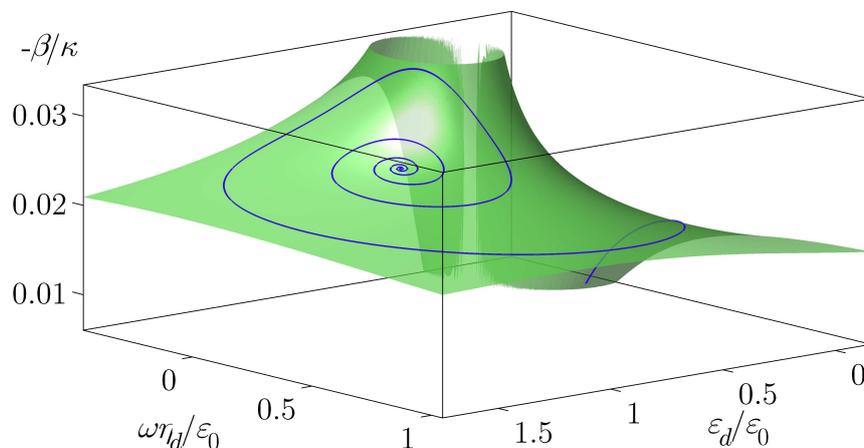


FIG. 3.5 – Evolution de l'atténuation radiale adimensionnelle, β/κ , en fonction des paramètres rhéologiques de composition lors du transitoire chimique. La courbe a été tracée à partir de (2.68) et (3.94) avec les paramètres suivants : $f = 50$ Hz, $D_\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$. La surface représente les valeurs de β sur la gamme des paramètres rhéologiques balayée au cours du transitoire.

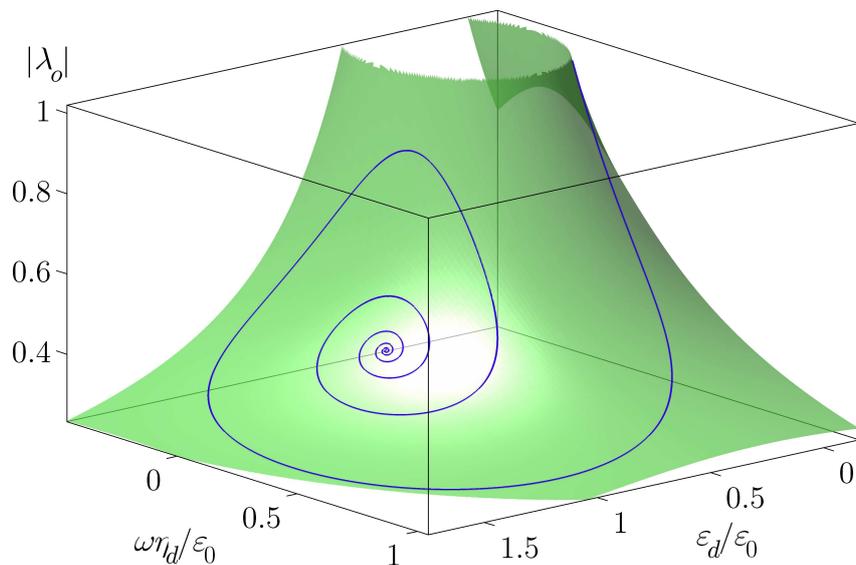


FIG. 3.6 – Evolution de $|\lambda_o|$ en fonction des paramètres rhéologiques de composition lors du transitoire chimique. La courbe a été tracée à partir de (2.69) et (3.94) avec les paramètres suivants : $f = 50$ Hz, $D_\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$. La surface représente les valeurs de $|\lambda_o|$ sur la gamme des paramètres rhéologiques balayée au cours du transitoire .

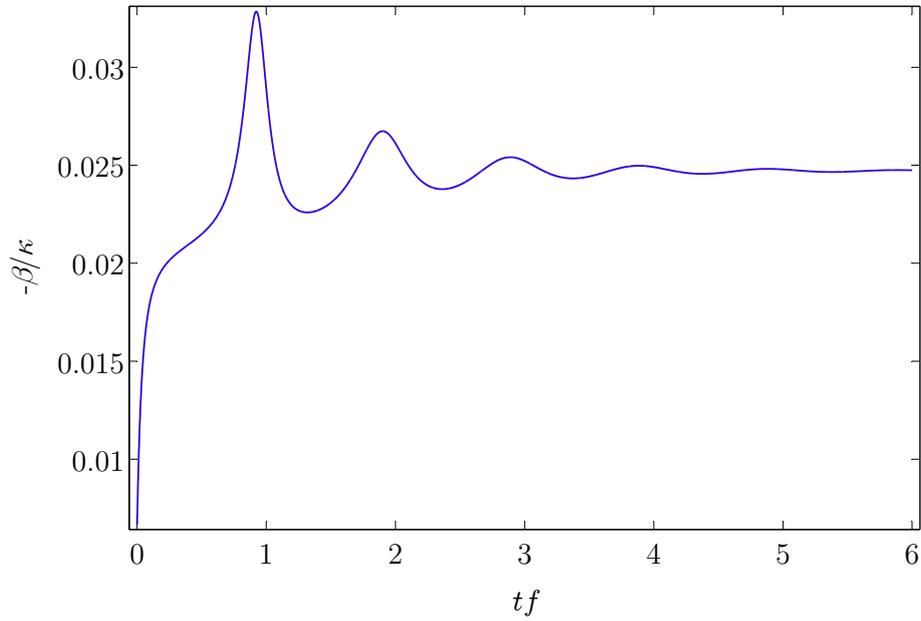


FIG. 3.7 – Evolution de l'atténuation radiale en fonction du temps au cours du transitoire chimique. La courbe a été tracé à partir de (2.69) et (3.94) avec les paramètres suivants : $f = 50$ Hz, $D_\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$.

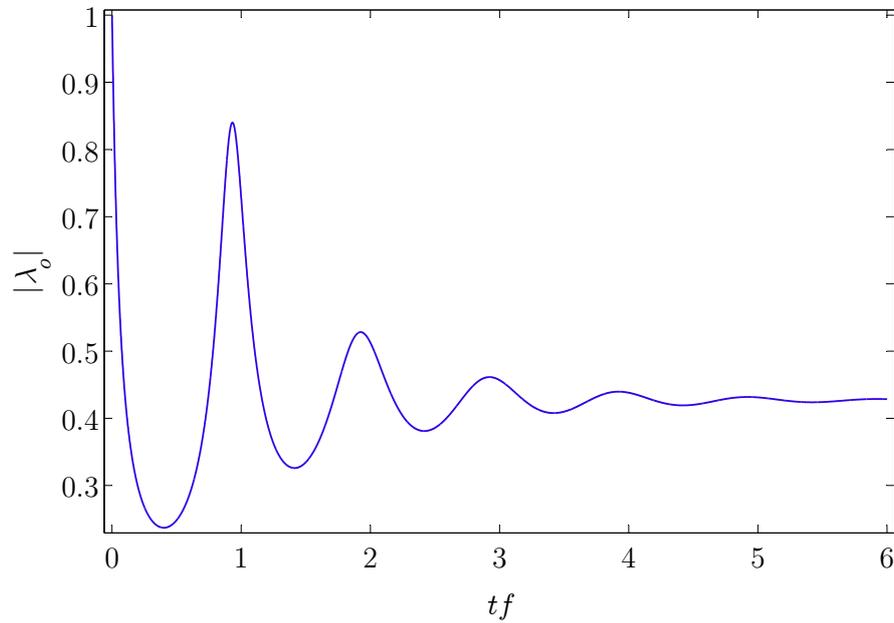


FIG. 3.8 – Evolution de $|\lambda_o|$ en fonction du temps au cours du transitoire chimique. La courbe a été tracé à partir de (2.69) et (3.94) avec les paramètres suivants : $f = 50$ Hz, $D_\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ et $\varepsilon_0 = 10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$.

3.6 Conclusion

Les propriétés rhéologiques de l'interface sont de deux natures. On distingue les paramètres intrinsèquement interfaciaux liés à la structure moléculaire de l'interface, des paramètres dilatationnels de composition liés aux variations spatiales ou temporelles de tension de surface thermodynamique. Cette dernière est pilotée par le champ de concentration interfacial directement dépendant des divers phénomènes de transport chimique de tensioactifs.

Les paramètres de composition sont nuls en l'absence de sollicitation de l'interface qui présente alors une concentration et une tension de surface uniformes et constantes. Lors de la mise en mouvement de l'interface, les propriétés de composition subissent un régime transitoire chimique dû au transport de tensioactif, avant d'atteindre des valeurs constantes en régime stationnaire.

Afin de caractériser l'apparition des propriétés rhéologiques au cours du régime transitoire, nous proposons un modèle analytique décrivant l'évolution des concentrations volumiques et interfaciale au cours de ce régime dans l'hypothèse d'un couplage faible entre la déformation de l'interface et la variation du champ de concentration.

Pour une diffusivité interfaciale limitée et pour un rapport entre déplacement radial sur déplacement vertical largement supérieur au rapport entre déplacement vertical sur longueur d'onde, le champ de concentration ne dépend que de l'étirement de l'interface provoqué par le champ de vitesse radial. Le champ de concentration ne subit alors aucune évolution aux noeuds du réseau d'onde et présente en revanche une variation de plus en plus marquée lorsque l'on s'approche des ventres. A la cinétique lente du transitoire se superpose la cinétique rapide de déformation de l'interface qui provoque une oscillation de la concentration à la fréquence d'agitation. La concentration passe alors alternativement d'une valeur maximale pour un ventre convexe à une valeur minimale pour un ventre concave.

Chapitre 4

Caractérisation expérimentale des propriétés interfaciales

Dans le contexte de développement d'une biopuce fluide, le dispositif expérimental que nous allons maintenant détailler vise à détecter, par mesure micromécanique indirecte, la présence de molécules biochimiques capturées à une interface fluide en l'absence de tout marquage. Le principe de détection de molécules cibles particulières repose sur l'utilisation de molécules sondes complémentaires pouvant s'apparier spécifiquement avec les cibles. La méthodologie proposée doit permettre de diagnostiquer la présence ou l'absence de molécules appariées (ou hybridées).

La capture de molécules biochimiques à l'interface s'accompagne de modifications, portant sur l'auto-assemblage moléculaire, susceptibles de changer simultanément la tension de surface et les propriétés rhéologiques interfaciales. La technique expérimentale mise en oeuvre doit afficher une sensibilité spécifique à la présence de molécules hybridées adsorbées à l'interface.

Les considérations développées au cours des deux premiers chapitres montrent que l'utilisation d'un réseau d'ondes capillaires de ménisque est particulièrement adapté à cet objectif de détection micromécanique. Les ondes de ménisques, qui correspondent à une faible déformation de l'interface, évitent la possible dislocation des liaisons entre les complexes moléculaires adsorbés à l'interface. Engendrées en régime dynamique stationnaire, les ondes de ménisque offrent aussi la possibilité de suivre l'évolution des propriétés interfaciales au cours du vieillissement de l'interface provoqué par l'adsorption de d'ADN simples ou double brins. Enfin, la mise en oeuvre d'un système fondé sur des ondes capillaires est compatible avec une future miniaturisation.

L'expérience envisagée, illustrée par la figure 4.1, s'inspire de celle proposée par Saylor *et al.* (2000) avec cependant de profonde modification sur le plan

de l'instrumentation physique. Elle consiste à engendrer un réseau d'ondes quasi-stationnaire à la surface d'une solution contenue dans une cellule cylindrique agitée verticalement grâce à un dispositif électrodynamique, avec une amplitude suffisamment faible pour éviter l'apparition d'ondes de Faraday. De nombreuses techniques existent pour caractériser les ondes de surface, en particulier des techniques non intrusives capacitives ou optiques (Sohl *et al.*, 1978; Banner *et al.*, 1989; Davoust *et al.*, 2000; Wernet *et al.*, 2001). Afin de reconnaître précisément la géométrie de l'interface en l'absence de charge électrique, deux techniques optiques distinctes sont retenues, fondées respectivement sur la réfraction et la réflexion à l'interface d'un rayon laser incident vertical. La technique de réfractométrie est utilisée pour mesurer la pente de l'interface en tout point d'un diamètre de la cellule. Cette technique, qui permet de reconstruire précisément l'intégralité de la géométrie de l'interface, est particulièrement intéressante pour identifier les propriétés interfaciales en régime chimique établi. Grâce à une technique d'interférométrie, utilisant le rayon réfléchi à l'interface, l'amplitude des ondes au centre de la cellule peut être déterminée en temps réel. Cette technique, rapide, est particulièrement adaptée au suivi du vieillissement de l'interface (régime chimique transitoire).

4.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été effectuées dans une cellule de verre, réalisée par usinage à commande numérique afin de garantir sa parfaite axysymétrie ainsi que le parallélisme et la planéité des deux faces du fond. Malgré la difficulté d'usinage, le verre a été retenu pour ses qualités chimiques. Par rapport aux matières plastiques, souvent responsables de problèmes de relargage de constituants chimiques, le verre présente une bonne neutralité et s'avère facile à nettoyer.

La cellule de mesure, d'un diamètre interne de 50 mm et d'une profondeur de 45 mm, est fixé à l'aide d'une monture rigide au centre d'un disque de plexiglas de 40 cm de diamètre. Cet ensemble mobile repose sur huit ressorts situés à sa périphérie et fixés au sommet de huit colonnes liées à un bâti en aluminium. L'utilisation d'un nombre important de ressorts permet de limiter les défauts d'axysymétrie. La position de chaque ressort est ajustable afin d'éviter toute contrainte horizontale parasite.

Une épaisseur de mousse placée sous le bâti en aluminium permet de l'isoler mécaniquement du banc optique de mesure dans la gamme de fréquence de sollicitations utilisée. Lors de la mise en mouvement de l'ensemble mobile par rapport au support il est indispensable d'éviter la propagation des vibrations au banc de mesure optique, ce qui justifie l'utilisation d'un bâti de masse importante

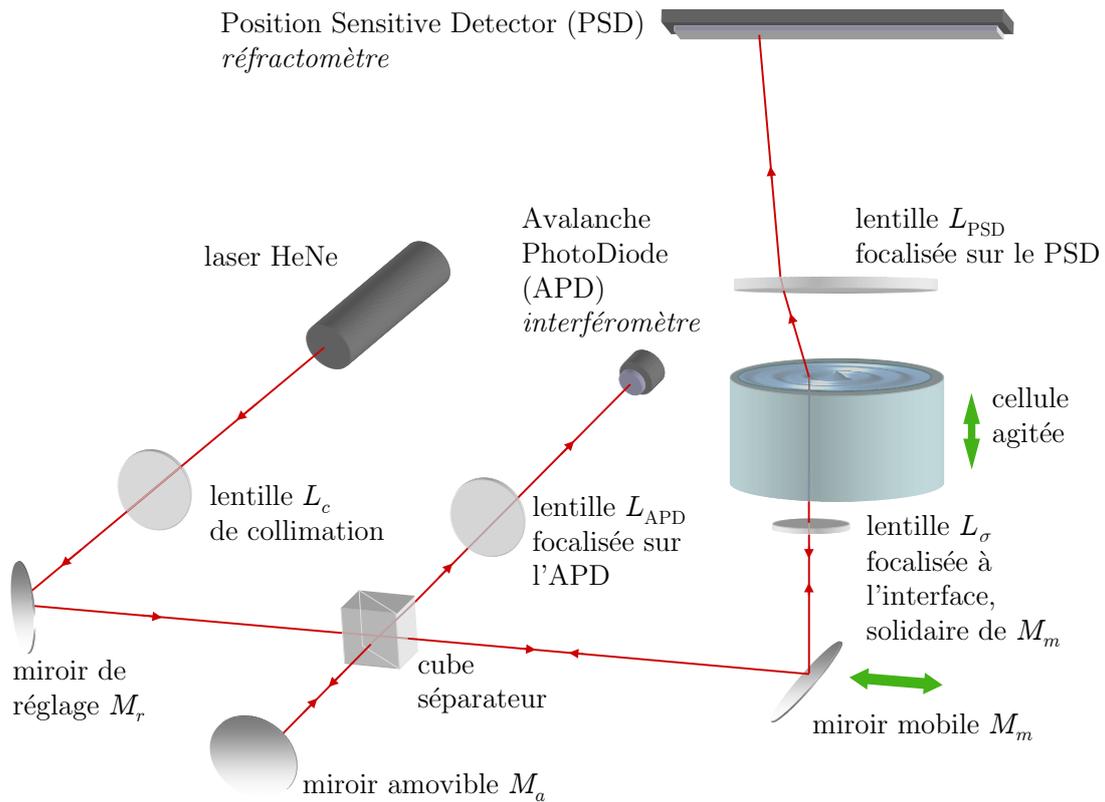


FIG. 4.1 – Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental. Un programme Labview pilote le déplacement du miroir ainsi que les acquisitions des signaux réfractométriques et interférométriques.

comparée à celle de l'ensemble mobile (voir figure 4.3). Afin de limiter l'impact des vibrations transmises par le bâtiment environnant, l'ensemble du dispositif de mesure est placé sur un marbre anti-vibration passif.

La source lumineuse devant être cohérente pour effectuer les mesures d'interférométrie, nous avons choisi d'utiliser un laser HeNe de longueur d'onde 632,8 nm et d'une puissance de 5 mW. A la sortie de la cavité résonante le rayon laser est légèrement divergeant, pour obtenir un rayon colimaté, on utilise une lentille de focale 500 mm placée en amont du montage optique.

4.1.1 Excitation des ondes

Pour nos expériences, la cellule est remplie à ras bord par la solution à étudier. La surface cylindrique interne de la cellule présente à son extrémité supérieure une arrête vive qui permet de piéger la ligne de contact de la surface libre. Il est ainsi possible de passer d'un ménisque concave à un ménisque convexe en ajustant le volume de liquide. A l'échelle micrométrique, une arrête vive apparaît en réalité

comme une surface de forte courbure le long de laquelle se déplace la ligne de contact avec un angle de mouillage constant imposé par la loi de Young (voir figures 4.2 et 4.3). A l'échelle macroscopique, on observe, un angle de contact effectif, repéré par rapport à la verticale, ou un angle de contact relatif repéré par rapport à l'horizontale, qui évolue au cours du remplissage.

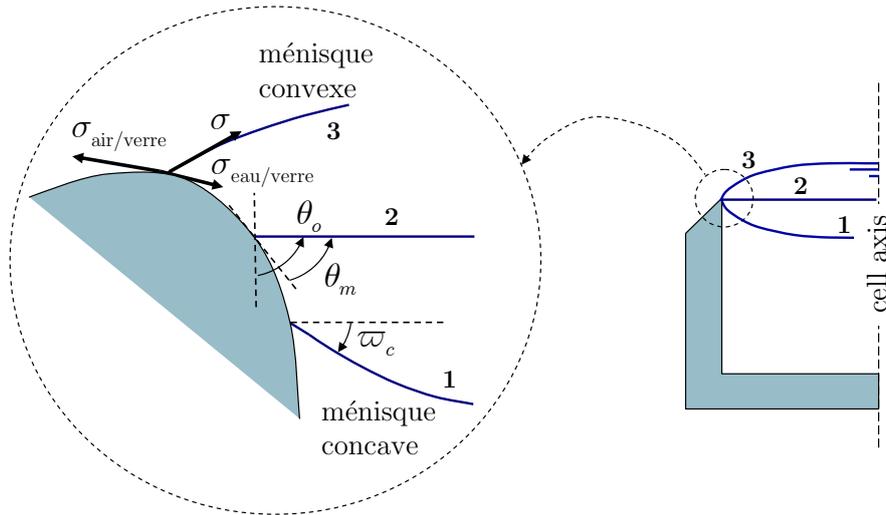


FIG. 4.2 – Distinction entre l'angle de contact effectif θ_o , l'angle de mouillage θ_m physico-chimique et l'angle de contact relatif ϖ_c mesuré par rapport à l'horizontal. Trois conditions apparentes de mouillage sont représentées : 1. mouillante, 2. plane, 3. non mouillante. L'angle de mouillage θ_m est le même dans chacune des conditions, l'angle relatif ϖ_c est négatif dans le cas mouillant (ménisque concave) et positif dans le cas non mouillant (ménisque convexe).

Afin d'obtenir des mesures de qualité, il est primordial d'engendrer un réseau d'ondes rigoureusement axisymétrique. Cette condition requiert de régler précisément l'horizontalité de l'arrête vive supérieure, parallèle au fond de la cellule, et de soumettre cette dernière à une sollicitation parfaitement verticale.

Réglages préliminaires

De façon à caractériser la pente de l'interface suivant un diamètre complet de la cellule, le rayon laser incident, initialement horizontal, est réfléchi vers l'interface par l'intermédiaire d'un miroir incliné à 45° monté sur une unité de translation motorisée située sous la cellule de mesure, entre les colonnes de son support. Le support est quant à lui fixé sur un système de translation permettant un déplacement dans la direction perpendiculaire à celle du miroir mobile. Une fois

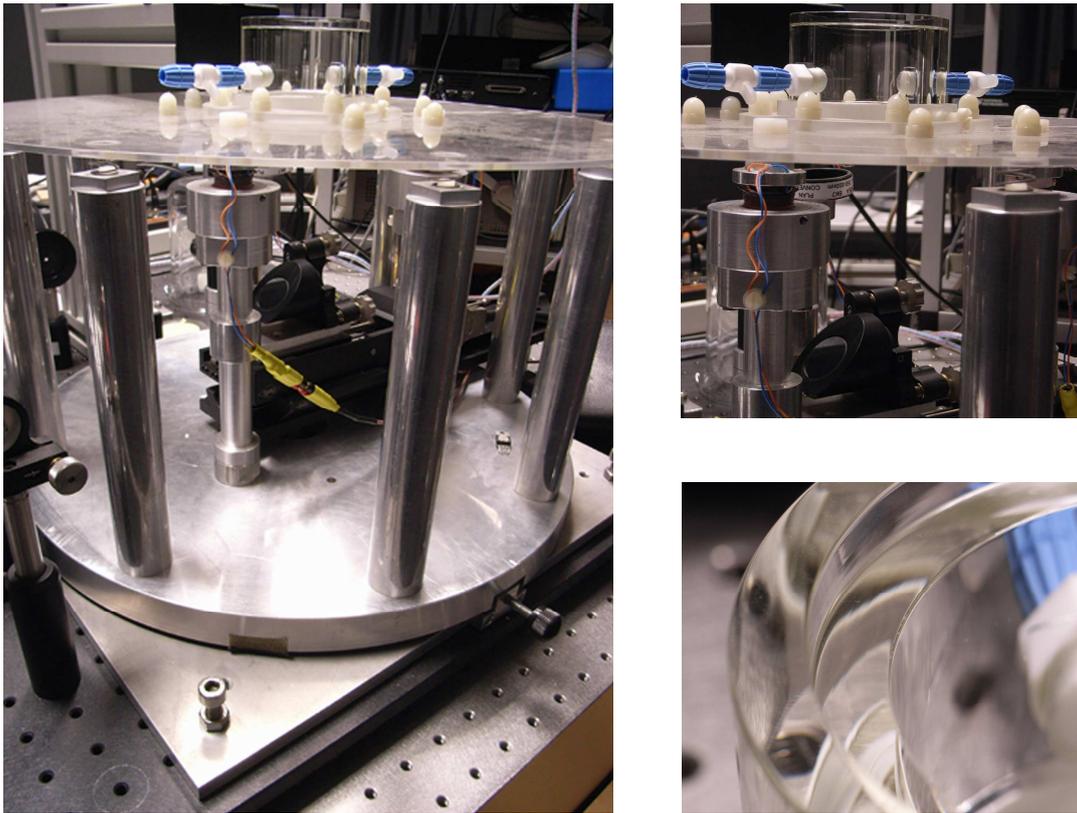


FIG. 4.3 – Sur la gauche : vue du bâti en aluminium supportant l'ensemble mobile (plaque de plexiglas plus cellule de mesure). En haut à droite : vue détaillée d'un des trois système d'agitation électrodynamique. En bas à droite : vue de l'arête de la cellule.

le laser incident aligné avec l'axe de translation du miroir, il est ensuite possible de déplacer le support de sorte que le balayage du laser passe précisément par le centre de la cellule.

L'horizontalité de la cellule et la verticalité du rayon laser parvenant à l'interface sont réglées simultanément par l'intermédiaire de systèmes d'ajustement angulaire prévus sur le support du miroir mobile et le système de translation du support de cellule. Pour réaliser ce réglage, une mire opaque comportant un orifice permettant le passage du rayon lumineux est placée directement en sortie du laser. Après réglages grossiers, on peut observer sur la mire, autour de l'orifice, un spot provenant du rayon réfléchi sur le fond de la cellule et un spot provenant du rayon réfléchi au centre de la surface libre utilisée localement comme surface horizontale de référence. Après réglages angulaires fins, on parvient à superposer l'ensemble des rayons lumineux ce qui garantit à la fois l'horizontalité de la cellule et la verticalité du rayon laser avec une déviation angulaire inférieure de $5 \cdot 10^{-4}$ rad.

Excitation électrodynamique de la cellule

A la périphérie de la cellule, trois solénoïdes d'axe vertical sont fixés sur la plaque en plexiglas. Le choix de cette géométrie permet de libérer l'espace central dévolu à l'instrumentation optique. Chacun de ces solénoïdes est placé dans un champ magnétique radial engendré à l'aide d'un anneau aimanté en NdFeB à champ vertical monté dans un ensemble en fer doux permettant d'obtenir un champ magnétique approximativement toroïdal. Chaque solénoïde peut osciller dans l'entrefer situé dans la zone supérieure formée par les lignes de champ ou leur géométrie est radiale. Chacun de ces systèmes d'excitation, similaire à celui d'un haut-parleur, possède une taille d'entrefer importante de 2 mm afin de s'affranchir de tout frottement lors de la mise en mouvement simultané de l'ensemble des trois solénoïdes.

Trois amplificateurs indépendants sont utilisés pour alimenter les solénoïdes. Chaque amplificateur convertit le même signal d'excitation sinusoïdal, délivré par un générateur basse fréquence Tektronix AFG 310, en un courant électrique avec un gain ajustable permettant de corriger les défauts d'axisymétrie de l'ensemble des trois systèmes d'excitation. Une fois le gain de chaque système réglé, l'amplitude de vibration de la cellule est directement contrôlée par l'amplitude du signal d'excitation.

Dans la mesure où l'amplitude des oscillations reste suffisamment faible, on peut supposer que les solénoïdes restent plongés dans un champ magnétique constant au cours de leur déplacement, dans ce cas le système est soumis à une force de Laplace verticale proportionnelle à l'intensité I du champ électrique dans les solénoïdes qui elle-même proportionnelle à la tension U du signal d'excitation.

Pour l'ensemble des expériences, la fréquence d'agitation est comprise dans une gamme de 5 à 150 Hz et l'amplitude des oscillations peut varier de 0,2 à 200 μm . Pour une tension typique de 100 mV, l'amplitude caractéristique des oscillations est de l'ordre de 1 μm .

Caractérisation par accélérométrie

L'accélérométrie permet une détermination directe de l'amplitude de déplacement d'une surface solide soumise à un mouvement sinusoïdal unidirectionnel. Afin de caractériser le spectre en déplacement de la cellule et de différents points de la plaque, des mesures ont été réalisées à l'aide d'un capteur ICP à électronique intégrée. Le balayage fréquentiel et l'acquisition du signal sont pilotés automatiquement par un programme Labview.

Pour les faibles amplitudes d'oscillation considérées, l'ensemble cellule plus

plaque de plexiglas supporté par les huit ressorts, peut être considéré comme un oscillateur amorti linéaire, de masse M_c , de raideur K_r et d'amortissement C_a . En supposant cet oscillateur soumis à une force de Laplace d'amplitude $k_e U$ indépendante de la fréquence, on peut écrire le rapport de l'amplitude des oscillations de la cellule ζ_c sur l'amplitude de la tension d'excitation U sous la forme :

$$\frac{\zeta_c}{U} = a_0 \left(\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right)^2 + 4 \left(a_r \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} . \quad (4.1)$$

où la pulsation propre ω_o , l'amortissement réduit a_r et a_0 sont définis par :

$$\omega_o = \sqrt{\frac{K_r}{M_c}} , \quad a_r = \frac{C_a \omega_o}{2K_r} \quad \text{et} \quad a_0 = \frac{k_e}{M_c \omega_o^2} ,$$

et évalués à partir des valeurs d'amplitude de la cellule autour du premier mode propre d'oscillation représenté sur la figure 4.4. L'amortissement du système étant faible, il est nécessaire, lors des mesures, d'ajuster l'amplitude du signal en fonction de la fréquence d'agitation de façon à conserver une sensibilité suffisante aux fréquences élevées et à éviter la création d'ondes de Faraday à faible fréquence.

La superposition des courbes sur la figure 4.5 révèle la dépendance linéaire de l'amplitude d'oscillation en fonction de la tension d'excitation quelle que soit la fréquence. Le second et le troisième mode de résonance du système sont respectivement sollicités autour de 20 et 70 Hz. L'amplitude de résonance de ces deux modes est cependant négligeable devant celle du premier mode.

Déformation de la plaque de plexiglas

Afin de compléter la caractérisation du système d'agitation, et d'identifier les meilleurs conditions expérimentales nous avons souhaité estimer la déformation de la plaque en plexiglas en différents points. Cette plaque, qui se comporte comme une membrane semi-rigide, subit un déplacement vertical uniforme auquel se superpose une dépendance radiale et azimutale variable en fonction de la fréquence de sollicitation.

La figure 4.6 représente les points de mesure réalisés en plaçant successivement l'accéléromètre en différents points d'un rayon de la plaque. Cette figure révèle la présence d'un mode radial vers 20 Hz pour lequel l'amplitude est maximale au centre et elle met en évidence un second mode radial, excité vers 70 Hz, qui possède un noeud situé à une distance d'environ 10 cm du centre. La figure 4.7 représente la dépendance azimutale sur un quart de tour, mesurée à la périphérie de la plaque. On note une forte non-axisymétrie aux basses fréquences qui s'atténue

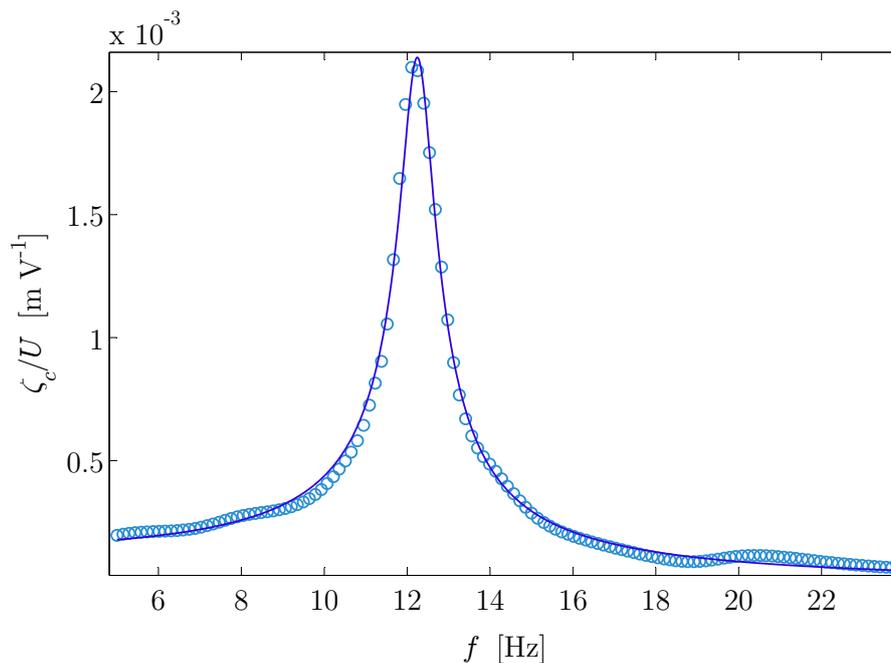


FIG. 4.4 – Rapport de l'amplitude de déplacement de la cellule sur la tension d'excitation en fonction de la fréquence autour de la fréquence de résonance du premier mode. Les cercles représentent des mesures d'accélérométrie, la courbe continue correspond à un modèle d'oscillateur amorti linéaire : $a_r = 3,5 \cdot 10^{-2}$, $f_o = 12,3$ Hz et $a_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ m V $^{-1}$.

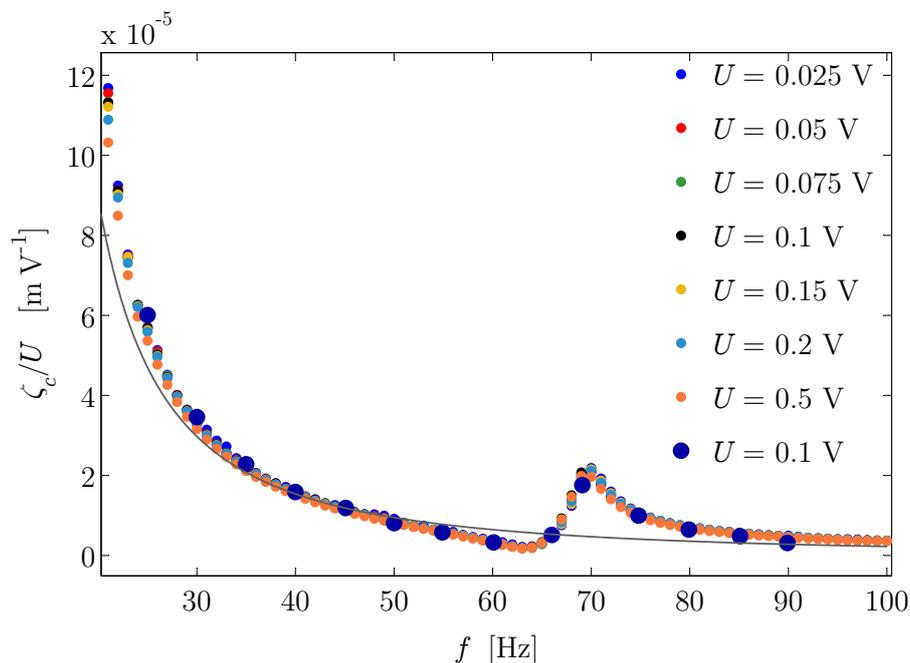


FIG. 4.5 – Rapport de l'amplitude de déplacement de la cellule sur la tension d'excitation mesuré sur la gamme de fréquence d'intérêt. La ligne continue représente le modèle théorique avec les paramètres identifiés sur la figure 4.4. Les petits points représentent des mesures d'accélérométrie pour différentes tensions d'excitation, les gros points, des mesures réalisées par interférométrie.

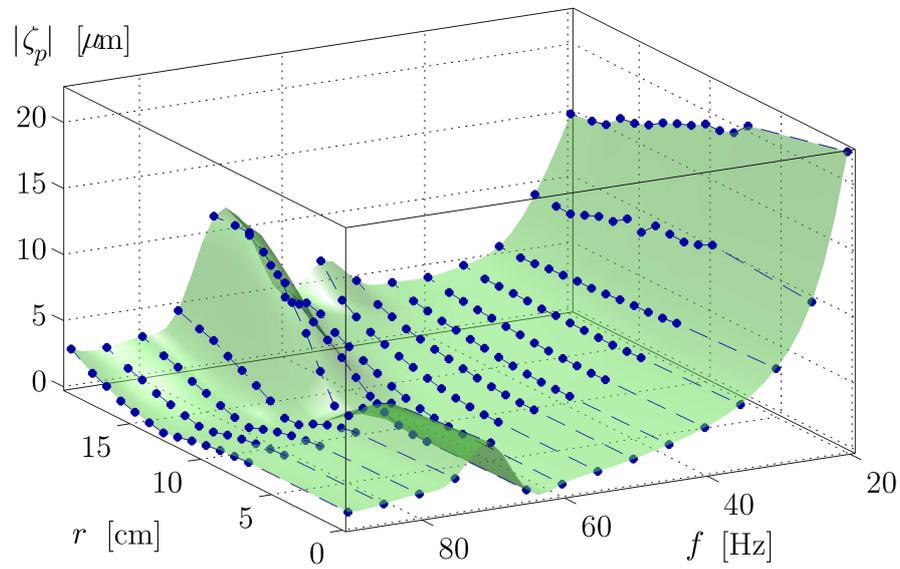


FIG. 4.6 – Amplitude d’oscillation de la plaque en plexiglas en fonction de la fréquence et d’un rayon pour une tension de sollicitation de 0.2 V. Les points de mesure sont représentés en bleu, la surface verte est une interpolation tracée pour faciliter la lecture.

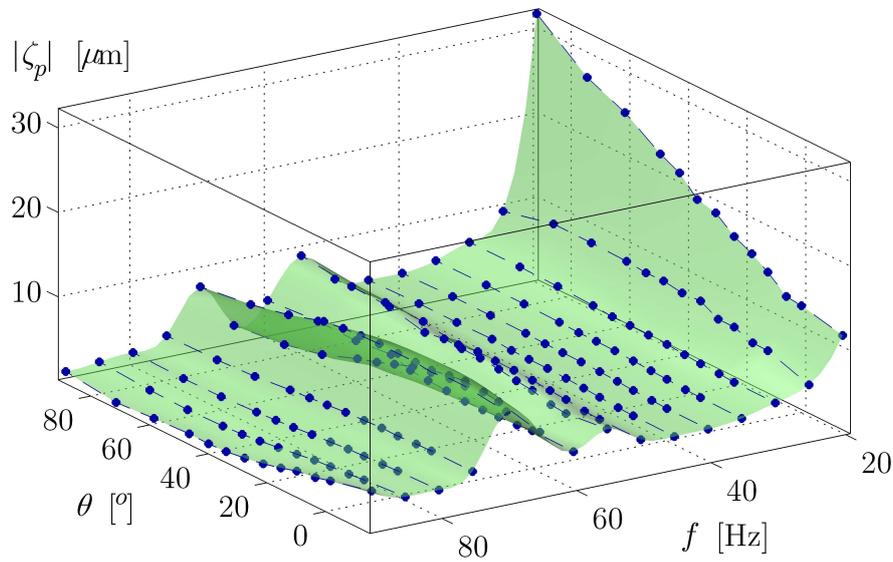


FIG. 4.7 – Amplitude d’oscillation de la plaque en plexiglas au niveau de sa périphérie, en fonction de la fréquence et de l’angle azimutal pour une tension de sollicitation de 0.2 V. Les points de mesure sont représentés en bleu, la surface verte est une interpolation tracée pour faciliter la lecture.

progressivement lorsque la fréquence augmente. Le rebond visible autour de 70 Hz est lié à la transition entre deux modes azimuthaux : aux basses fréquences on observe une croissance de l'amplitude en fonction de l'angle alors qu'au delà de 70 Hz on observe au contraire une décroissance en fonction de l'angle. Ce rebond, visible sur la figure 4.6 au niveau des rayons les plus grands, disparaît rapidement lorsque le rayon diminue, ce qui suggère une forte atténuation de la dépendance azimuthale lorsque l'on se rapproche du centre. Cette hypothèse est cohérente avec la présence de la monture et de la cellule plus rigides, qui occupent un rayon d'environ 7 cm à partir du centre.

4.1.2 Mesure de pente par réfractométrie

La technique réfractométrique utilisée permet la mesure de la pente de l'interface en fonction du rayon par déplacement successif du miroir mobile renvoyant le rayon incident à l'interface, à l'aide de l'unité de translation motorisée. Ce procédé permet à la fois de caractériser la forme du ménisque en conditions statiques et la géométrie du réseau d'ondes en conditions dynamiques.

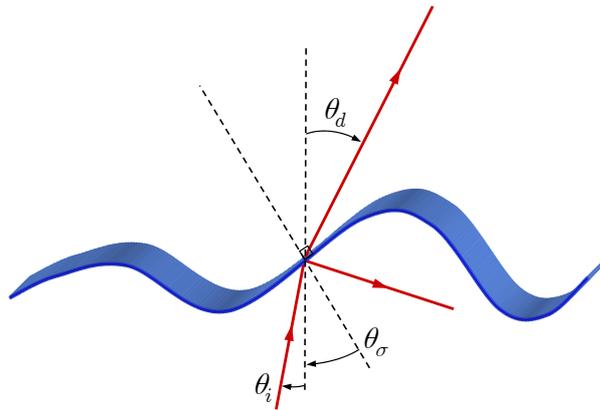


FIG. 4.8 – Représentation des composantes transmise et réfléchi à l'interface d'un rayon incident quasi-vertical.

Conformément à la loi de Snell-Descartes, la partie transmise à l'interface d'un rayon laser incident d'angle θ_i par rapport à la verticale, est déviée d'un angle θ_d qui dépend à la fois du saut d'indice optique à la traversée de l'interface et de l'inclinaison θ_σ de cette dernière :

$$n_e \sin(\theta_\sigma + \theta_i) = \sin(\theta_\sigma + \theta_d) \quad .$$

où $n_e = 1.33$ est l'indice optique de l'eau ; Compte-tenu des précautions expéri-

mentale adoptées pour aligner verticalement le laser, on peut supposer $\theta_i \ll 1$. La pente de l'interface s'écrit alors :

$$\tan \theta_\sigma = \frac{\sin \theta_d - n_e \sin \theta_i}{n_e \cos \theta_i - \cos \theta_d} \simeq \frac{\sin \theta_d - \theta_o}{n_e - \cos \theta_d} + \mathcal{O}(\theta_i^2) , \quad (4.2)$$

où $\theta_o = n_e \theta_i$ représente la déviation du rayon transmis lorsque l'interface est horizontale.

Le principe de la méthode réfractométrique consiste à déterminer θ_d en mesurant la déviation horizontale du rayon réfracté à une distance donnée au-dessus de l'interface.

Le capteur de position

La déviation horizontale est déterminée à l'aide d'un capteur de position (*Position Sensitive Detector*, PSD, modèle C3683-01 de chez Hamamatsu) délivrant un signal d'amplitude proportionnelle à la position du spot lumineux, qui marque l'impact du laser, sur une surface photo-sensible de 32 mm par 2,5 mm.

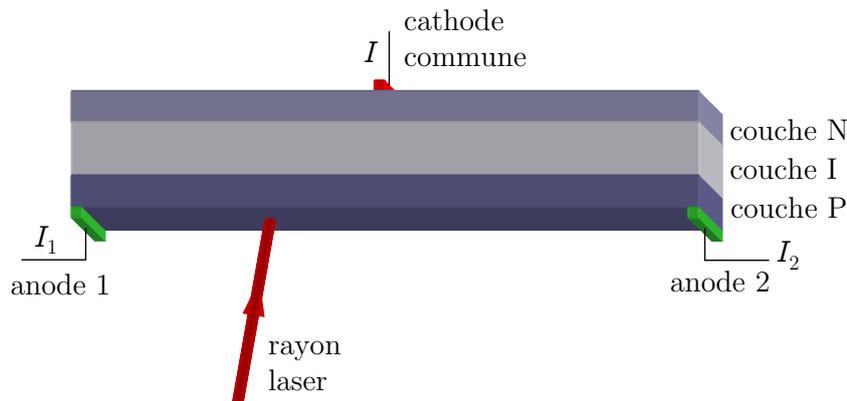


FIG. 4.9 – Structure du PSD monodimensionnel fondé sur une photodiode PIN, d'après Cheron *et al.* (1999).

La couche sensible de la photodiode constituant le PSD comporte une électrode à chacune de ces extrémités, qui collecte le courant électrique engendré par l'absorption de photons à l'endroit du spot lumineux. La résistivité de la couche sensible étant homogène, le photo-courant total I se divise en deux courants I_1 et I_2 qui traversent respectivement des résistances R_1 et R_2 proportionnelles aux distances séparant les électrodes collectrices :

$$I_1 = I \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad \text{et} \quad I_2 = I \frac{R_1}{R_1 + R_2} ,$$

avec :

$$R_1 = R \left(1 + \frac{x}{L} \right) \quad \text{et} \quad R_2 = R \left(1 - \frac{x}{L} \right) ,$$

où R représente la résistance totale entre les deux électrodes et x la position du barycentre du spot lumineux par rapport au milieu de la photodiode de longueur $2L$. Cette position qui vaut donc (Cheron *et al.*, 1999) :

$$x = L \frac{I_2 - I_1}{I} ,$$

est indépendante de la puissance du faisceau lumineux dès lors que toute saturation est évitée.

Le PSD délivre une tension U_{PSD} proportionnelle à x , avec un gain $k_{PSD} = 1,70 \text{ mm V}^{-1}$. Remarquons que la présence d'une lumière de fond homogène agit comme un rayon lumineux qui serait centré sur l'origine, ce qui se traduit par une diminution du gain effectif. Afin d'éliminer ce problème, il est essentiel de réduire au maximum l'intensité de fond par rapport à l'intensité du rayon laser. En particulier la lumière du jour est susceptible d'induire un biais non négligeable lors de la mesure de très faibles angles. *A contrario*, pour une intensité laser importante, le spot visible sur la couche sensible, qui s'apparente à une source diffuse agit comme une lumière de fond et modifie aussi légèrement le gain. L'intensité lumineuse est donc fixée à une valeur adéquate à l'aide d'une lame atténuatrice placée en sortie du laser de façon à travailler dans la zone où le gain reste effectif reste approximativement constant.

Lentilles de focalisation

Dans la configuration que nous avons décrite, utilisée telle quelle par Saylor *et al.* (2000), le signal délivré par le PSD ne dépend pas seulement de la déviation angulaire du rayon transmis mais aussi de la position du rayon incident à l'interface ainsi que de l'élévation verticale de cette dernière dans une moindre mesure. Si la position du rayon incident est connue il est bien sûr possible de la soustraire au déplacement mesuré de façon à obtenir la déviation angulaire. Pour caractériser la pente de l'interface en tout point d'un diamètre, il est alors nécessaire de posséder un PSD de longueur au moins supérieure au diamètre de la cellule. Cet inconvénient non résolu par Saylor *et al.* (2000) a conduit ces auteurs à n'effectuer des mesures que sur une partie réduite de l'interface à l'écart du centre. De plus, la précision et la sensibilité sur la pente sont dépendantes de la précision sur la position du rayon incident.

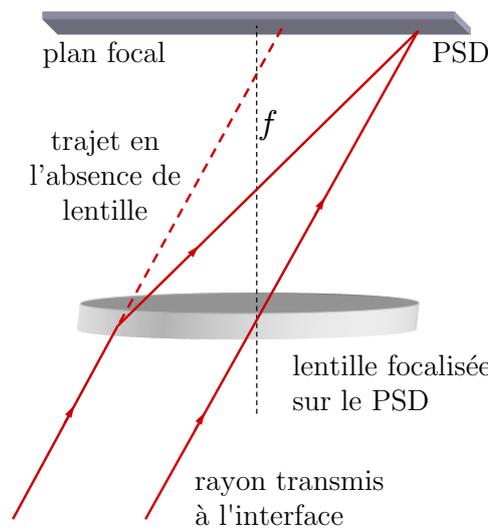


FIG. 4.10 – Schéma illustrant le rôle de la lentille focalisée sur le PSD. Deux rayons de même inclinaison convergent au même point du PSD quelle que soit leur position. Le rayon de droite, qui passe par le centre optique de la lentille n'est pas dévié.

Afin de s'affranchir de ces deux inconvénients, une lentille L_{PSD} , focalisée sur le PSD, est montée à environ 70 mm au dessus de l'interface. Ainsi, la position du barycentre du spot lumineux sur le PSD ne dépend que de l'angle du rayon transmis à l'interface et non de sa position radiale ou verticale (voir figure 4.10). Afin d'atteindre un niveau de précision suffisant sur la mesure de la déviation angulaire, tout en limitant l'encombrement, nous avons choisi une distance focale de 300 mm.

Pour de faibles pentes, le spot lumineux est donc toujours ramené dans la même zone de mesure ce qui permet d'utiliser un PSD de dimension réduite. On a besoin en revanche d'une lentille qui couvre l'intégralité de l'interface.

De façon à optimiser le positionnement de cette lentille, regardons, comme l'illustre la figure 4.11, l'impact d'une erreur de positionnement angulaire et de positionnement vertical sur la mesure de déviation. Considérons que la lentille supposée focalisée sur le PSD se trouve en réalité à une distance $f + \delta f$ (suivant l'axe de la lentille) du PSD et forme un angle α (idéalement nul) par rapport au plan du PSD. Soit un rayon qui forme un angle β par rapport à l'axe de la lentille et qui la traverse à une distance r_l du centre optique. La déviation horizontale d_l du laser sur le PSD qui correspond à la distance entre le point d'intersection de

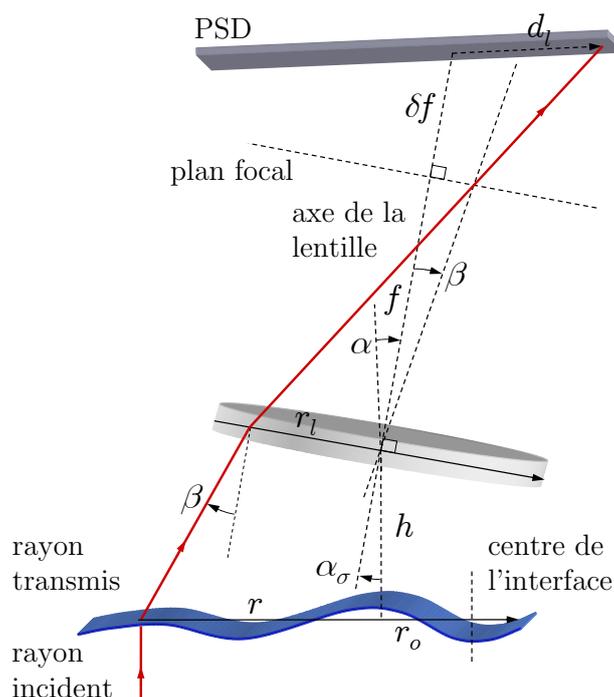


FIG. 4.11 – Schéma illustrant une erreur de positionnement de la lentille de focalisation sur le PSD (sur le schéma, r_l , β et α sont négatifs, d_l est positif).

l'axe de la lentille avec le PSD et le spot formé sur le PSD vaut alors :

$$d_l = \left(r_l - \frac{f + \delta f}{\cos \alpha} \left(\tan \beta + \frac{r_l}{f} \right) \right) \frac{\cos \left(\arctan \left(\frac{r_l}{f} + \tan \beta \right) \right)}{\cos \left(\alpha + \arctan \left(\frac{r_l}{f} + \tan \beta \right) \right)} .$$

Pour $\alpha \ll 1$ et $\beta \ll 1$, on obtient :

$$d_l = -(f + \delta f) \beta - \frac{\delta f}{f} r_l + \mathcal{O}(\alpha^2) + \mathcal{O}(\beta^2) .$$

Soient r , la distance du rayon incident par rapport au centre de l'interface, r_o , la distance entre le centre de la lentille et le centre de l'interface et h la distance entre l'interface et la lentille ; on peut écrire :

$$r_l = (r - r_o - h \tan(\beta + \alpha_\sigma)) \frac{\cos \alpha_\sigma}{\cos \beta} .$$

où α_σ est l'inclinaison de la lentille par rapport à l'horizontale, ce qui implique

pour $\alpha_\sigma \ll 1$ et $\beta \ll 1$:

$$r_l = r - r_o - h(\alpha_\sigma + \beta) + \mathcal{O}(\alpha_\sigma^2) + \mathcal{O}(\beta^2) .$$

Lorsque le rayon incident passe par le centre de l'interface au repos, qui est horizontal, la déviation sur le PSD est :

$$d_o \simeq -(f + \delta f)\beta_o + \frac{\delta f}{f}((\beta_o + \alpha_\sigma)h + r_o) .$$

Pour $\beta \ll 1$ c'est-à-dire $\theta_d \ll 1$, la déviation relative lorsque le rayon incident est à une distance r du centre dépend donc de la différence $\beta - \beta_o = \theta_d - \theta_o$:

$$d_r = d_l - d_o \simeq \left(f + \delta f \left(1 - \frac{h}{f} \right) \right) (\theta_o - \theta_d) + \frac{\delta f}{f} r . \quad (4.3)$$

On remarque l'absence de termes à l'ordre $\mathcal{O}(\alpha)$ et $\mathcal{O}(\alpha_\sigma)$. Les positions angulaires, du PSD et de la lentille de focalisation peuvent donc présenter une certaine incertitude sans pour autant fausser la mesure de d_r . Dans notre cas, le rapport h/p , de l'ordre de 0,23, peut être négligé. par conséquent le coefficient de proportionnalité entre le déplacement horizontal d_r et la déviation angulaire $(\theta_o - \theta_d)$ est égale en première approximation à la distance effective entre la lentille et le capteur. En revanche, pour s'affranchir de toute sensibilité à la position radiale, il est nécessaire de faire tendre le rapport $\delta f/f$ vers zéro. Nous avons donc monté la lentille sur une unité de translation, afin de pouvoir ajuster finement sa position verticale¹.

Afin d'améliorer la résolution spatiale des mesures, une seconde lentille L_σ de focale 75 mm, focalisée sur l'interface, est placée entre le miroir à 45° et la cellule. Cette lentille, fixée sur l'unité de translation motorisée, de sorte que sa position soit solidaire de celle du miroir est ajustée pour que le rayon incident initialement vertical, passe exactement par son centre optique et ne soit pas dévié. Le rayon lumineux, supposé colimaté en arrivant sur cette lentille, converge à l'interface où le spot est de taille inférieure à 100 μm puis diverge ensuite. La lentille de focalisation L_{PSD} a alors pour second rôle de limiter cette divergence de façon à conserver un spot laser de dimension modérée sur le PSD. Cette dimension n'a cependant pas d'influence directe sur les mesures, qui ne sont sensibles qu'au barycentre du spot.

¹Pour cela, on lance à l'aide du programme Labview un balayage oscillatoire et on ajuste, en l'absence de la cellule, la position de la lentille pour que le signal du PSD soit d'amplitude minimale

Mesures en statique et en dynamique

Nous avons vu au paragraphe 2.1 que l'amplitude des ondes de ménisque dépend directement de la courbure du ménisque au repos. De façon à corréler la forme du ménisque à l'amplitude des ondes, il est intéressant de caractériser à la fois la géométrie de l'interface au repos et la géométrie de l'interface perturbée. Nous avons donc effectué des mesures de réfractométrie en statique et en dynamique. La pente de l'interface est calculée en supposant $\delta f/f = 0$. Si la pente de l'interface est faible, (4.2) devient :

$$\tan \theta_\sigma \simeq \frac{d_r}{f(ne - 1)} .$$

Si la pente est importante, ce qui est potentiellement le cas dans la couche limite capillaire, on peut négliger θ_o devant θ_d et :

$$\tan \theta_\sigma \simeq \frac{\sin \left(\arctan \frac{d_r}{f} \right)}{n_e - \cos \left(\arctan \frac{d_r}{f} \right)} .$$

Comme le montre la figure 4.12, le fond de la cellule, malgré sa qualité d'usinage, présente des défauts de planéité suffisants pour dévier le rayon incident et perturber nos mesures statiques lorsque l'on cherche à caractériser un ménisque peu marqué. Dans une moindre mesure, la lentille L_{PSD} est aussi responsable d'aberrations géométriques. Pour supprimer ces déviations parasites, nous utilisons comme référence la courbe mesurée avec une interface d'eau rigoureusement plane. Cette courbe nous permet de connaître la dépendance radiale de l'angle θ_o de référence. Remarquons que les aberrations sont fortement atténuées lorsque la cellule est remplie d'eau, puisque le saut d'indice optique entre le verre constituant le fond de la cellule et l'eau est environ cinq fois plus faible qu'entre le verre et l'air.

En conditions dynamiques, les mesures visent à déterminer, pour chaque position radiale, l'amplitude d'oscillation de la pente de l'interface autour de sa valeur à l'équilibre. Par conséquent, ces mesures ne nécessitent pas de référence absolue comme c'est le cas en statique. Les déviations provoquées à la traversée du fond de la cellule et de la lentille L_{PSD} ne portent donc pas à conséquences. Par ailleurs, les mesures de réfractométrie en dynamique servent avant tout à déterminer la dépendance radiale de la pente afin d'identifier le nombre d'onde complexe k , indépendant de l'amplitude micrométrique des ondes conforme à notre approche linéaire. Dès lors que les pentes considérées sont suffisamment faibles, la connais-

sance du gain du PSD et du coefficient de proportionnalité entre d_r et θ_d n'est donc pas nécessaire pour cette identification. Par conséquent, tant que l'on ne cherche pas à déterminer l'amplitude des ondes à partir de mesures réfractométriques, la lentille L_{PSD} peut être positionnée approximativement.

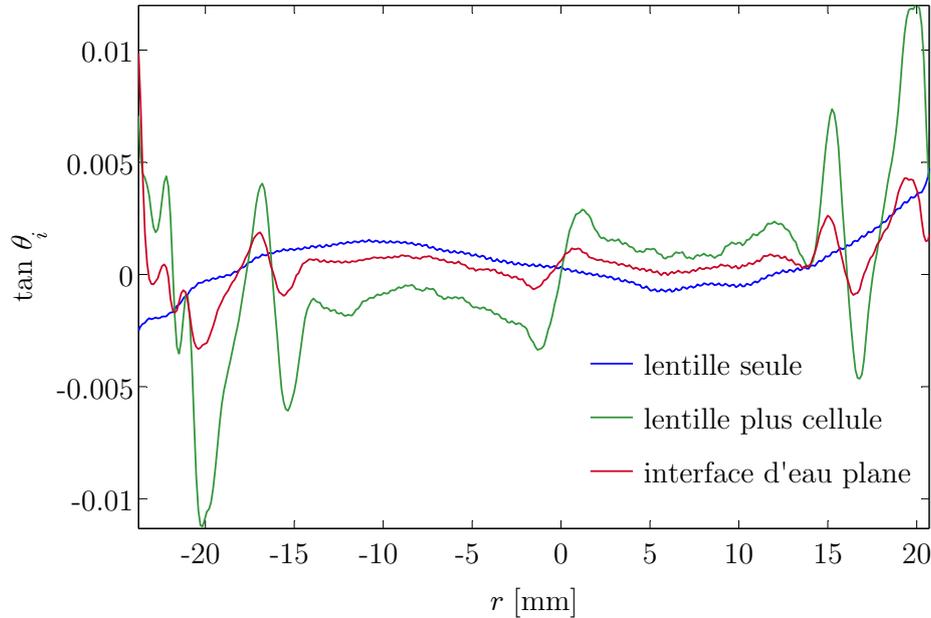


FIG. 4.12 – Aberrations géométriques provoquées par le fond de la cellule et la lentille L_{PSD} . La courbe obtenue pour une interface d'eau plane sert de référence pour nos mesures.

La réfractométrie permet d'accéder en dynamique à des pentes variant de 10^{-4} à 10^{-1} et en statique après correction, à des pentes variant de 10^{-3} à 10^{-1} . Afin de vérifier l'axisymétrie des déformations, en statique comme en dynamique, nous effectuons systématiquement nos mesures sur un diamètre complet de l'interface.

4.1.3 Mesure de déplacement par interférométrie

La technique interférométrique permet de mesurer le spectre d'amplitude des ondes au centre de l'interface et de révéler la dépendance de ce spectre à la composition chimique de l'interface. Alors que la réfractométrie nécessite de balayer l'ensemble d'un rayon de l'interface pour pouvoir caractériser la géométrie des ondes et en déduire leur amplitude par identification, l'interférométrie permet d'accéder instantanément à cette grandeur.

Le principe de la technique interférométrique consiste à déterminer le déphasage entre le rayon laser réfléchi à l'interface fluide et le rayon réfléchi sur le fond

de la cellule. Ce déphasage, qui dépend directement de l'épaisseur d'eau traversée et donc de l'amplitude des ondes capillaires, est déterminé en mesurant en temps réel, l'intensité lumineuse obtenue par superposition des deux rayons réfléchis.

Interférence de deux ondes monochromatiques planes

Le laser utilisé pour nos mesures, qui possède un polariseur interne (rapport 1 :2000), est considéré comme une source cohérente d'onde électromagnétique plane, dont le champ électrique s'écrit en notation complexe, dans son plan d'oscillation :

$$E_l = A_l e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_l} (ct - nx)} ,$$

où λ_l , c , n et x représentent respectivement, la longueur d'onde du laser, la vitesse de propagation de l'onde dans le vide, l'indice optique du milieu traversé et la distance curviligne parcourue suivant la direction de propagation du rayon lumineux. L'intensité lumineuse définie comme la moyenne temporelle de la puissance surfacique qui traverse une section perpendiculaire à la direction de propagation du rayon laser, s'écrit (Born & Wolf, 1999, p. 287) :

$$I_l = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_l}{\mu_l}} \overline{E_l^2} = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_l}{\mu_l}} E_l E_l^* .$$

où ε_l , μ_l et $\overline{E_l^2}$ représentent la permittivité diélectrique, la permittivité magnétique et la moyenne temporelle du carré de E_l , égale, en notation complexe, au produit de E_l par son conjugué E_l^* .

Soit E_σ le champ électrique de l'onde lumineuse réfléchie à l'interface fluide eau-air et E_c le champ électrique de l'onde lumineuse composée des rayons réfléchis aux interfaces air-verre puis verre-eau formées par le fond de la cellule remplie d'eau. Ces deux champs électriques présentent un déphasage constant ϑ_o lié à la traversée de l'épaisseur de verre du fond de la cellule et de la hauteur de fluide au repos ainsi qu'un déphasage variable $n_e \delta x$ lié au déplacement de l'interface fluide en présence d'onde de ménisque. D'après (2.31) évaluée au centre de l'interface, on a :

$$\delta x = -2\zeta_o \sin(\omega t) . \quad (4.4)$$

Ainsi, au cours du déplacement de l'interface les champs E_c et E_σ se trouvent successivement en phase puis en opposition de phase ce qui donne lieu à la formation d'un signal d'interférence d'intensité lumineuse I_s , constitué d'une succession de

bouffées Doppler dont le nombre de franges est fonction de l'amplitude de déplacement de l'interface fluide. Compte tenu de (4.4), l'intensité I_s s'écrit (Davoust *et al.*, 2000) :

$$\begin{aligned} I_s &= \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_l}{\mu_l}} (|E_c|^2 + |E_\sigma|^2 + E_c E_\sigma^* + E_c^* E_\sigma) \\ &= \frac{c}{4\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon_l}{\mu_l}} \left(A_c^2 + A_\sigma^2 + 2A_c A_\sigma \cos \left(\vartheta_o - 4\pi \frac{n_e}{\lambda} \zeta_o \sin(\omega t) \right) \right) . \end{aligned} \quad (4.5)$$

On peut donc identifier ζ_o , à partir de la dépendance temporelle de I_s . Du fait de la faible différence d'indice optique entre les différents matériaux en présence, le rapport de l'intensité du rayon réfléchi sur l'intensité du rayon incident est inférieur à 5% pour toutes les interfaces d'intérêt (Born & Wolf, 1999, p. 44). Il est donc nécessaire d'utiliser un capteur de haute sensibilité pour mesurer I_s .

Photodiode à Avalanche

Le module utilisé pour la mesure de I_s comprend une photodiode à avalanche (APD) de 3 mm de diamètre, qui permet une mesure rapide (fréquence de coupure de 100 kHz) et de haute sensibilité grâce à son mécanisme interne d'amplification (C5460-01 de chez Hamamatsu). A la différence d'une photodiode PIN (figure 4.9) soumise à une faible polarisation inverse de la couche de déplétion I, une photodiode APD possède une polarisation inverse supérieure à un seuil de réaction en chaîne conduisant à l'amplification du courant produit optiquement. Chaque photon détecté produit ainsi un grand nombre de charges. Grâce à ce mécanisme, un gain élevé peut être atteint, ce qui permet une sensibilité largement supérieure à celle d'une photodiode PIN. Le gain dépend à la fois du champ électrique appliqué à la couche de déplétion et de la température ambiante. Une compensation en température est donc nécessaire pour garantir un gain uniforme dans le temps.

Pour notre application, cependant, seule la dépendance temporelle de I_s est essentielle pour la détermination de ζ_o . Par conséquent, les lentes variations de gain n'ont pas d'influence significative sur la détermination de cette grandeur.

Montage optique

Séparation du rayon incident et des rayons réfléchis

Les deux rayons contribuant au signal optique Doppler délivré par l'APD suivent initialement le chemin optique du rayon incident. Afin de pouvoir les envoyer vers le module APD de mesure, un cube séparateur est monté en amont du miroir mobile. Ce cube, constitué de deux prismes collés, est placé de façon à diviser

tout rayon qui le traverse en un rayon non dévié et un rayon renvoyé à 90° sur la droite par rapport au sens initial de propagation.

Correction des déviations optiques

Durant son déplacement vertical, le centre de l'interface reste théoriquement horizontal puisqu'il s'agit du ventre purement stationnaire du réseau d'onde. Cependant, il peut être sporadiquement affecté par de très faibles fluctuations angulaires parasites, dues essentiellement à des artefacts vibratoires ou aérodynamiques (courants d'air). La lentille L_σ , présentée comme une lentille de focalisation du rayon incident à l'interface, permet aussi de compenser ces fluctuations angulaires du rayon réfléchi. A la sortie de la lentille L_σ , le rayon réfléchi redevient ainsi parallèle au rayon incident. Une seconde lentille L_{APD} montée entre le cube séparateur et le module APD permet de focaliser sur la photodiode, les rayons constituant le signal optique Doppler.

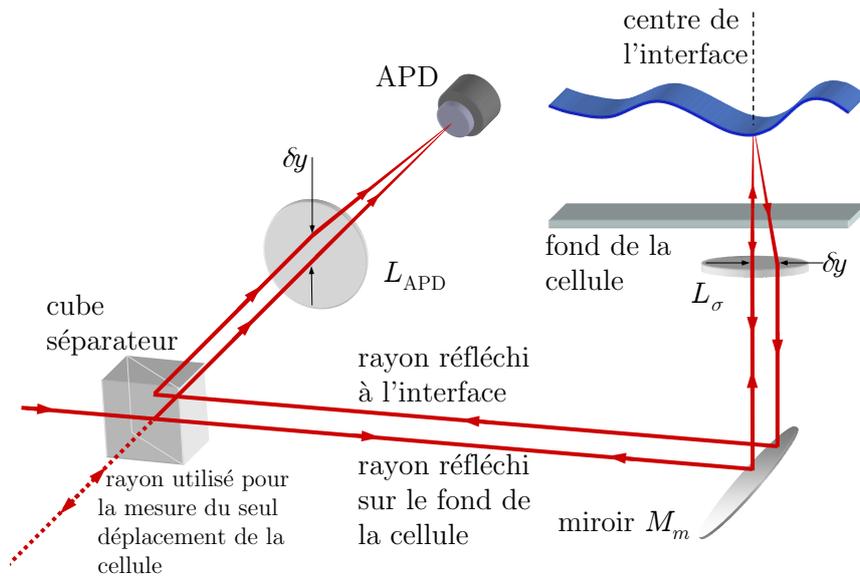


FIG. 4.13 – Déviation du rayon réfléchi à l'interface par rapport au rayon incident, corrigée par les lentilles L_σ et L_{APD} . Entre ces deux lentilles, le rayon de référence réfléchi sur le fond de la cellule et le rayon réfléchi à l'interface sont parallèles et séparés d'une distance δy fonction de la pente θ_σ de l'interface et de la focale f_σ de L_σ .

La présence de ces deux lentilles permet de limiter toute variation parasite du chemin optique associée au rayon réfléchi par l'interface aux seules zones situées de part et d'autre des lentilles, à savoir entre l'interface fluide et L_σ , et entre L_{APD} et la cellule APD. Dans la première zone, l'écart à la distance prévue s'écrit :

$$\Delta x_\sigma = \frac{f_\sigma}{\cos(2\theta_\sigma)} - f_\sigma \simeq 2\theta_\sigma^2 f_\sigma \quad ,$$

et peut être minimisée en réduisant la distance focale f_σ de la lentille L_σ . Dans la seconde zone, l'écart à la distance prévue dépend des distances focales des deux lentilles :

$$\Delta x_{\text{APD}} = \sqrt{f_{\text{APD}}^2 + f_\sigma^2 \tan^2(2\theta_\sigma)} - f_{\text{APD}} = 2\theta_\sigma^2 \frac{f_\sigma^2}{f_{\text{APD}}} ,$$

et peut être réduite en augmentant la distance focale f_{APD} de L_{APD} ou en diminuant f_σ , ce qui est compatible avec la première condition. Sachant que plus les distances focales sont importantes, plus il est difficile de focaliser précisément les lentilles, nous préférons jouer principalement sur L_σ , dont la distance focale f_σ a été choisie pour que la lentille soit placée au plus proche du fond de la cellule. Le positionnement relatif du module APD par rapport à L_{APD} est réalisé à l'aide d'une unité de translation tridimensionnelle sur laquelle est fixée le module.

Suppression des réflexions parasites

Afin d'éliminer les réflexions parasites du rayon incident sur les faces extérieures du cube séparateur et sur les faces de la lentille L_σ , ces deux éléments sont légèrement tournés lors de la phase de réglage pour que les différentes faces susceptibles de réfléchir le rayon incident vers l'APD ne soient pas exactement perpendiculaires à sa trajectoire. Un système de polariseurs et de lames quart d'onde avait été initialement développé pour éliminer ce problème de réflexions parasites, cependant il compliquait abusivement la phase de réglage et ne permettait pas d'atteindre une qualité de mesure supérieure à celle du dispositif finalement retenu.

Mesures des déplacements de la cellule

De façon à profiter pleinement du montage interférométrique, nous ajoutons à l'occasion un miroir fixe en vis à vis du module APD par rapport au cube séparateur, que l'on utilise uniquement lorsque l'on souhaite mesurer l'amplitude des déplacements de la cellule. En déplaçant le miroir mobile jusqu'au bord de la cellule, le rayon incident se réfléchit uniquement sur des interfaces air-verre. Le rayon réfléchi sur le miroir fixe sert alors de rayon de référence et permet par mesure du déphasage avec les rayons réfléchis sur les faces solides de la cellule de déterminer l'amplitude de déplacement de cette dernière.

La figure 4.5 présente des résultats obtenus par cette méthode en suivant la démarche d'identification de l'amplitude proposée au paragraphe 4.2.3. Le très bon accord entre mesures interférométriques et mesures accélérométriques conforte la validité des mesures effectuées avec chacune de ces techniques.

Gamme de mesure

La gamme d'amplitude mesurable s'étend de $0,3 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$. Dans notre configuration, le nombre de franges présentes dans une bouffée Doppler est approximativement quatre fois supérieur au rapport de l'amplitude du déplacement sur la longueur d'onde du laser. Pour une amplitude inférieure à $0,3 \mu\text{m}$, les franges disparaissent, et le signal n'est plus utilisable. A l'inverse, pour de grande amplitude on obtient un nombre de franges si grand qu'il n'est plus compatible avec la méthode d'identification utilisée, destinée aux faibles déplacements interfaciaux. Afin d'améliorer la qualité des mesures, un filtre analogique Kronheit est utilisé pour supprimer le bruit haute fréquence (supérieur à 15 kHz) et éliminer les oscillations basse fréquence (inférieure à 20 Hz).

Dans le cadre des mesures de déplacement de la cellule, il est impératif d'éviter toute vibration du miroir fixe qui sert de référence. Ce problème disparaît lors des mesures de l'amplitude de l'interface fluide, puisque dans ce cas c'est la cellule elle-même qui est utilisée comme référence, on évite ainsi toute sensibilité aux vibrations éventuelles des éléments du banc optique.

4.1.4 Optimisation du montage optique

Les trois lentilles L_σ , L_{PSD} et L_{APD} constituent les éléments clés du montage optique. Leur choix et leur positionnement sont corrélés et interviennent directement sur les performances du dispositif expérimental. Pour favoriser la sensibilité de la mesure de pente la distance focale f_{PSD} doit être importante, mais pour obtenir une bonne convergence du rayon sur le PSD, elle doit au contraire garder une valeur limitée qui dépend du choix de f_σ . Pour limiter la divergence du rayon transmis vers le PSD, f_σ ne doit pas être trop faible, mais pour obtenir une bonne convergence à l'interface et avoir une bonne correction des déviations parasites du rayon réfléchi, f_σ ne doit pas être trop importante non plus. Enfin, pour obtenir une bonne correction des déviations angulaires du rayon réfléchi, f_{APD} doit être d'autant plus grande que f_σ est importante, mais pour une bonne convergence sur l'APD f_{APD} , doit rester limitée. Le choix de ces trois lentilles ($f_\sigma = 75 \text{ mm}$, $f_{\text{PSD}} = 300 \text{ mm}$ et $f_{\text{APD}} = 250 \text{ mm}$) résulte donc d'un compromis nécessaire pour obtenir à la fois une bonne précision de mesure et une bonne résolution spatiale.

4.1.5 Automatisation

Un programme Labview a été développé afin de piloter l'ensemble des appareils du dispositif expérimental. Il est ainsi possible de contrôler automatiquement

le déplacement du miroir mobile et les acquisitions du signal de réfractométrie, de positionner précisément le miroir mobile au centre de l'interface pour les acquisitions interférométriques et de piloter simultanément le générateur basse fréquence, permettant d'engendrer l'excitation électrodynamique.

4.2 Identification des paramètres d'intérêt

A l'issue des mesures de réfractométrie et d'interférométrie, un traitement des données est nécessaire pour identifier les paramètres géométriques et rhéologiques de l'interface. L'ensemble du traitement est réalisé à l'aide de programmes spécifiques développés sous environnement Matlab.

Quel que soit le paramètre α à mesurer par identification, le processus adopté consiste à déterminer la valeur de α qui permet de minimiser l'erreur Δy entre des points de mesures y_m et un modèle théorique $y_t(\alpha)$. L'erreur est calculée avec les valeurs absolues des écarts $|y_m - y_t|$ plutôt qu'avec les écarts au carré $(y_m - y_t)^2$. De cette façon, lors de la recherche du minimum de l'erreur, on évite d'accroître le poids des points éloignés du modèle théorique comme c'est le cas avec un calcul de l'erreur fondé sur les distances au carré (technique des moindres carrés).

Pour déterminer ce minimum, nous utilisons un algorithme fondé sur une méthode de dichotomie. Bien que de convergence lente, cette méthode est retenue pour sa robustesse quelle que soit l'évolution de l'erreur autour du minimum.

L'incertitude $\Delta\alpha/\alpha$, sur le paramètre identifié, est calculée en utilisant la moyenne du module de la dérivée de la fonction par rapport au paramètre considéré sur l'intervalle de mesure (Walter & Pronzato, 1994) :

$$\Delta\alpha = \Delta y \left(\frac{\left| \frac{\partial y}{\partial \alpha} \right|}{\left| \frac{\partial y}{\partial \alpha} \right|} \right)^{-1} .$$

Cette expression estime l'erreur $\Delta\alpha$ qui conduit à une variation des points théoriques semblable à l'erreur Δy observée entre les points expérimentaux et les points théoriques.

Préalablement à l'étape d'identification, il est nécessaire de choisir un modèle paramétrique pertinent pour modéliser le phénomène d'intérêt. Un encadrement de chacun des paramètres à identifier, doit par ailleurs être estimé afin d'obtenir des valeurs initiales pour l'algorithme de minimisation. Le paragraphe suivant rappelle les lois théoriques utilisées et précise la procédure retenue pour déterminer les valeurs initiales.

4.2.1 Ménisque statique

Géométrie d'un ménisque dans un récipient cylindrique

L'interface au repos respecte la relation (A.6) qui prend la forme d'une équation différentielle ordinaire (EDO), en l'absence de champ de vitesse :

$$\sigma \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{d\zeta}{dr} \left(1 + \left(\frac{d\zeta}{dr} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right] = p_{s_{\oplus}} - p_{s_{\ominus}} = \rho g \zeta + \delta p . \quad (4.6)$$

où ζ et δp représentent respectivement la côte de la surface libre par rapport à son centre ($\zeta = 0$) et le saut de pression au centre de l'interface. On adjoint à (4.6) les conditions aux limites suivantes écrites au centre :

$$\left. \frac{d\zeta}{dr} \right|_0 = 0 , \quad (4.7)$$

$$\zeta(0) = 0 . \quad (4.8)$$

La relation (4.6) écrite sous forme adimensionnelle :

$$\frac{1}{\dot{r}} \frac{d}{d\dot{r}} \left[\dot{r} \frac{d\dot{\zeta}}{d\dot{r}} \left(1 + \left(\frac{d\dot{\zeta}}{d\dot{r}} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right] - Bo \dot{\zeta} - N_{p\sigma} = 0 . \quad (4.9)$$

met en évidence le nombre de Bond introduit au chapitre 2 :

$$Bo = \frac{\rho g r_o^2}{\sigma} ,$$

caractéristique du rapport entre forces gravitaires et capillaires, ainsi que le nombre $N_{p\sigma}$:

$$N_{p\sigma} = \frac{r_o \delta p}{\sigma} ,$$

caractéristique du rapport entre les forces capillaires et le saut de pression au centre de l'interface. La longueur caractéristique utilisée étant le rayon r_o de la cellule. Pour un grand nombre de Bond, Concus (1968) propose une solution composite globale de (4.9), calculée à partir d'une solution pour la zone centrale de l'interface où la pente reste négligeable ($\partial\dot{\zeta}/\partial\dot{r} \ll 1$) raccordée à une solution pour la couche limite capillaire où la pente de l'interface change rapidement. Pour cela, Concus (1968) met en oeuvre un développement asymptotique fondé sur le

paramètre $\epsilon_m = Bo^{-\frac{1}{2}}$. Dans la région centrale, où $\partial\dot{\zeta}/\partial\dot{r} \ll 1$, (4.9) devient :

$$\frac{1}{\dot{r}} \frac{d}{d\dot{r}} \left[\dot{r} \frac{d\dot{\zeta}}{d\dot{r}} \right] - Bo\dot{\zeta} - N_{p\sigma} = 0 ,$$

qui admet pour solution exacte, compte tenu des conditions limites (4.7) et (4.8) :

$$\dot{\zeta} = \frac{N_{p\sigma}}{Bo} \left(I_0 \left(Bo^{\frac{1}{2}} \dot{r} \right) - 1 \right) . \quad (4.10)$$

La condition de raccordement entre (4.10) et la solution dans la couche limite, impose la condition suivante entre le saut de pression $N_{p\sigma}$ et l'angle de contact relatif ϖ_c formé entre l'horizontale et l'interface :

$$\begin{aligned} N_{p\sigma} = & 4\sqrt{2\pi} \tan \frac{\varpi_c}{4} \epsilon_m^{-\frac{3}{2}} e^{-\epsilon_m^{-1} - 2(1 - \cos \frac{\varpi_c}{2})} \\ & \left(1 + \epsilon_m \left(\frac{35}{24} - \cos \frac{\varpi_c}{2} - \frac{2}{3} \sin^2 \frac{\varpi_c}{2} - \frac{1}{6} \left(1 + \cos \frac{\varpi_c}{2} \right)^{-1} \right) + \mathcal{O}(\epsilon_m^2) \right) . \end{aligned} \quad (4.11)$$

La différence de hauteur entre le centre et la ligne de contact s'écrit, en fonction de ϖ_c :

$$\begin{aligned} \dot{h}_c = & 4\epsilon_m \tan \frac{\varpi_c}{4} e^{-2(1 - \cos \frac{\varpi_c}{2})} \\ & \left(1 + \epsilon_m \left(\frac{19}{12} - \cos \frac{\varpi_c}{2} - \frac{2}{3} \sin^2 \frac{\varpi_c}{2} - \frac{1}{6} \left(1 + \cos \frac{\varpi_c}{2} \right)^{-1} \right) + \mathcal{O}(\epsilon_m^2) \right) . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Identification de l'angle de contact

Les mesures de pente effectuées en régime statique couvrent complètement la zone centrale de l'interface mais ne s'étendent que partiellement à la couche limite capillaire. D'une part l'extension limitée du photo détecteur ne permet pas d'accéder aux angles importants pouvant être rencontrés dans la couche limite, et d'autre part l'identification des paramètres Bo et $N_{p\sigma}$ qui caractérisent le ménisque est plus aisée à réaliser dans la zone centrale à l'aide de (4.10) que dans la couche limite capillaire (solution analytique plus facilement exploitable). Bien que la pente soit faible dans la zone centrale, la sensibilité du dispositif expérimental permet de la mesurer avec précision (voir figure 5.5).

Les paramètres Bo et $N_{p\sigma}$ sont ainsi identifiés à partir des mesures expérimen-

tales en utilisant l'expression théorique de la pente calculée à partir de (4.10) :

$$\frac{d\zeta}{dr} = -r_o N_{p\sigma} Bo^{-\frac{1}{2}} I_1 \left(Bo^{\frac{1}{2}} r \right) .$$

Si une mesure de tension de surface est effectuée préalablement à l'identification, le paramètre Bo est alors connu et seul $N_{p\sigma}$ est identifié. Dans le cas contraire, on suppose la tension de surface comprise entre 10 mN m^{-1} et 73 mN m^{-1} , ce qui nous permet d'introduire des valeurs initiales cohérentes de Bo . Pour obtenir des valeurs initiales de $N_{p\sigma}$ nous encadrons l'angle de contact. *A priori*, l'angle de contact relatif ϖ_c est inférieur à $\pi/2$ et supérieur à la valeur maximale ϖ_m obtenue sur l'intervalle de mesure. En utilisant (4.11), on obtient en première approximation :

$$4\sqrt{2\pi} \tan \frac{\varpi_m}{4} \epsilon_m^{-\frac{3}{2}} e^{\epsilon_m^{-1} - 2(\cos \frac{\varpi_m}{2})} < N_{p\sigma} < 4\sqrt{2\pi} \tan \frac{\pi}{8} \epsilon_m^{-\frac{3}{2}} e^{\epsilon_m^{-1} - \sqrt{2}} .$$

où ϵ_m est remplacé par les valeurs de $Bo^{-\frac{1}{2}}$, utilisées comme valeurs initiales. On a vu que les ondes de ménisques sont engendrées dans la couche limite capillaire, où la courbure de l'interface au Une fois $N_{p\sigma}$ identifié, cet angle est déterminé de façon à satisfaire la condition (4.11).

4.2.2 Régime dynamique

On considère maintenant l'interface déformée par le réseau d'ondes capillaires. La détermination des paramètres rhéologiques est réalisée à l'aide de la relation de dispersion qui fait intervenir le nombre d'onde κ et le coefficient d'atténuation β . Ces paramètres sont identifiés à partir de mesures réfractométriques qui permettent une reconnaissance précise de la géométrie de l'interface perturbée par le réseau d'onde.

Géométrie du réseau d'onde

L'expression (2.31) de la déformée de l'interface fait intervenir trois paramètres indépendants : l'amplitude au centre ζ_o , le nombre d'onde κ et le coefficient d'atténuation β , qu'il est possible d'identifier conjointement à partir des mesures de réfractométrie. La pente de l'interface s'écrit d'après (2.31) :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial r} = -i \zeta_o k J_1(kr) e^{i\omega t} .$$

Les mesures de réfractométrie nous permettent d'accéder à la fois au module du signal de pente et à son déphasage relatif $\vartheta_{\zeta U}$ par rapport au signal d'excitation. La figure 4.14, montre l'évolution du module de la pente (en rouge) et du déphasage (en vert) en fonction du rayon. Le signal d'excitation et le signal délivré par le PSD sont représentés au centre en fonction du temps pour chaque position radial du mesure.

Une première identification de l'ensemble des paramètres ζ_o , κ et β est réalisée à partir du module de la pente qui s'écrit :

$$\left| \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right| = |\zeta_o k J_1(kr)| \quad , \quad (4.13)$$

En utilisant la définition de la fonction de Bessel J_0 (Abramowitz & Stegun, 1964) :

$$J_0((\kappa + i\beta)r) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos(\kappa r \sin \alpha) \cosh(\beta r \sin \alpha) - i \sin(\kappa r \sin \alpha) \sinh(\beta r \sin \alpha) d\alpha \quad ,$$

et en supposant $\beta r \ll 1$, le module au carré de la pente peut être approché par (Picard & Davoust, 2005) :

$$\left| \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right|^2 \simeq \zeta_o^2 \kappa^2 (J_1^2(\kappa r) + \beta^2 r^2 J_0^2(\kappa r)) \quad . \quad (4.14)$$

En considérant que les positions radiales des minimums locaux de l'enveloppe multipliées par κ sont égales aux racines de J_1 , nous pouvons dans un premier temps déterminer une valeur approchée de κ qui permet d'aboutir à l'ajustement optimal entre les minima expérimentaux et les racines de J_1 par une méthode des moindres carrés. Une fois κ évalué, les grandeurs ζ_o et β sont calculées en utilisant à nouveau une minimisation aux moindres carrés pour ajuster les points expérimentaux à ceux obtenus avec la relation théorique approchée (4.14). Une fois ce premier triplet de solution κ , β , et ζ_o obtenu, on utilise la technique itérative présentée au début de ce paragraphe pour minimiser l'écart entre les points expérimentaux et les points calculés à partir de l'expression non approchée (4.13). A l'issue de cette étape d'identification, l'incertitude moyenne entre les points expérimentaux et les points théoriques est de l'ordre de 7%. L'incertitude sur les paramètres ζ_o et κ est respectivement de l'ordre de 3% et 0,5%. Le nombre d'onde est donc très précisément identifié, en revanche l'incertitude sur β est généralement supérieure à 20% et augmente rapidement lorsque β devient inférieure à 15 m^{-1} .

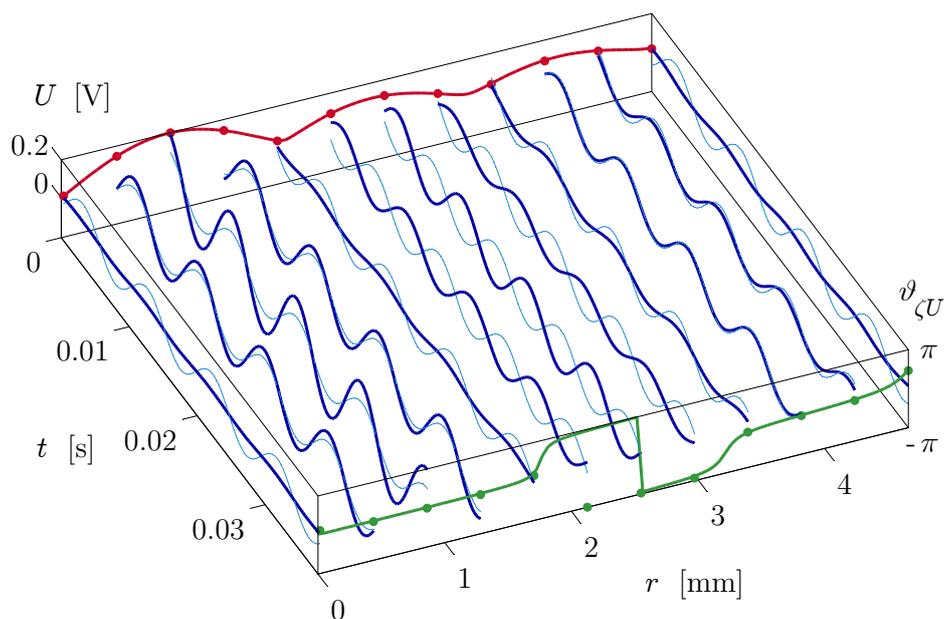


FIG. 4.14 – Exemple de signaux de réfractométrie obtenus à 105 Hz pour une sous-phase enrichie en molécules hybridées $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ et une interface couverte d'une monocouche de DOGS à la concentration $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$ (réactifs présentés page 181). Au centre sont représentés pour chaque position radiale le signal délivré par le PSD (en traits épais) et le signal d'excitation (en traits fins). De part et d'autre, les points représentent l'amplitude de la pente (en rouge) et le déphasage entre le signal délivré par le PSD et le signal d'excitation (en vert); les lignes sont obtenues à partir de l'expression théorique (2.31).

En effet, pour de faibles valeurs de β , le module de la pente dépend principalement de κ et ζ . Le coefficient β est alors soumis à une forte incertitude. En revanche, l'amplitude de la partie imaginaire est approximativement proportionnelle à β et s'avère donc particulièrement sensible à toute variation de ce paramètre. Afin d'améliorer sa détermination nous proposons donc de l'identifier à partir de la partie imaginaire de la pente calculée à l'aide du déphasage par rapport au signal d'excitation :

$$\begin{aligned} & \left| \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right| \sin \left(\vartheta_{\zeta U}(r) - \vartheta_{\zeta U}(0) + 2 \arctan \frac{\beta}{\kappa} \right) \\ & = -\zeta_o \operatorname{Im}((\kappa + i\beta) J_1((\kappa + i\beta)r)) \quad , \end{aligned} \quad (4.15)$$

où le terme $2 \arctan(\beta/\kappa)$ est la valeur de l'argument de la pente au centre de l'interface. Nous utilisons les valeurs de ζ_o et κ identifiées sur le module de la pente. Les valeurs initiales pour β correspondent aux limites de la barre d'erreur obtenue lors de la première identification. Pour les faibles valeurs de β cette seconde

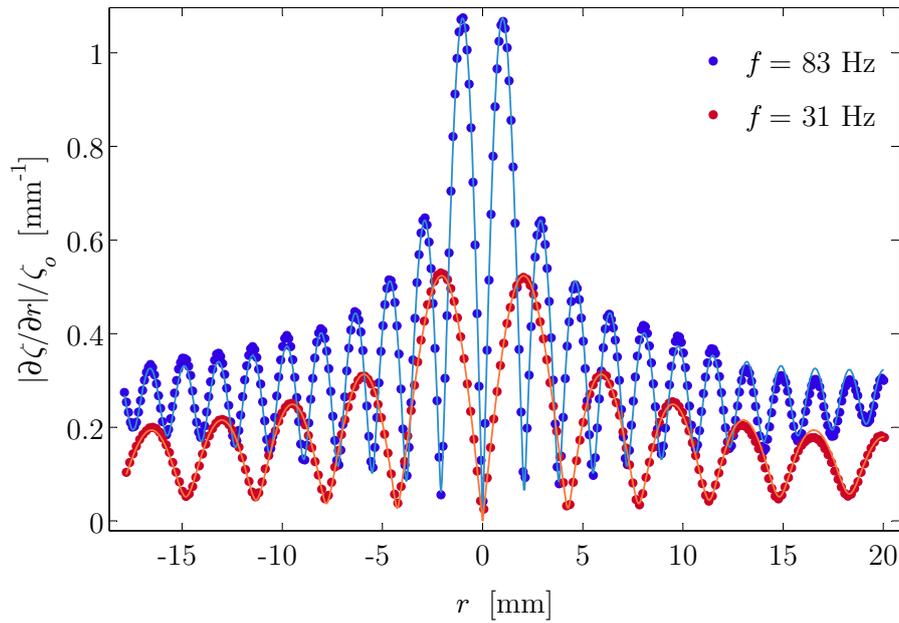


FIG. 4.15 – Module de la pente divisé par l'amplitude au centre ζ_o pour une sous-phase enrichie en molécules hybridées (dT)₂₂-(dA)₂₂ et une interface couverte d'une monocouche de DOGS à la concentration 1,38 molécule nm⁻². Les points représentent les mesures de réfractométrie, les lignes la relation (4.13) après identification.

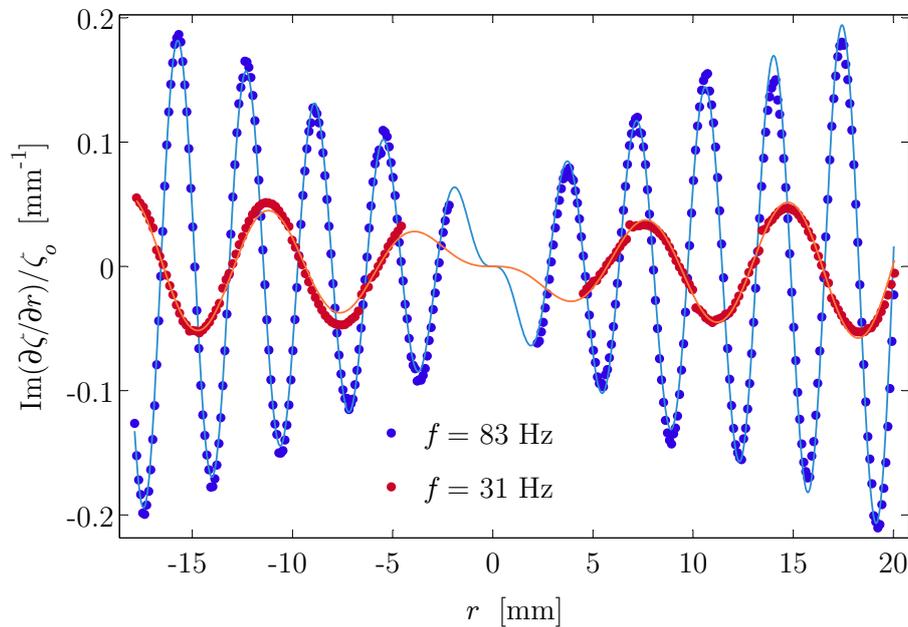


FIG. 4.16 – Partie imaginaire de la pente divisée par l'amplitude au centre ζ_o pour une sous-phase enrichie en molécules hybridées (dT)₂₂-(dA)₂₂ et une interface couverte d'une monocouche de DOGS à la concentration 1,38 molécule nm⁻². Les points représentent les mesures de réfractométrie, les lignes la relation (4.15) après identification.

identification nous permet de diviser par 2 son incertitude. Cependant du fait de la précision limitée de la mesure du déphasage, l'incertitude demeure importante pour les valeurs de β inférieures à 10 m^{-1} . En dessous de 5 m^{-1} , l'incertitude est de l'ordre de 100%, en revanche au-dessus de 20 m^{-1} , l'incertitude devient inférieure à 15%.

Il est intéressant de remarquer que la détermination des paramètres κ et β est indépendante de l'amplitude du signal et donc du gain du PSD. Si l'on ne s'intéresse qu'à ces deux paramètres, on peut donc s'affranchir de la calibration du PSD, susceptible de varier en fonction de l'intensité du fond lumineux ou de la température.

4.2.3 Amplitude au centre

L'interférométrie permet la détermination de l'amplitude des ondes à partir d'une mesure rapide au centre de l'interface. L'identification précise de l'amplitude est effectuée en plusieurs étapes.

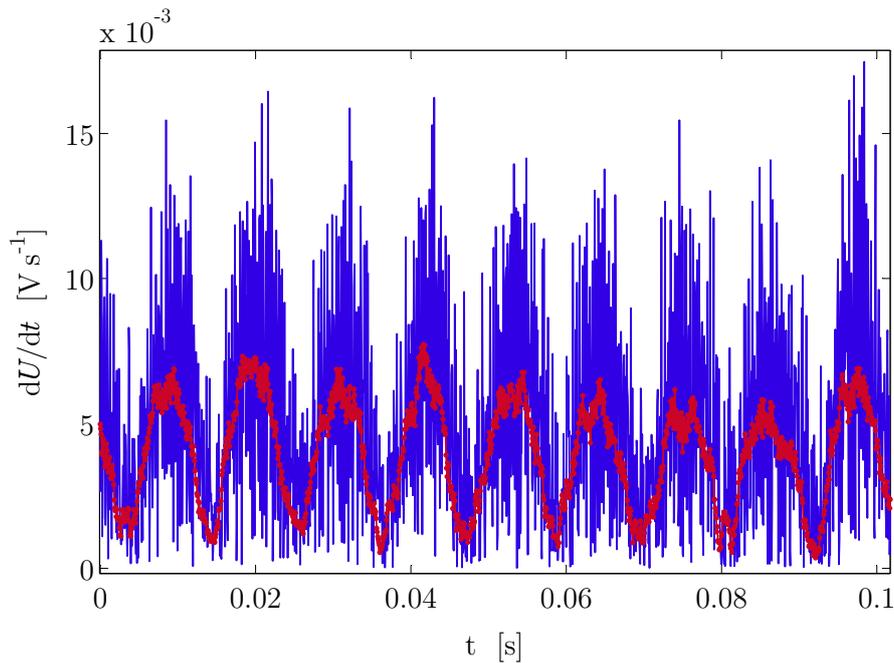


FIG. 4.17 – Valeur absolue de la dérivée temporelle d'un signal typique délivré par l'APD (en bleu). La courbe rouge correspond à la valeur absolue de la dérivée filtrée, de fréquence double de la fréquence d'agitation.

Dans un premier temps le signal interférométrique est utilisé pour déterminer la fréquence d'agitation. Cette première étape permet de vérifier que la fréquence

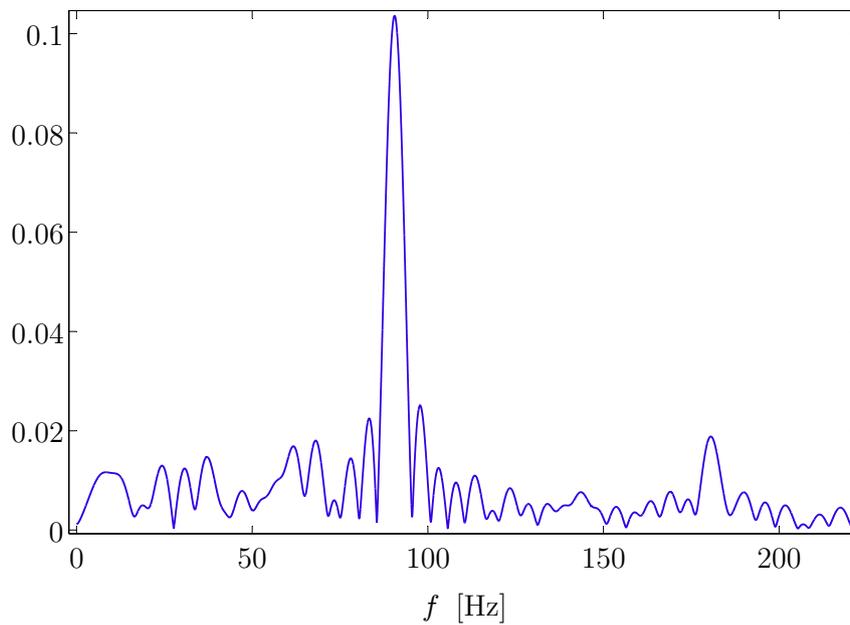


FIG. 4.18 – Transformée de Fourier de la valeur absolue de la dérivée filtrée, le pic révèle la fréquence double de la fréquence d'agitation d'agitation de 45,3 Hz.

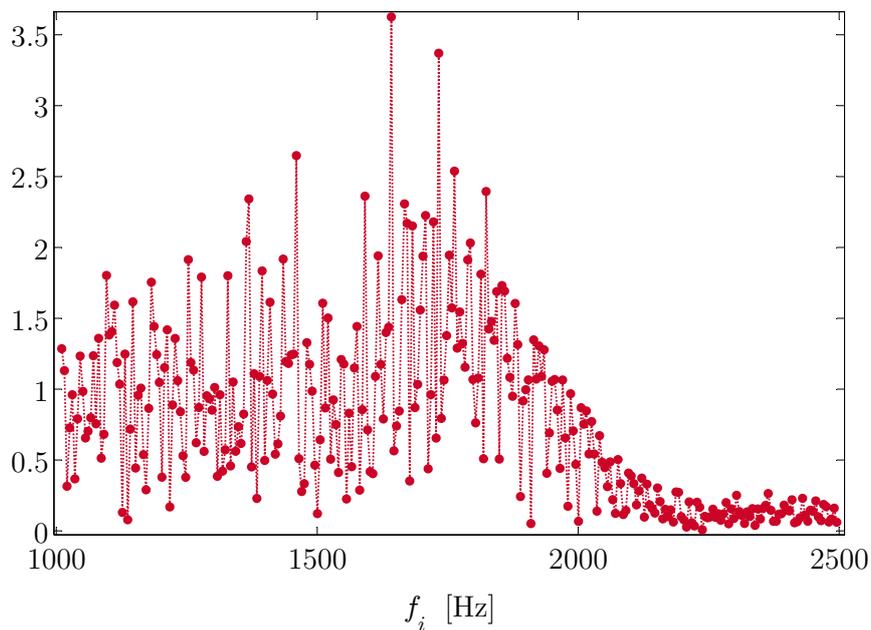


FIG. 4.19 – Transformée de Fourier du signal brut délivré par l'APD. La fréquence d'agitation est de 45,3 Hz. L'amplitude moyenne des oscillations de 1,53 μm , ce qui correspond d'après (4.16) à une fréquence maximale des franges d'interférence de 1,4 kHz. La transformée directe présentée sur la figure indique une fréquence maximale de l'ordre de 1,8 kHz.

des ondes est bien égale à la fréquence d'agitation. Elle permet par ailleurs d'éliminer les signaux trop bruités qui ne permettraient pas une détermination correcte de l'amplitude. La fréquence instantanée du signal interférométrique est proportionnelle à la vitesse de l'interface et subit donc une modulation sinusoïdale. L'amplitude du signal en revanche est uniforme. La fréquence d'agitation est déterminée par transformée de Fourier rapide de la dérivée temporelle du signal d'interférométrie. La dérivée temporelle, représentée sur la figure 4.17, fait en effet apparaître un facteur qui module l'amplitude du signal à la fréquence d'agitation d'après (4.5). De cette façon, comme l'illustre la figure 4.18, on fait nettement émerger cette fréquence initialement noyée parmi les autres fréquences du signal original.

Pour obtenir une bonne détermination de l'amplitude le signal est acquis sur une dizaine de périodes d'oscillations. La dépendance temporelle du signal interférométrique ne dépend que de la fréquence d'agitation que nous venons de calculer et de l'amplitude des ondes. Plutôt que de pratiquer une transformée de Fourier glissante coûteuse en temps, nous préférons identifier directement ce paramètre à partir des mesures en utilisant l'expression théorique (4.5). Pour obtenir un intervalle de départ, nécessaire au processus d'identification, on procède d'abord à une transformée de Fourier globale du signal (voir figure 4.19). Le spectre ainsi obtenu révèle la fréquence maximale qui est proportionnelle à ζ_o :

$$f_{max} = 2\omega \frac{\zeta_o}{\lambda} . \quad (4.16)$$

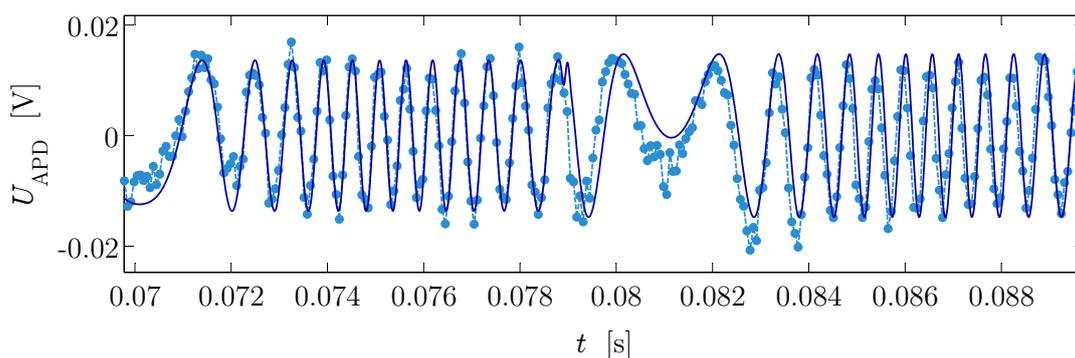


FIG. 4.20 – Aperçu du signal délivré par l'APD (points) et du modèle théorique après identification (ligne). La fréquence d'agitation est de 45,3 Hz, l'amplitude moyenne des oscillations de 1,53 μm .

A partir de cette première estimation, on procède ensuite à une identification

précise de l'amplitude (voir figure 4.20). L'identification est effectuée indépendamment sur chacune des dix périodes d'acquisition. A l'issue de cette procédure, on retient la valeur moyenne des dix amplitudes identifiées. L'incertitude, calculée en considérant la moyenne des écarts à la moyenne, est de l'ordre de 10%. Cette incertitude tient compte à la fois de la précision de l'identification et des fluctuations d'amplitude au cours du temps. La détermination de l'amplitude à partir des mesures réfractométriques, masque ces fluctuations qui sont complètement moyennées du fait de l'utilisation d'un très grand nombre de signaux pour aboutir au profil de pente. La figure 5.2 présentée au chapitre 5, met en évidence le très bon accord obtenu entre les deux méthodes de mesure quant à la détermination de l'amplitude.

4.3 Protocole expérimental

Afin de vérifier la faisabilité d'une détection micromécanique de biomolécules par l'intermédiaire du dispositif expérimental détaillé au paragraphe 4.1, nous avons choisi d'utiliser des molécules d'ADN, couramment employées comme molécules témoins dans le domaine des biopuces.

Le protocole de physico-chimie suivi pour capturer les brins d'ADN à l'interface fluide, par l'intermédiaire d'une monocouche lipidique, a été mis au point au Laboratoire de Génie enzymatique et biomoléculaire (LGEB) de Lyon, avec lequel nous avons collaboré dans le cadre d'un programme d'Actions Concertées Incitatives (ACI).

Avant de détailler la mise en oeuvre des différents réactifs utilisés pour nos mesures nous allons préciser la procédure retenue pour la réalisation des mesures réfractométriques et interférométriques.

4.3.1 Procédure de caractérisation de l'interface

Réfractométrie

Les mesures de réfractométrie sont réalisées autour des fréquences de résonance comprises entre 20 et 150 Hz. Les mesures de pentes sont réalisées sur un rayon de 20mm où l'interface, lorsque celle-ci est au repos présente une faible courbure. Le nombre de points de mesure sur un diamètre varie de 150 à 300 de façon à obtenir une bonne résolution spatiale pour les différentes fréquences d'agitation. Malgré les précautions prises pour isoler les différentes parties mobiles du reste du dispositif, la mise en mouvement du miroir mobile induit une légère perturbation parasite de l'interface. A la suite du déplacement du miroir, une période d'attente

avant l'acquisition doit donc être respectée pendant la dissipation visqueuse de la perturbation. La vitesse de déplacement du miroir mobile et le temps d'attente sont ajustés à l'aide du programme de contrôle de façon à optimiser la durée du balayage et la qualité des signaux acquis.

Pour les mesures en statique, le miroir est déplacé à une vitesse de l'ordre de $0,3 \text{ mm s}^{-1}$ et le temps d'attente est de l'ordre de la seconde. La géométrie de l'interface est ainsi caractérisée en une dizaine de minutes. En dynamique, l'interface est nettement moins sensible aux perturbations. Le miroir peut être déplacé à la vitesse maximale de $1,2 \text{ mm s}^{-1}$ avec des temps d'attente de l'ordre du dixième de seconde. La géométrie de l'interface peut alors être caractérisée en une minute environ.

Interferométrie

Les mesures d'interférométrie sont réalisées au niveau du ventre central de l'interface. Aucun déplacement n'est nécessaire ce qui permet un gain de temps considérable : chaque mesure ne dure que quelques dixièmes de seconde. Cette technique se révèle en revanche beaucoup plus sensible aux perturbations extérieures que la technique de réfractométrie.

Une variation lente et uniforme de la fréquence d'agitation est imposée afin d'obtenir un spectre d'amplitude. On choisit d'imposer une variation continue de la fréquence, plutôt qu'une évolution en marche d'escalier afin d'éviter des sauts de fréquence qui perturberaient le réseau d'onde.

En régime chimique établi, les mesures sont réalisées sur une gamme de fréquences comprises entre 20 et 80 Hz. Les mesures sont effectuées par tranche de 10 Hz, de façon à éliminer facilement lors du traitement les points erronés. Comme nous l'expliquons au paragraphe 4.2.3, la fréquence d'agitation est déterminée à partir du signal d'interférométrie ce qui permet de s'affranchir de l'acquisition supplémentaire du signal d'excitation. La durée de caractérisation de l'ensemble des fréquences est de l'ordre de six minutes.

La technique interférométrique est particulièrement intéressante pour l'étude du transitoire chimique postérieur au dépôt de lipide sur une solution d'ADN. Elle permet de révéler la cinétique de capture des molécules d'ADN à l'interface. Lors du transitoire chimique, le spectre en amplitude est étudié sur une fenêtre de fréquence peu étendue comprise arbitrairement entre 45 et 55 Hz soit de part et d'autre d'une fréquence propre pour l'eau pure. Cette fenêtre de fréquence est balayée en continu afin de suivre l'évolution temporelle du spectre pendant le vieillissement interfacial. On choisit une fenêtre de fréquence de taille limitée d'une part de façon à obtenir une bonne précision temporelle et d'autre part de

façon à éviter un saut de fréquence important lors de la transition entre deux balayages successifs.

4.3.2 Physico-chimie

Réactifs

Les différents réactifs biochimiques utilisés sont susceptibles de subir une dénaturation après préparation. La durée de vie de l'ensemble de ces produits, conservés au réfrigérateur à une température de 4° C, est de l'ordre de quelques mois seulement.

Phase aqueuse

Pour chacune de nos expériences, la sous-phase est constituée d'une solution aqueuse. Chaque solution est préparée à base d'eau ultra-pure de résistivité 18,2 MΩ cm. préparée à partir d'un dispositif Milli-QTM de chez Millipore.

Lipide de fixation

Spontanément, les molécules d'ADN ne sont pas amphiphiles. Le lipide utilisé pour les capturer à l'interface, c'est-à-dire fonctionnaliser l'interface eau-air, est le DioctadécylamidoGlycylSpermine (DOGS), synthétisé par Behr *et al.* (1989) et commercialisé par Promega sous le nom commercial Transfectam[®]. Sa structure est représentée sur la figure 4.21.

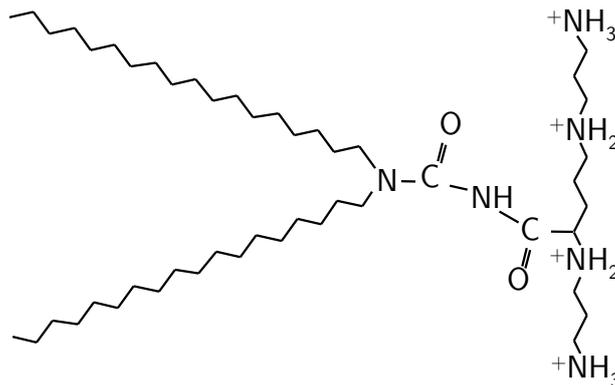


FIG. 4.21 – Structure du DioctaDécylamidoGlycylSpermine (DOGS) d'après Behr *et al.* (1989).

Habituellement utilisé comme agent de transfection cellulaire (Thierry *et al.*, 1995), ce lipide de synthèse appartient à la classe des alkyl amides cationiques amphiphiles. Il est constitué d'une partie hydrophobe comprenant deux chaînes

alkyles saturées en C_{18} et d'une tête polaire fonctionnalisée constituée d'un groupement spermine (N1-N4-(3-aminopropyl)-1,4-butanediamine) relié à la partie hydrophobe par un bras glycine. Cette tête polaire fonctionnalisée est capable de s'ancrer au niveau du sillon mineur de la molécule d'ADN (voir figure 4.23), grâce à des interactions électrostatiques, qui confèrent au DOGS une forte affinité pour les molécules doubles et simples brins ($Kd < 10^{-5}$ M). Ces interactions font intervenir les groupements phosphates de la molécule d'ADN, chargés négativement, et les groupements amines de la tête spermine chargés positivement.

Le DOGS que nous avons utilisé, est synthétisé par Biospra avec une pureté supérieure à 99%. Il se présente initialement sous forme déshydratée par unité de 1 mg. Pour nos expériences, du chloroforme pur à 99% ($CHCl_3$) provenant de chez Sigma, est utilisé comme solvant pour étaler les lipides à la surface de l'eau. Chaque unité de DOGS est solubilisée dans 1490 μ L afin d'obtenir une solution concentrée à 0,5 mM, stockée que l'on conserve dans une fiole de verre. Afin de limiter l'évaporation rapide du chloroforme, la fiole une fois fermée est rendue étanche en entourant son embouchure d'un ruban de téflon puis en la recouvrant de parafilm.

ADN et oligonucléotides

Les molécules d'ADN sont constituées d'une succession de nucléotides. Chaque nucléotide est composé de trois parties :

- un groupement phosphate,
- un sucre à cinq atomes de carbone, le désoxyribose,
- une base azotée variable en fonction du nucléotide (purine ou pyrimidine).

L'assemblage des nucléotides, qui s'effectue à l'aide de ces sucres, est orienté. Une molécule de phosphate relie le carbone 3 du premier sucre, au carbone 5 du sucre suivant. Cela détermine ainsi une chaîne orientée de nucléotides, ou l'on peut déterminer l'extrémité 3' du brin, et l'extrémité 5', à l'opposé. Puisque les phosphates et les sucres sont toujours les mêmes dans un acide nucléique donné, la nature du nucléotide est déterminée par la base azotée qu'il contient. La séquence d'un brin d'ADN peut donc se résumer à la succession des bases azotées présentes.

Au cours de nos expériences nous avons utilisé des molécules d'ADN de thymus de veau, de taille importante, et des oligonucléotides synthétisés par assemblage d'une succession arbitraire de bases.

ADN de thymus de veau

L'ADN de thymus de veau est fourni par Sigma sous forme cristallisée avec une pureté d'environ 98%. C'est une macromolécule de masse moléculaire² 10^6 estimée par électrophorèse, correspondant à une taille moyenne de $16 \cdot 10^3$ paires de bases par molécule. Ce produit est utilisé sans autre purification particulière (Thomas, 2005). La solution d'ADN est obtenue par solubilisation simple dans un volume d'eau ultra-pure, après deux heures d'attente sous agitation magnétique.

Oligonucléotides

Les oligonucléotides (ODN) sont fournis par Eurogentec. Ils sont purifiés après synthèse par chromatographie en phase liquide à haute performance (high performance liquid chromatography - HPLC).

Les oligonucléotides utilisés comprennent 22 bases et consistent en la répétition d'un seul type de base. Nous avons retenu les deux bases complémentaires qui présentent la plus grande affinité pour le DOGS à savoir l'adénine et la thymine (Thomas, 2005). Les ODN ainsi créés sont l'acide polydésoxythymidilique (dT)₂₂ et l'acide polydésoxyadénilique (dA)₂₂ qui s'écrivent respectivement :

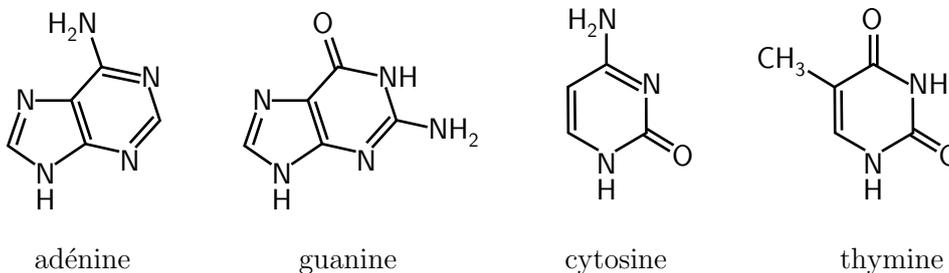


FIG. 4.22 – Structure des bases nucléiques A,T,C et G.

Comme l'illustre la figure 4.23, la reconnaissance intermoléculaire au cours du phénomène d'hybridation se fait par complémentarité de bases dans le sens 3' - 5' pour l'une des molécules et dans le sens 5' - 3' pour l'autre. La double hélice formée par enroulement des squelettes respectifs des deux brins d'ADN engendre une succession de spires. Ces spires ne sont pas équidistantes suivant l'axe hélicoïdal, car les interactions glycosidiques entre les paires de bases et leurs sucres respectifs ne sont pas exactement opposées. On distingue ainsi un sillon majeur entre deux spires éloignées et un sillon mineur entre deux spires rapprochées.

²La masse moléculaire est le rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes équivalente à 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

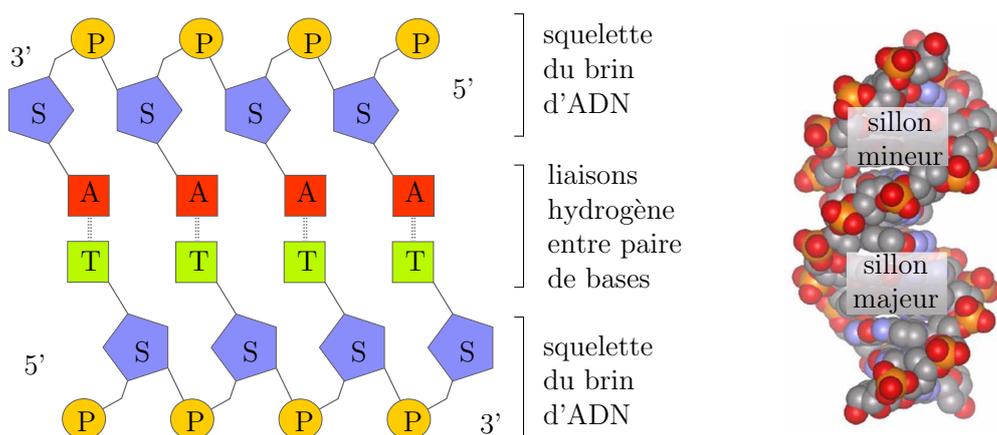


FIG. 4.23 – Sur la gauche, est schématisé horizontalement l'appariement de deux brins d'ADN complémentaires, $(dT)_4$ et $(dA)_4$, comprenant chacun quatre nucléotides. Le squelette de chaque brin est constitué d'un groupement phosphate P et d'un sucre S. Les bases, liées entre elles par liaisons hydrogène, se placent entre les deux squelettes. Sur la droite, est représentée verticalement la structure réelle en double hélice de deux brins hybridés. Les squelettes, visibles sur l'extérieur de l'hélice s'enroulent disymétriquement en formant un sillon mineur et un sillon majeur (d'après Dory, 2006).

Mise en oeuvre

Dépot de DOGS à l'interface

Afin de couvrir l'interface d'une monocouche moléculaire de DOGS, quelques μL de solution chloroformique sont prélevés à l'aide d'une micro seringue puis répartis à l'interface par dépôts successifs. La technique de la goutte posée, qui consiste à favoriser la coalescence des gouttes de solution avec la surface liquide, permet d'assurer un étalement optimal des lipides. Chaque goutte est soigneusement déposée à l'aide d'une seringue Hamilton à la surface de l'eau. Plutôt que de provoquer le détachement de la goutte par gravité, la goutte pendante reste attachée à l'extrémité de la seringue ; la coalescence puis l'effet Marangoni permettent à la fois son détachement et son étalement dès contact avec l'interface. Selon les expériences, nous avons utilisé des concentrations interfaciales en DOGS comprises entre 0 et 3,5 molécules par nm^2 . Avant chaque utilisation, la fiole contenant la solution est agitée afin d'homogénéiser la concentration en DOGS. Une vingtaine de minutes, comprenant la phase d'évaporation du chloroforme, sont nécessaires pour atteindre une répartition uniforme des molécules de DOGS à l'interface.

Un des avantages du chloroforme est sa totale non miscibilité avec l'eau. Lors du dépôt de solution chloroformique à l'interface, on peut donc écarter tout risque de solubilisation du chloroforme dans la sous-phase aqueuse. Son évaporation ex-

trêmement rapide permet par ailleurs d'atteindre très vite le régime d'équilibre thermodynamique à l'interface.

En revanche, à cause de cette évaporation rapide, la concentration en DOGS de la solution augmente à chaque ouverture de la fiole ceci d'autant plus rapidement que le volume de mélange est faible. Par conséquent, au cours des prélèvements successifs, la solution s'enrichit peu à peu. Il est impossible de maintenir la concentration en DOGS à une valeur constante connue, même en limitant au maximum les durées d'ouverture de la fiole.

Afin de pouvoir comparer différentes expériences entre elles il est donc important, de les réaliser successivement avec la même solution de DOGS. De cette façon, pour un même volume déposé à l'interface, la quantité de DOGS varie très peu. Ce n'est pas le cas pour deux solutions distinctes ayant subi une histoire différente ou pour une même solution utilisée alors que son volume a fortement varié.

Préparation des solutions d'ADN

Les différentes solutions d'ADN sont préparées à la concentration souhaitée par dilution de solutions mères. Ces solutions sont directement utilisées comme sous-phase aqueuse et doivent être préparées en quantité suffisante pour remplir la cellule de mesure.

Pour les molécules d'ADN de thymus de veau, nous avons utilisé une solution concentrée à 10^{-8} M.

Pour les oligonucléotides simples brins, nous avons utilisé des solutions à $3,9 \cdot 10^{-8}$ M de $(dT)_{22}$ ou $(dA)_{22}$, et des solutions de concentration double à $7,8 \cdot 10^{-8}$ M de $(dT)_{22}$.

Nous avons préparé des solutions comprenant les deux types d'ODN complémentaires, chacune d'entre elles ayant une concentration de $3,9 \cdot 10^{-8}$ M. Ces solutions sont préparées 24 heures avant utilisation de façon à laisser aux brins complémentaires le temps de s'hybrider. A l'issue de l'hybridation, la solution comprend des molécules doubles brins $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M. Nous avons considéré que l'ensemble de ces solutions diluées ont une viscosité ainsi qu'une densité proche de celle de l'eau pure.

Précautions

Du fait de la grande sensibilité des propriétés interfaciales à la présence de contaminants (poussières, molécules organiques), il est primordial de veiller à garantir une extrême propreté de l'ensemble des ustensiles utilisés. Pour son net-

toyage, la verrerie est plongée pendant une nuit dans un mélange à base de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) et d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 1g pour 100 mL), puis rincée à l'eau pure. Avant usage, la verrerie est à nouveau rincée plusieurs fois avec le solvant utilisé, l'eau pure ou le chloroforme.

Les seringues utilisées pour la préparation des solutions et le dépôt de DOGS sont rincées plusieurs fois avant usage avec le solvant pur, chloroforme ou eau pure, sans oublier l'extérieur de l'aiguille. Les seringues sont ensuite rincées avec la solution à prélever. Pour limiter le gaspillage des molécules, onéreuses, on n'utilise pour ce rinçage qu'une petite quantité de solution que l'on déplace sur l'ensemble du volume de la seringue.

La cellule de mesure est lavée régulièrement avec le même protocole que la verrerie. Lorsque les expériences sont réalisées avec une sous-phase d'eau pure, les parois sont lavées à l'éthanol en insistant particulièrement sur l'arrête vive qui piège la ligne de contact. La cellule est ensuite rincée de nombreuses fois à l'eau pure. Avant dépôt des lipides, l'interface est aspirée plusieurs fois à l'aide d'une trompe à vide de façon à éliminer la présence de toute poussière captées lors du remplissage.

L'ensemble du dispositif expérimental est placé dans une pièce climatisée, maintenue à température homogène. Avant utilisation, l'ensemble des réactifs nécessaires sont placés dans la pièce pour les amener à température ambiante. Les des résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été obtenu à partir de mesures réalisées à des températures comprises entre 20 et 23° C.

4.4 Conclusion

Un dispositif électrodynamique d'excitation est développé afin d'agiter verticalement la cellule de mesure avec une amplitude de l'ordre du micromètre, compatible avec la sollicitation d'ondes de ménisque, sur une gamme de fréquence rhéologique (20-150 Hz).

Deux techniques optiques sont développées afin de suivre l'évolution de la forme du réseau d'ondes en fonction de la composition de l'interface. Une méthode réfractométrique permet, par une mesure de pente, de reconstruire précisément l'intégralité de la géométrie de l'interface. Lorsque l'interface est au repos, cette technique est utilisé pour caractériser la forme du ménisque et identifier notamment l'angle de contact relatif. En régime dynamique, la mesure de l'amplitude de la pente, sur une gamme allant de 10^{-4} et 10^{-1} , et de son déphasage par rapport au signal d'excitation permet d'identifier le nombre d'onde complexe, à l'équilibre thermodynamique. La seconde technique, dédiée au suivi du vieillissement interfa-

cial, permet d'identifier en temps réel, par interférométrie, l'élévation de l'interface en son centre dans le référentiel lié à la cellule de mesure pour des déplacements compris entre 0,3 et 30 μm . Notons que la méthodologie développée, tant sur la base de la réfractométrie que sur la base de l'interférométrie, ne nécessite pas de connaître le gain des appareils de détection d'où un confort d'utilisation.

Une procédure physico-chimique importée du LGEB à l'UCBL (Lyon 1) fondée sur un lipide cationique synthétique, le DOGS, est envisagée afin de capturer à l'interface différents type de molécules nucléotidiques. Nous proposons l'utilisation de molécules d'ADN de thymus de veau et des oligonucléotides de 22 bases, hybridés (doubles brins) ou non hybridés (simples brins).

Chapitre 5

Caractérisation d'ondes de ménisque, détection d'hybridation

Identifiée à l'aide de l'instrumentation optique, présentée au chapitre 4, on montre que la géométrie des ondes de ménisques engendrées à l'interface fluide est sensible à la fois aux variations de tension de surface et de propriétés rhéologiques interfaciales, et à la courbure initiale de l'interface au repos.

La faible déformation de l'interface, propre à ces ondes, autorise une étude théorique fondée sur des équations linéarisées qui conduisent à la relation de dispersion (2.47). Cette dernière permet de quantifier les propriétés interfaciales à partir de mesures du nombre d'onde complexe et de la fréquence d'agitation en utilisant les lois de fermeture développées au chapitre 3. Cette première approche fondée uniquement sur l'étude de la dépendance radiale des ondes est un premier outil pour révéler et quantifier l'impact de la fonctionnalisation chimique de l'interface. Nous insisterons en particulier sur le rôle de la diffusion interfaciale D_σ .

Une seconde approche, riche d'informations, repose cette fois sur le suivi précis de l'amplitude des ondes et de leur fréquence de résonance. Cette approche offre en particulier un moyen de mettre en évidence l'impact du ménisque à la périphérie de l'interface au repos sur l'amplitude des ondes de ménisque.

Par conséquent il nous semble important de commencer ce chapitre par une étude expérimentale des paramètres susceptibles d'influencer la géométrie des ondes de ménisque, afin de pouvoir isoler la contribution spécifique d'un changement de composition de l'interface.

5.1 Excitation d'ondes de ménisque

5.1.1 Ondes de ménisque en géométrie confinée

Déformation du ménisque soumis à une accélération constante

Avant d'aborder le cas d'une sollicitation oscillatoire, précisons le comportement de l'interface lorsque la cellule est soumise à une perturbation constante de la gravité d'amplitude αg . Nous considérons que le volume de fluide dans la cellule est constant et que la ligne de contact est fixée à son arête vive. Le volume de gaz entre le plan contenant la ligne de contact et la surface libre est donc aussi constant et s'écrit (Concus, 1968) :

$$\dot{V} = \pi \left(\dot{h}_c - 2 \frac{\sin \varpi_c}{Bo} \right) .$$

Dans le cas d'un angle de contact relatif ϖ_c suffisamment faible, on peut utiliser la relation simplifiée suivante, déduite de 4.12, entre l'angle de contact relatif et la différence de hauteur \dot{h}_c entre le centre et la ligne de contact :

$$\dot{h}_c = \epsilon_m \varpi_c \left(1 + \frac{1}{2} \epsilon_m \right) + \mathcal{O}(\epsilon_m^3) + \mathcal{O}(\varpi_c^3) . \quad (5.1)$$

L'angle de contact relatif est donc égal, en première approximation, au rapport de la hauteur h_c sur la longueur capillaire. En utilisant (5.1), le volume \dot{V} s'écrit :

$$\dot{V} = \pi \dot{h}_c \left(1 - \frac{2}{\epsilon_m^{-1} - \frac{1}{2}} \right) + \mathcal{O}(\epsilon_m^3) + \mathcal{O}(\varpi_c^3) . \quad (5.2)$$

En première approximation, on remarque qu'à volume fixe et en l'absence de perturbation de la gravité, la hauteur \dot{h}_c est fixée par le volume \dot{V} . Le produit $\epsilon_m \varpi_c$ est donc constant. L'angle ϖ_c évolue donc de manière inversement proportionnelle à la racine carrée de la tension de surface : $\varpi_c \propto \sigma^{-1/2}$

Reprenons l'expression (5.2) à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon_m^2)$ et considérons maintenant que la perturbation de la gravité αg induise une perturbation $\dot{\delta}_o$ de la hauteur \dot{h}_c . En utilisant la conservation du volume et en supposant $\alpha \ll 1$, on obtient :

$$\dot{h}_c (1 - 2\epsilon_m) \sim (\dot{h}_c - \dot{\delta}_o) \left(1 - \frac{2\epsilon_m}{\sqrt{1+\alpha}} \right) \sim (\dot{h}_c - \dot{\delta}_o) \left(1 - 2\epsilon_m \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right) \right) ,$$

d'où :

$$\dot{\delta}_o \sim \alpha \dot{h}_c \epsilon_m \sim \alpha \frac{\varpi_c}{Bo} \sim \alpha \frac{h_c^2}{\varpi_c} .$$

Lorsque l'on fait varier le volume de la sous-phase, à tension de surface imposée, le déplacement de l'interface, augmente proportionnellement à \dot{h}_c ou à ϖ_c suivant l'écriture choisie. En revanche, à volume fixe, c'est-à-dire pour \dot{h}_c imposé, le déplacement de l'interface varie proportionnellement à la racine carrée de la tension de surface ou comme l'inverse de l'angle de contact. Ainsi, lorsque l'angle de contact augmente à cause d'une diminution de tension de surface, on observe, à volume fixe, une diminution du déplacement de l'interface, comme le montre la figure 5.1.

Dans tous les cas, le déplacement de l'interface, proportionnel à α , conduit à un déplacement de fluide entre la région centrale de l'interface et la couche limite capillaire.

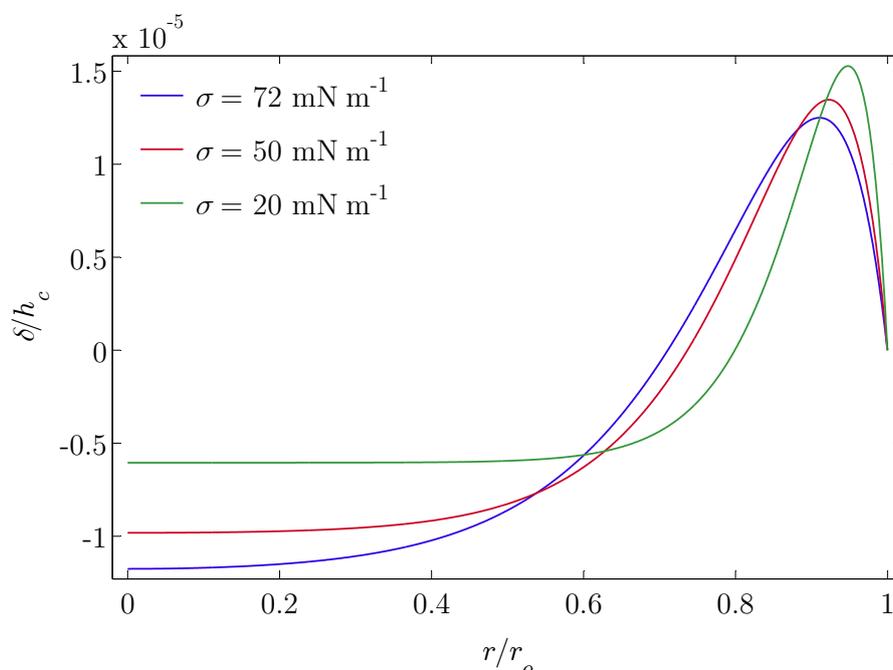


FIG. 5.1 – Déplacement vertical adimensionnel δ/h_c de la surface par rapport à son niveau au repos lorsque le système est soumis à une augmentation de 1% de la gravité, pour différentes valeurs de la tension de surface σ . Les courbes sont calculées à partir de la relation (4.10), en supposant le volume de solution imposé et la ligne de contact piégée à l'arête de la cellule.

Sollicitation sinusoïdale stationnaire de l'interface

L'un des intérêts de la technique des ondes quasi-stationnaires par rapport aux techniques d'ondes progressives est l'utilisation d'une cellule de mesure de taille limitée qui permet la mise en oeuvre de quantités réduites de réactifs. Cette

géométrie confinée impose des conditions aux limites que le réseau d'ondes doit respecter. Un tel réseau d'ondes correspond théoriquement à un problème aux valeurs propres, et possède donc une série de fréquences naturelles.

Le calcul de ces fréquences implique de connaître précisément les propriétés mécaniques de l'interface et de la sous-phase ainsi que les conditions aux limites. Or, ces conditions s'avèrent particulièrement délicates à déterminer en régime dynamique. Elles résultent en effet d'un couplage entre les dynamiques de la ligne de contact, des couches capillaires et des couches visqueuses de Stokes (Henderson, 1998). Ces trois phénomènes localisés dans la région proche paroi représentée sur la figure 2.3 sont délicats à modéliser simultanément, en raison notamment d'un défaut de connaissance concernant le comportement de la ligne de contact. Le cas d'une sous-phase invisible, en l'absence de tout phénomène viscoélastique interfacial et en présence d'un angle de contact imposé fixe, au cours du mouvement est bien connu (Mei & Liu, 1973). La condition alternative d'une ligne de contact piégée présentant un angle de contact variable a aussi été envisagée très récemment (Nicolás, 2005). Bien que plus réaliste, ce cas s'avère plus compliqué à modéliser. Pour tout comportement intermédiaire des lignes de contact, seules des lois phénoménologiques ont été proposées à ce jour (Hocking, 1987; Jiang *et al.*, 2004). Si l'on souhaite prendre en compte un éventuel comportement viscoélastique de l'interface lié à sa contamination, le problème s'avère encore plus délicat (Nicolas & Vega, 2000).

Notons pour finir que les travaux réalisés sur les ondes interfaciales visent à prédire les fréquences naturelles de systèmes perturbés par des ondes de Faraday en régime transitoire. A notre connaissance aucun auteur ne s'est attaché à étudier le cas d'onde quasi-stationnaires en régime stationnaire. Un point crucial, qui apparaît néanmoins dans les différentes études mentionnées, est la distinction entre une région centrale, où la forme du champ de vitesses est précisément connue et une région proche paroi plus délicate à modéliser. Cette région proche paroi apparaît comme une zone de transition entre la région centrale de l'interface, et la paroi de la cellule où la vitesse est nulle. Les conditions aux limites à la frontière de la région centrale ne sont donc pas clairement définies. Ces conditions dépendent en effet de la capacité de la région proche paroi à raccorder le champ de vitesses nul à la paroi au champ de vitesses potentiellement non nul à la frontière de la région centrale.

Dans le cadre de ce travail, nous proposons une approche expérimentale pour décrire le comportement résonant des ondes de ménisque en géométrie confinée. Lors de l'agitation de la cellule de mesure, on constate une modulation de l'amplitude des ondes en fonction de la fréquence d'agitation. Il apparaît une succession

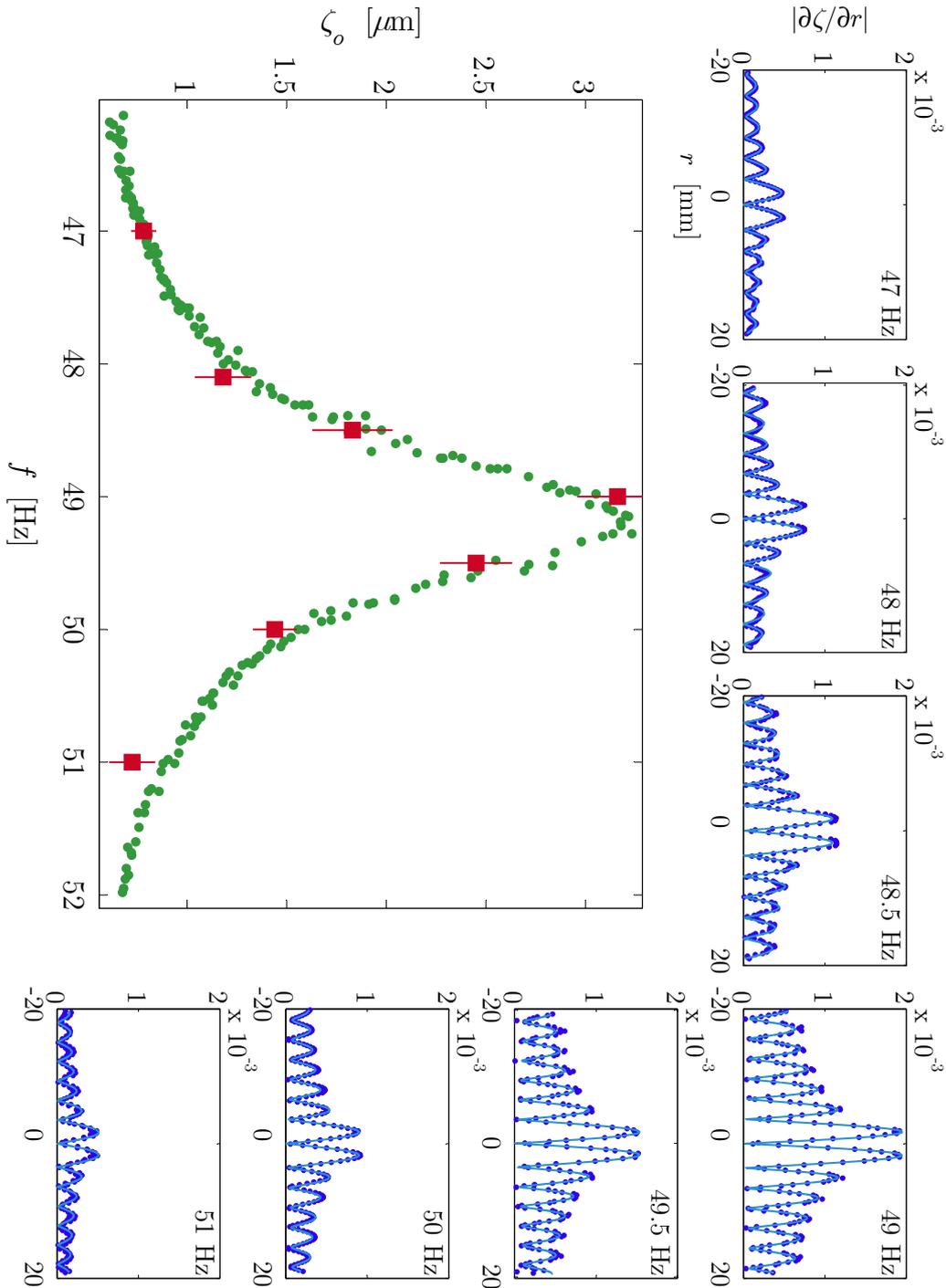


FIG. 5.2 – Amplitude des ondes en fonction de la fréquence autour d'une fréquence naturelle particulière d'environ 49 Hz pour une sous-phase et une interface d'eau pure à 20° C et un angle de contact de 133°. L'amplitude du signal d'excitation du système électrodynamique est de 0.02 V. Le graphe central représente l'amplitude de déplacement du centre de l'interface mesurée par interférométrie (points verts) et par réfractométrie (carrés rouges). Les signaux de réfractométrie représentant le module de la pente de l'interface en fonction du rayon, figure pour chaque fréquence étudiée autour du graphe central.

de fréquences de résonance pour lesquelles l'amplitude atteint localement un maximum. L'évolution typique de l'amplitude dans le référentiel de la cellule autour d'une fréquence de résonance particulière, est représentée sur la figure 5.2 pour une sous-phase et une interface composées uniquement d'eau pure. Notons le très bon accord entre les valeurs d'amplitude obtenues par réfractométrie et par interférométrie. Cet accord tend à valider chacune des méthodes de mesure employées, confirmant en particulier la capacité de la technique interférométrique à mesurer précisément des amplitudes d'ondes jusqu'à des valeurs inférieures au μm .

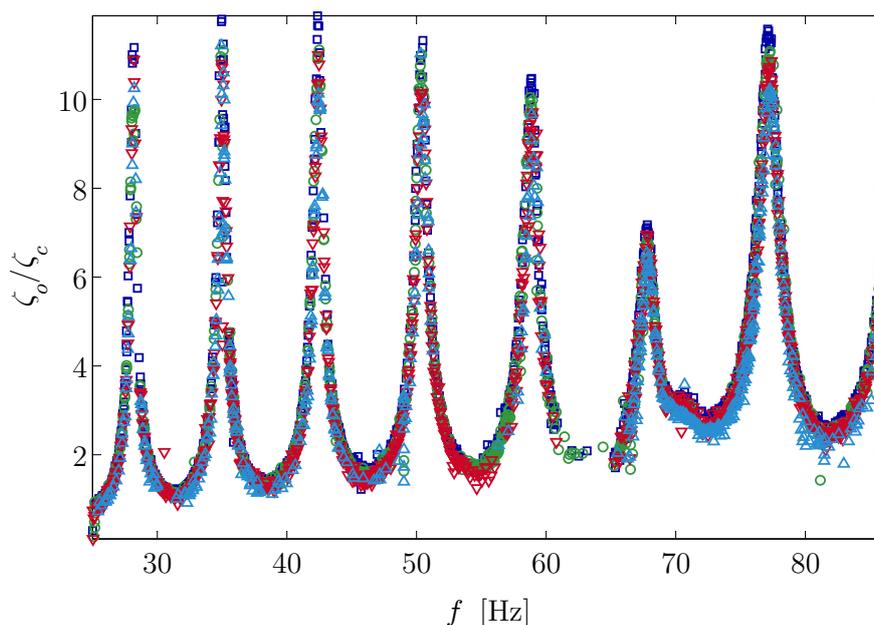


FIG. 5.3 – Rapport entre l'amplitude de déplacement au centre de l'interface et l'amplitude des oscillations de la cellule pour différentes tensions U imposées à la source électrodynamique : Δ 10 mV, ∇ 20 mV, \circ 30 mV, \square 40 mV.

La série des fréquences de résonance, pour un système composé d'eau pure est visible sur la figure 5.3 pour des fréquences comprises entre 25 et 80 Hz. Cette figure montre par ailleurs que les ondes de ménisque ont une amplitude proportionnelle à l'amplitude d'agitation de la cellule. On remarque en effet, une très bonne superposition des différents spectres d'amplitude adimensionnalisés par l'amplitude de déplacement de la cellule. Ce résultat, en accord avec un comportement linéaire du système fluide, est intéressant puisqu'il permet de s'affranchir de la dépendance fréquentielle de l'amplitude de la cellule pour une tension d'excitation fixe.

Pour une fréquence donnée, l'amplitude de l'accélération à laquelle est soumise la cellule est proportionnelle à l'amplitude de son déplacement. De même qu'en

régime statique, on a donc, à fréquence imposée, une évolution proportionnelle de l'amplitude avec l'accélération de la cellule.

On note d'autre part une très grande similarité entre chaque pic de résonance, excepté pour le pic situé vers 70 Hz. Cette perturbation s'explique par la transition entre deux modes d'oscillation différents de la plaque en plexiglas aux alentours de cette fréquence (artefact vibratoire, voir figures 4.7 et 4.6). Le réseau d'ondes, à l'interface fluide, présente alors une légère dissymétrie qui disparaît lorsque l'on dépasse cette fréquence de transition. Le dernier pic de la figure, semblable à ceux obtenus à basse fréquence, atteste du retour à une déformation axisymétrique.

A chaque pic de résonance, l'amplitude augmente environ d'un facteur 10. Malgré cette augmentation drastique de l'amplitude, qui intervient sur une plage de fréquence de quelques Hz, le système, conserve un comportement linéaire caractéristique des ondes de ménisque. Au niveau de la fréquence de résonance de la figure 5.2, l'amplitude de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ est largement inférieure aux amplitudes typiques des ondes de Faraday.

Afin de mieux appréhender ce comportement résonant, considérons de nouveau l'équation (2.5), relative à l'excitation des ondes de ménisque dans la couche limite capillaire. Remarquons d'abord que l'équation (2.4) s'écrit sous la forme (2.5) si les déplacements horizontaux et verticaux des particules fluides de l'interface par rapport à leur position d'équilibre vérifient les relations (2.30) et (2.31) sur l'ensemble de l'interface y compris dans la couche limite capillaire. Cette hypothèse n'est pas exactement vérifiée comme le montre la figure 5.4 qui met en évidence la légère variation du nombre d'onde et de l'amplitude lorsque l'on s'approche de la paroi de la cellule. Néanmoins considérons ici que le nombre d'onde garde la même valeur dans la régions centrale et dans la région proche paroi.

Dans le cas d'un écoulement potentiel, en l'absence de dissipation, comme nous l'avons supposé pour établir (2.4), le nombre complexe k se réduit à sa partie réelle κ . L'équation (2.5) se simplifie alors dans la région centrale sous la forme de la relation (2.63). Si l'on tient compte en plus des termes gravitaires comme le suggère la relation (2.5), on peut écrire dans la région centrale :

$$\kappa g + \frac{\sigma \kappa^3}{\rho} = \omega^2 . \quad (5.3)$$

Cette relation révèle qu'en présence d'ondes de ménisque, la pulsation propre du système modélisé par (2.5) s'adapte à la fréquence de sollicitation imposée. Quelle que soit la fréquence considérée, la couche limite capillaire s'apparente à un oscillateur que l'on excite à sa fréquence propre. Dès lors, en l'absence de dissipation dans cette région, l'amplitude des ondes tendrait systématiquement

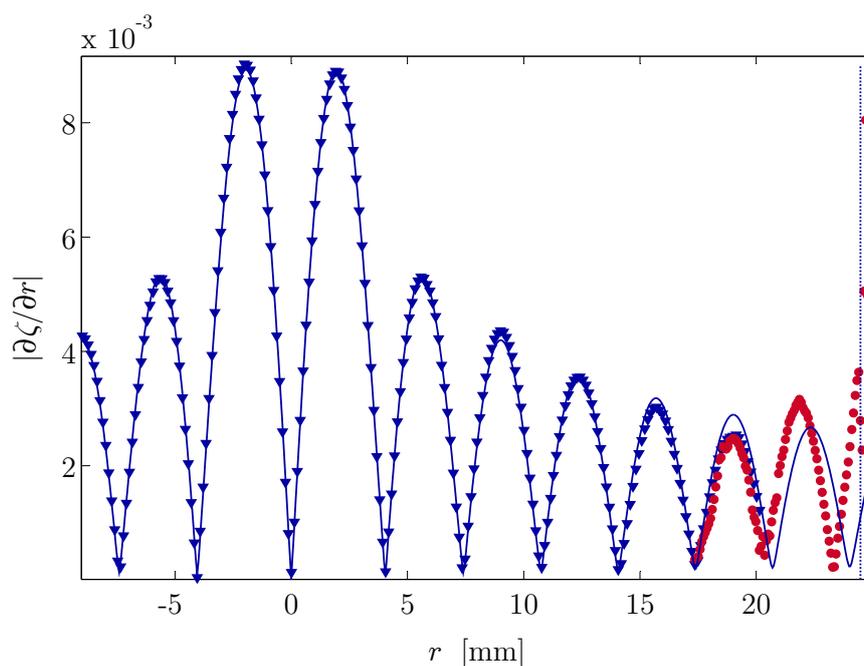


FIG. 5.4 – Comparaison entre l'évolution de la pente dans la région centrale et dans la région proche paroi pour une sous-phase et une interface d'eau pure. Les symboles ∇ représentent les mesures effectuées dans la région centrale, utilisées pour ajuster le modèle (4.13) représenté par la ligne continue. Les symboles \circ représentent les mesures effectuées dans la région périphérique après avoir légèrement incliné le rayon incident à l'interface vers l'extérieur de la cellule afin de pouvoir s'approcher aussi près que possible de la paroi verticale. Les derniers points de mesures, déviés par la paroi de la cellule, permettent d'en déterminer sa position repérée par la ligne verticale pointillée.

vers l'infini. Pour expliquer le comportement observé, il est donc indispensable de faire intervenir les termes dissipatifs que nous avons évoqué au début de ce paragraphe. Cette dissipation dépend notamment du champ de vitesses imposé à la frontière de la région proche paroi. La dissipation visqueuse sera *a priori* d'autant plus faible que ce champ de vitesses est tangentiel à la paroi de la cellule. Lors d'un balayage en fréquence, la variation du nombre d'onde se traduit par un déplacement des ventres et des noeuds du réseau d'ondes. Si l'on suppose la paroi de la cellule parfaitement verticale, l'amortissement visqueux y est alors minimal, lorsque la couche limite correspond à un ventre du réseau d'ondes, où la vitesse est purement verticale, et maximale lorsqu'elle correspond à un noeud, où la vitesse est purement radiale. Cette modulation de l'amortissement dans la couche limite se traduit donc par une modulation de l'amplitude des ondes. Bien entendu, pour expliquer rigoureusement ce phénomène, il serait nécessaire de considérer la forme précise du champ de vitesses dans la couche limite et de tenir compte de la

dépendance fréquentielle de l'ensemble des phénomènes dissipatifs.

La grande uniformité des pics de résonance adimensionnels constitue un point surprenant. Ce résultat traduit une augmentation de la dissipation avec la fréquence de sorte que l'amplitude au centre reste constante à la résonance. Pour le moment nous ne pouvons pas donner d'interprétation convaincante concernant ce phénomène qui n'est peut-être que pure coïncidence.

5.1.2 Influence de la courbure du ménisque statique

Amplitude des ondes

Pour mettre clairement en évidence l'importance de la courbure de l'interface au repos sur l'excitation des ondes de ménisque, nous avons mesuré l'amplitude de déplacement du centre de l'interface autour d'une fréquence naturelle particulière pour différentes formes de ménisque statique. Nous avons ainsi travaillé avec différentes géométries d'interface au repos représentées sur la figure 5.5.

Comme nous l'avons décrit au paragraphe 4.1.1, grâce à l'arrête vive qui piège la ligne de contact il est possible de faire varier la forme du ménisque statique en contrôlant le volume d'eau contenu dans la cellule de mesure. Pour chaque géométrie l'angle de contact relatif ϖ_c est identifié en suivant la procédure décrite au paragraphe 4.2.1. Les mesures ayant été effectuées pour une interface d'eau pure, nous avons procédé à l'identification de l'angle de contact en imposant une tension de surface de 72.8 mN m^{-1} . Plus la valeur absolue de l'angle de contact relatif ϖ_c est grande plus sur la courbure du ménisque au repos est importante. Le cas d'une interface rigoureusement plane correspondrait à un angle ϖ_c nul. La différence de hauteur h_c correspondant à chaque angle de contact est représentée sur la figure 5.7, on remarque que hc est correctement approché par la relation (5.1) sur la gamme d'angles de contact balayée. En première approximation, hc et ϖ_c peuvent donc être considérés comme proportionnels

Pour chaque valeur de ϖ_c l'amplitude des ondes est représentée en fonction de la fréquence d'agitation sur la figure 5.6. Cette figure met clairement en évidence la forte dépendance de l'amplitude avec la courbure de l'interface indispensable pour entretenir les ondes de ménisque. On remarque en particulier la disparition des ondes lorsque l'angle de contact tend vers zéro. Empiriquement, l'amplitude à la résonance semble être proportionnelle à l'angle de contact comme l'illustre la figure 5.8. On retrouve alors un comportement similaire à celui observé dans le cas d'une accélération constante à tension de surface imposée, pour de faible angle de contact. On note par ailleurs que l'amplitude augmente légèrement plus rapidement en présence d'un ménisque convexe qu'en présence d'un ménisque

hp

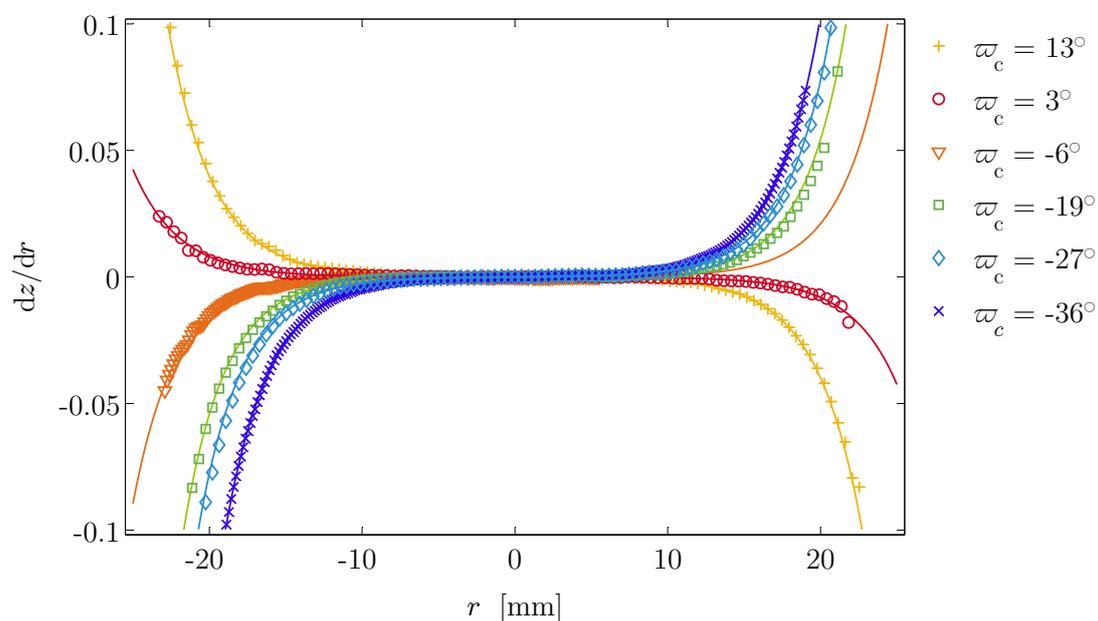


FIG. 5.5 – Identification de l'angle de contact statique à partir de la pente de l'interface au repos mesurée dans la région centrale de l'interface pour une sous-phase et une interface d'eau pure à 20°C .

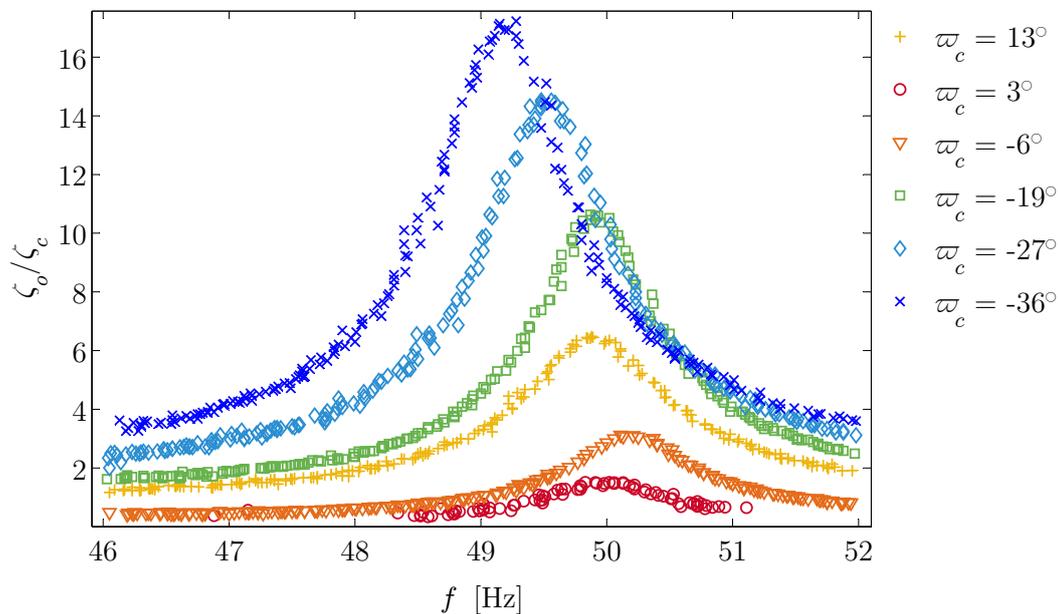


FIG. 5.6 – Amplitude de déplacement du centre de l'interface en fonction de la fréquence et de l'angle de contact autour d'une fréquence naturelle de l'ordre de 50 Hz pour une sous-phase et une interface d'eau pure à 20°C . Les valeurs présentées ont été obtenues par interférométrie.

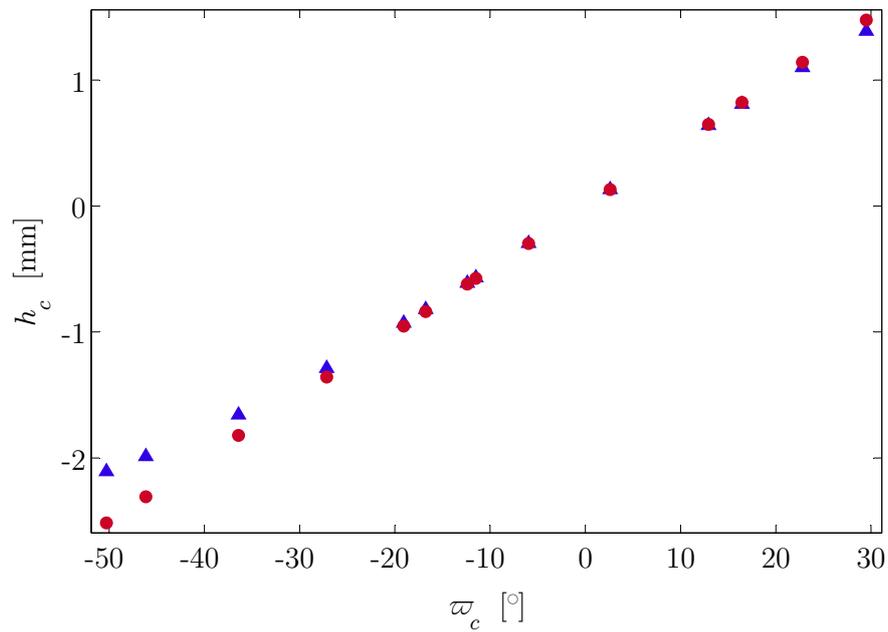


FIG. 5.7 – Différence de hauteur entre le centre de l'interface au repos et la ligne de contact calculée à partir de (4.12) (Δ) et à partir de la relation simplifiée (5.1) (\circ).

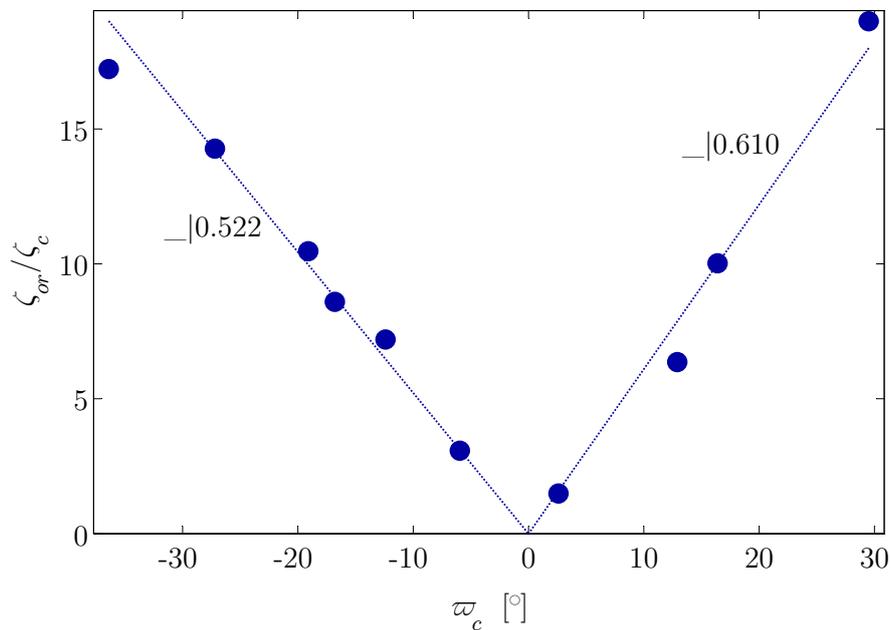


FIG. 5.8 – Amplitude à la résonance en fonction de l'angle de contact relatif pour une fréquence naturelle d'environ 50 Hz dans le cas d'une sous-phase et d'une interface d'eau pure à 20° C.

concave. Pour deux valeurs opposées de l'angle ϖ_c , la courbure de l'interface au repos est la même en valeur absolue (figure 5.7), ce qui suggère que les forces excitatrices des ondes sont identiques d'après (2.5). On s'attend donc à ce que les ondes aient la même amplitude. Notons cependant qu'aucun terme dissipatif n'a été pris en compte dans (2.5). En particulier, la dynamique de la ligne de contact qui dépend de l'angle de mouillage θ_m , de la direction du champ de vitesses, et de l'orientation locale de la surface de contact, représentée sur la figure 4.2, ne respecte pas la symétrie associée à la courbure de l'interface : lorsque l'on passe d'un ménisque concave à un ménisque convexe, la surface de contact au niveau de l'arête évolue de manière monotone d'une position verticale vers une position horizontale. La dissipation associée au mouvement de la ligne de contact n'est donc pas symétrique ce qui peut expliquer la dissymétrie observée sur la figure 5.8.

Sur la figure 5.6, on remarque de plus une légère diminution de la fréquence de résonance avec l'augmentation de courbure de l'interface. Comme nous allons le voir, cette diminution, qui présente aussi une dissymétrie par rapport à la valeur de ϖ_c , dépend de la dynamique de la ligne de contact.

Fréquence de résonance

La dépendance des fréquences naturelles en fonction de l'angle de contact a été déterminée théoriquement par Nicolás (2005) dans le cas d'ondes de Faraday sur une sous-phase invisible dans un récipient cylindrique après arrêt de l'excitation. L'inverse du nombre de Bond Bo^{-1} est supposé petit devant 1. Nicolás distingue une région interne le long de la paroi, qui correspond à la couche limite capillaire, d'une région externe où la surface au repos est supposée plane (voir figure 2.3). Le problème est modélisé à partir de développements asymptotiques raccordés où Bo^{-1} , est utilisé comme paramètre de perturbation. Comme l'illustre la figure 5.9, les résultats obtenus par Nicolás ne peuvent pas être directement utilisés dans notre configuration.

La description des ondes dans la région externe, fait en effet intervenir un nombre d'onde réel et une fréquence complexe dans le cadre du modèle de transitoire de Nicolás, tandis que pour les ondes de ménisque, la fréquence est réelle et le nombre d'onde est complexe. Or la présence d'un coefficient d'atténuation spatial β non nul revêt une grande importance, comme nous le verrons plus loin au paragraphe 5.1.3.

D'autre part, pour une ligne de contact piégée, l'expression proposée par Nicolás qui donne la dépendance des fréquences naturelles en fonction de l'angle de contact statique, est valide jusqu'à l'ordre $\mathcal{O}(Bo^{-1})$ pour des ondes gravito-

capillaires telles que l'inverse du nombre d'Eötvös $Eo^{-1} = (kr_o)^2 Bo^{-1}$, soit petit devant un. Or comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3, pour des ondes capillaires comme les nôtres, le nombre Eo^{-1} est grand devant 1, et s'éloigne trop des hypothèses du développement asymptotique de Nicolás.

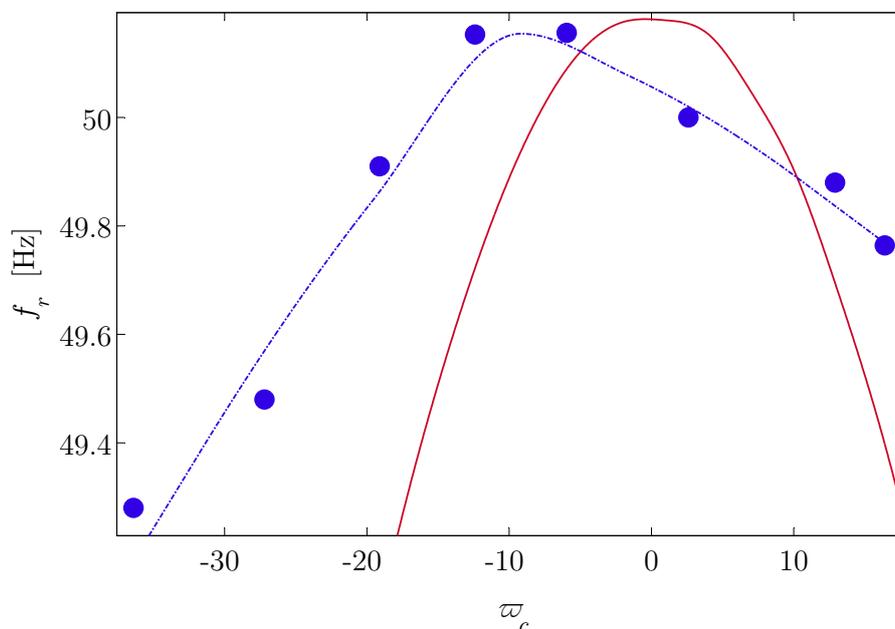


FIG. 5.9 – Evolution de la fréquence de résonance en fonction de l'angle de contact relatif ϖ_c , autour d'une fréquence naturelle de l'ordre de 50 Hz, pour une ligne triple piégée, et un système composé d'eau pure à 20° . Les points correspondent aux valeurs mesurées par interférométrie, la ligne pointillée bleue, qui n'a pas de fondement théorique, sert uniquement de guide pour la lecture. La ligne continue rouge correspond au modèle établi par Nicolás (2005) dans le cas d'une ligne triple piégée.

Cependant, même si une comparaison quantitative entre les prévisions de Nicolás et nos mesures n'est pas envisageable, on remarque un accord qualitatif correct sur la figure 5.9. Nicolás montre que pour une ligne de contact piégée, la fréquence de résonance suit une évolution paire en fonction de l'angle de contact relatif ϖ_c et atteint un maximum lorsque l'interface au repos est plane ($\varpi_c = 0^\circ$). En revanche, pour une ligne de contact mobile (angle de contact fixe) la fréquence de résonance augmente de façon monotone avec l'angle de contact et suit une évolution impaire.

Dans notre cas, la fréquence de résonance passe par un maximum, ce qui correspond bien à la situation d'une ligne de contact piégée. Cependant l'évolution observée n'est pas symétrique, l'augmentation de la fréquence est en effet suivie d'une décroissance plus lente. Ce comportement peut être expliqué en supposant que la ligne de contact n'est pas exactement fixe et qu'elle se déplace le long de

l'arrête de la cellule dont la courbure n'est pas infinie si l'on se place à l'échelle micrométrique (voir figure 4.2). On se trouve alors dans le cas d'une ligne de contact partiellement mobile. Lorsque l'angle de contact relatif est négatif, les hypothèses, fixe et mobile, conduisent toutes les deux à une augmentation de la fréquence, en revanche, lorsque l'angle de contact devient positif, chaque hypothèse conduit à une évolution opposée, ce qui peut expliquer la décroissance plus lente observée : la diminution de fréquence que l'on obtiendrait pour une ligne parfaitement fixe est compensée par l'augmentation de fréquence liée à la mobilité partielle de la ligne.

Remarquons par ailleurs que le maximum de fréquence de résonance observé n'est pas atteint pour une interface plane, mais pour une valeur négative de l'angle de contact relatif, de l'ordre de -10° . Il est difficile d'apporter une justification précise à ce décalage. On peut néanmoins supposer que l'orientation de la paroi de la cellule a un impact sur la fréquence de résonance, comme elle semble en avoir un sur l'amplitude de résonance. La présence locale d'une paroi non verticale au niveau de la ligne de contact pourrait induire ainsi un décalage des fréquences de résonance.

Lors du détachement de la ligne de contact, l'angle de contact continue d'augmenter, en valeur absolue. Il s'accompagne d'une diminution importante de la fréquence de résonance visible sur la figure 5.10, environ cinq fois plus rapide que lorsque la ligne de contact était attachée. L'amplitude de résonance, en revanche, reste constante, ce qui marque bien un changement de comportement du système.

Nombre d'onde

L'approche linéaire utilisée qui a permis d'établir la relation de dispersion 2.47, suppose que le nombre d'onde est indépendant de l'amplitude et des conditions aux limites imposées par la géométrie confinée considérée. Les signaux de réfractométrie représentés sur la figure 5.2, montrent en effet qualitativement que la dépendance radiale des ondes n'est pas altérée par la modulation d'amplitude observée sur la gamme de fréquences balayée.

Ce constat est confirmé quantitativement par la figure 5.11 où l'on note une bonne correspondance entre l'évolution théorique du nombre d'onde κ , déterminé à partir de la relation 2.47, et les valeurs identifiées à partir des graphes de réfractométrie de la figure 5.2. Une seconde série de points obtenue pour une forme de ménisque statique différente se superpose également correctement à la courbe théorique. Globalement, le nombre d'onde varie d'environ 10% sur la fenêtre de fréquence considérée. Bien que la figure laisse suggérer une légère dispersion des points, il est important de noter qu'en réalité l'incertitude par rapport à la courbe

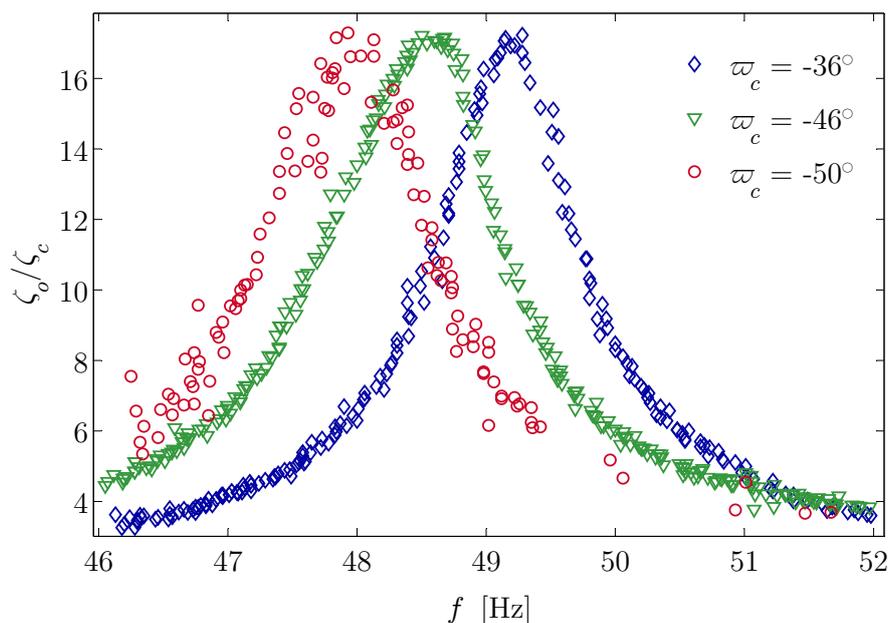


FIG. 5.10 – Evolution du spectre d'amplitude autour de la fréquence de résonance d'environ 50 Hz lorsque l'angle de contact atteint la limite de détachement de l'arrête vive qui correspond environ à un angle $\varpi_c = -50^\circ$.

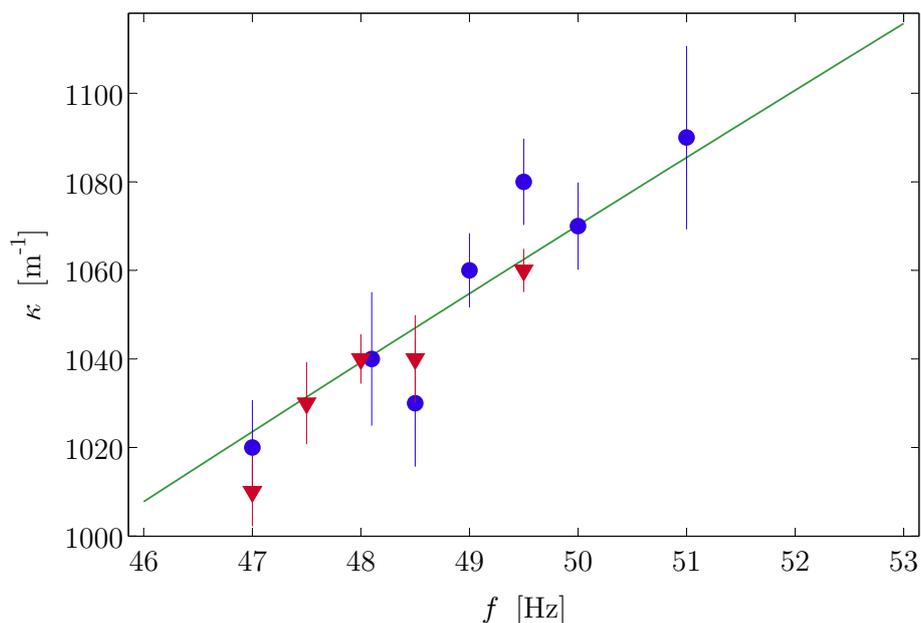


FIG. 5.11 – Evolution du nombre en fonction de la fréquence autour d'une fréquence naturelle particulière d'environ 49 Hz pour une sous-phase et une interface d'eau pure à 20° C. La ligne continue représente les valeurs théoriques déterminées à partir de la relation de dispersion 2.47 dans laquelle la tension de surface est imposée à 72 mN m^{-1} et les paramètres rhéologiques interfaciaux sont négligés. Les symboles correspondent à deux ménisques au repos différents dont l'angle de contact relatif vaut : $\varpi_c = -36^\circ$ (\circ) et $\varpi_c = -50^\circ$ (∇), dans ce second cas la ligne de contact est presque détachée.

théorique est de l'ordre de 1% pour chacun des points. Le nombre d'onde, que nous utiliserons pour caractériser la composition de l'interface, varie en fonction de la fréquence mais reste indépendant de l'amplitude et des conditions imposées dans la couche limite capillaire. En revanche l'amplitude des ondes et les fréquences de résonances dépendent fortement de la valeur du nombre d'onde.

5.1.3 Influence de la contamination de l'interface

Les observations, réalisées jusque là, visaient à mettre en évidence l'impact de la courbure du ménisque pour une composition interfaciale fixe (interface d'eau pure). Le contrôle de la courbure et de l'angle de contact était assuré par ajustement du volume de sous-phase. Regardons à présent l'influence d'un enrichissement de l'interface, à volume de sous-phase constant, par des molécules de DOGS insolubles.

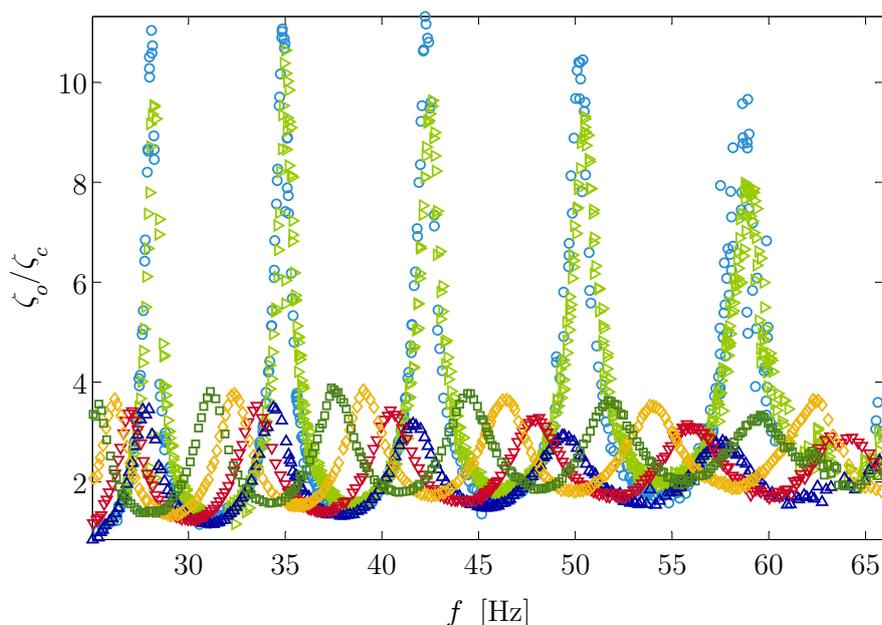


FIG. 5.12 – Impact d'une monocouche de DOGS à l'interface sur l'atténuation du spectre d'amplitude à 20°C. Pour chaque cas la concentration interfaciale Γ vaut en molécule nm^{-2} : \circ 0 ; \triangleright 0,5 ; \triangle 0,84 ; ∇ 0,92 ; \diamond 1,07 ; \square 1,23.

Les concentrations considérées sont suffisamment faibles pour que la monocouche lipidique reste en phase gazeuse ou liquide expansé. Pour chaque concentration, la tension de surface σ est identifiée à partir de mesures de pente réalisées à une fréquence d'excitation de 50 Hz en utilisant la relation de dispersion simplifiée 5.3.

Sur la figure 5.12, le spectre le plus élancé correspond au cas d'une interface d'eau pure avec un angle de contact relatif de -15° . Lors de l'ajout de DOGS à l'interface, on observe dès les faibles concentrations une décroissance brutale de l'amplitude qui se stabilise ensuite à une valeur environ trois fois plus faible que celle mesurée pour une interface d'eau pure. Le spectre subit alors un décalage vers les basses fréquences qui augmente avec l'ajout de DOGS.

L'ajout de DOGS à l'interface provoque une diminution de tension de surface σ . Compte tenu du faible angle de contact considéré avant contamination, cette diminution de σ n'a aucune incidence sur la différence de hauteur h_c (voir paragraphe 5.1.1). Elle se traduit en revanche par une augmentation de l'angle de contact ϖ_c , inversement proportionnelle à la racine de σ , lorsque l'interface est au repos. En conditions statiques, l'amplitude de déplacement du centre de l'interface diminue alors proportionnellement à la racine de σ .

En conditions dynamiques nous obtenons aussi une diminution globale de l'amplitude de résonance, par rapport au cas de l'interface pure. Néanmoins, la figure 5.12 révèle que la forte diminution de l'amplitude, observée aux plus basses concentrations, est ensuite suivie par une légère augmentation de l'amplitude lorsque l'on poursuit l'enrichissement de l'interface et donc la diminution de σ . *A priori*, la décroissance en $\sqrt{\sigma}$ ne semble donc pas être respectée en conditions dynamiques. Cependant, il est important de remarquer que l'ajout de DOGS ne se traduit pas uniquement par une diminution de σ . On sait qu'il provoque aussi l'émergence d'un comportement viscoélastique de l'interface, négligeable dans le cas d'une interface pure. L'apparition de ce comportement viscoélastique ne nous permet donc pas de tirer de conclusion quant à l'impact spécifique en régime dynamique d'une variation de tension de surface. Afin d'essayer d'expliquer le comportement observé lors de l'enrichissement de l'interface intéressons nous pour commencer au décalage des spectres vers les basses fréquences. Au début de ce paragraphe, nous avons vu que le comportement résonant de l'interface dépend fortement de l'évolution du nombre d'onde en fonction de la fréquence. Habituellement, dans la littérature, on considère qu'à la résonance, la composante radiale de la vitesse modélisée dans la région centrale de l'interface doit s'annuler le long de la paroi de la cellule. Les nombres d'onde théoriques qui vérifient cette condition de Dirichet sont nécessairement réels et sont égaux au rapport des racines de la fonction de Bessel J_1 (qui intervient dans l'expression (2.30) de la composante radiale du champ de vitesse) sur le rayon de la cellule. Dans le cas d'ondes gravito-capillaires en l'absence de viscosité volumique, ces nombres d'onde vérifient aussi la relation (5.3). Théoriquement, le carré de la pulsation à la résonance ω_r^2 suit donc une loi linéaire en fonction du rapport σ/ρ avec un coefficient directeur égal

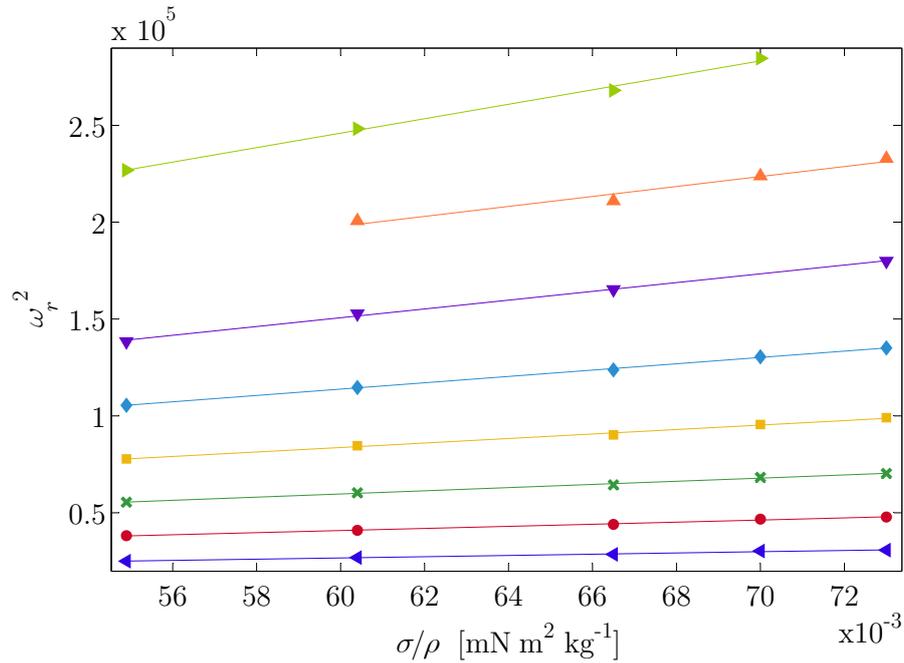


FIG. 5.13 – Evolution du carré de la pulsation à la résonance ω_r^2 en fonction du rapport σ/ρ . Chaque courbe représente un nombre de ventre particulier : \triangleleft $n=5$, \circ $n=6$, \times $n=7$, \square $n=8$, \diamond $n=9$, ∇ $n=10$, \triangle $n=11$, \triangleright $n=12$.

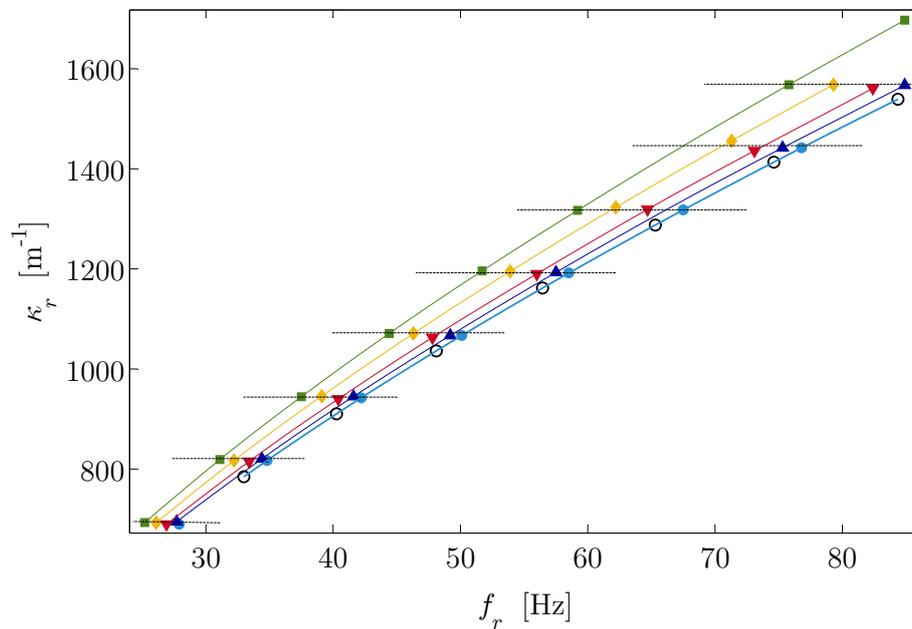


FIG. 5.14 – Evolution du nombre d'onde à la résonance en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de DOGS à l'interface en molécules nm^{-2} : \circ 0 ; \triangle $0,84$; ∇ $0,92$; \diamond $1,07$; \square $1,23$. Les plateaux associés à un nombre d'onde résonant sont représentés par des segments en traits fins.

au cube du nombre d'onde résonant fixé par la condition de Dirichlet. Expérimentalement, on vérifie en effet sur la figure 5.13 que les valeurs de ω_r^2 mesurées pour chaque concentration de DOGS forment en fonction du rapport σ/ρ une succession de droites caractérisant chacune un mode résonant.

Dans le cas d'ondes de ménisque en régime stationnaire, à cause de l'atténuation radiale, le nombre d'onde est en réalité faiblement complexe. Néanmoins la relation 5.3 permet d'évaluer précisément sa partie réelle κ en particulier pour chaque fréquence de résonance. La figure 5.14 représente l'évolution de κ , calculée à partir de (5.3), pour chaque valeur de tension de surface. Sur chaque courbe, les symboles pleins représentent les points de résonance. L'ensemble des courbes fait ainsi apparaître une succession de plateaux caractéristiques des modes résonants, dont la position correspond à la valeur du nombre d'onde à la résonance. Les symboles vides situés sous chaque plateau représentent quant à eux la valeur du nombre d'onde à la résonance déterminée par la condition de Dirichlet. La légère différence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales révèle que la simple condition de Dirichlet sur la composante radiale de vitesse ne convient pas. Nous avons vu au chapitre 2, que le champ de vitesses présentait une intensité maximale au voisinage de l'interface. Par conséquent la condition d'annulation de la vitesse normale à la paroi doit tenir compte de son orientation locale au niveau de la ligne de contact.

D'autre part, en présence d'une atténuation radiale, aussi infime soit elle, le centre de l'interface devient le seul point où le champ de vitesses est purement stationnaire et vertical. L'apparition, à la frontière de la région centrale (région externe), d'une composante de vitesses progressive, n'est alors plus compatible avec une condition de Dirichlet consistant à annuler la vitesse normale à la paroi. Le coefficient d'atténuation β joue ici un rôle capital puisqu'il implique l'apparition à la proximité de la paroi de la cellule d'un champ de vitesses progressif qui, lui, est périodiquement normal. L'émergence de cette composante progressive est assurée grâce à la présence de la couche limite capillaire présente le long de la paroi (région interne). L'amplitude du champ de vitesses global est néanmoins d'autant plus faible que le rapport au voisinage de la paroi de la composante progressive sur la composante stationnaire est important. D'après (2.35), ce rapport est proportionnel à β en première approximation. La valeur de β est conditionnée quant à elle par les paramètres rhéologiques interfaciaux à la fréquence considérée (voir figure 2.12). Nous avons vu que le module dilatationnel ε était proportionnel à l'élasticité de Gibbs ε_0 , qui peut donc nous donner une indication qualitative sur l'évolution de β . Sur la figure 1.3.3, on remarque en particulier une augmentation rapide de ε_0 jusqu'à une concentration surfacique Γ d'environ 1 mo-

lécules nm^{-2} . Simultanément nous observons une forte diminution de l'amplitude des ondes cohérente avec une rapide augmentation de β . Au delà de $\Gamma \sim 1$ molécules nm^{-2} , l'élasticité ε_0 croît ensuite beaucoup plus lentement. On observe alors une variation d'amplitude à la résonance beaucoup plus modérée. Pour obtenir une justification précise du comportement observé, notamment de l'augmentation d'amplitude pour les concentrations supérieures à $0,84$ molécules nm^{-2} , il est nécessaire de disposer d'une modèle précis de comportement dans la couche limite capillaire qui tient compte de la géométrie locale de la paroi et de déterminer la valeur précise des paramètres géométriques et micromécaniques pour chaque fréquence de résonance.

5.1.4 Points clés

Si l'angle de contact ϖ_c est faible, il est égal en première approximation au rapport de la différence de hauteur \dot{h}_c entre le centre et la bord de l'interface sur la longueur capillaire $\sqrt{\sigma/\rho g}$. La différence de hauteur \dot{h}_c est alors imposée par le volume de fluide indépendamment de la tension de surface, lorsque la ligne de contact est piégée. Une variation de \dot{h}_c provoque une légère variation de fréquence de résonance généralement négligeable devant celle provoquée par une variation de tension de surface. A composition et à fréquence fixe, l'amplitude des ondes apparaît proportionnelle à l'amplitude d'oscillation de la cellule et à ϖ_c . Le coefficient de proportionnalité étant lié aux propriétés micromécanique de l'interface et à son raccordement à la paroi *via* la couche limite capillaire. Afin de s'assurer de la robustesse de ces conclusions, la reproductibilité des spectres a été testé.

Quelle que soit l'amplitude d'oscillation de la cellule où l'angle de contact, il existe, à un léger décalage de fréquence de résonance près, un coefficient de proportionnalité entre les spectres d'amplitude obtenus pour des interfaces de même composition.

La contamination de l'interface provoque en revanche une diminution visible des fréquences de résonance, une atténuation drastique de l'amplitude à la résonance ainsi qu'une légère augmentation de l'amplitude entre deux pics de résonance. Le décalage en fréquence dépend de façon prépondérante de la variation de tension de surface alors que la variation d'amplitude dépend du coefficient d'atténuation et donc des propriétés rhéologiques de l'interface.

Les spectres relatifs à deux interfaces aux propriétés micromécaniques différentes ne sont donc pas proportionnels.

5.2 Paramètres interfaciaux en régime chimique établi

Nous souhaitons dans un premier temps approfondir le comportement de la monocouche de DOGS sur une sous-phase d'eau pure, par une étude réfractométrique, afin de préciser l'influence des molécules lipidiques sur les propriétés interfaciales en fonction de leur concentration. Pour une concentration donnée de DOGS nous mettrons ensuite en évidence l'impact d'un ajout de molécules d'ADN, simples ou doubles brins dans la sous-phase.

5.2.1 Caractérisation d'une monocouche de DOGS

Nombre d'onde et coefficient d'atténuation

L'identification du nombre d'onde κ et du coefficient d'atténuation β est effectuée en suivant la démarche présentée au chapitre 4, à partir de mesures de pente réalisées par réfractométrie. Les mesures présentées au paragraphe précédent suggèrent que ces deux paramètres sont indépendants de la forme de l'interface au repos.

La dépendance fréquentielle de κ et β est présentée sur la figure 5.15 pour différentes concentrations de DOGS à l'interface. Les concentrations retenues ont été choisies afin de couvrir les différents états de condensation de la monocouche. Ces états de condensation ont été estimés en utilisant une isotherme d'adsorption obtenue préalablement sur cuve de Langmuir avec la technique de Wilhelmy.

Le nombre d'onde et le coefficient d'atténuation subissent une augmentation systématique en fonction à la fois de la fréquence et de la concentration. A fréquence imposée, β ne présente pas de comportement résonant en fonction de la concentration, comme le suggèrent de nombreux articles (voir synthèse de Lucassen-Reynders & Lucassen, 1969). La figure 5.16 montre en revanche une augmentation monotone qui tend vers une valeur asymptotique à forte concentration.

5.2.2 Paramètres micromécaniques

Tension de surface

La tension de surface est d'abord identifiée en utilisant la relation simplifiée 5.3, qui donne une approximation de la tension de surface avec une précision de l'ordre de 5%. Les valeurs obtenues présentées sur la figure 5.17 sont en accord avec les valeurs obtenues avec la méthode de Wilhelmy pour les faibles concentrations. Les valeurs présentées ont été obtenues à partir de deux solutions de

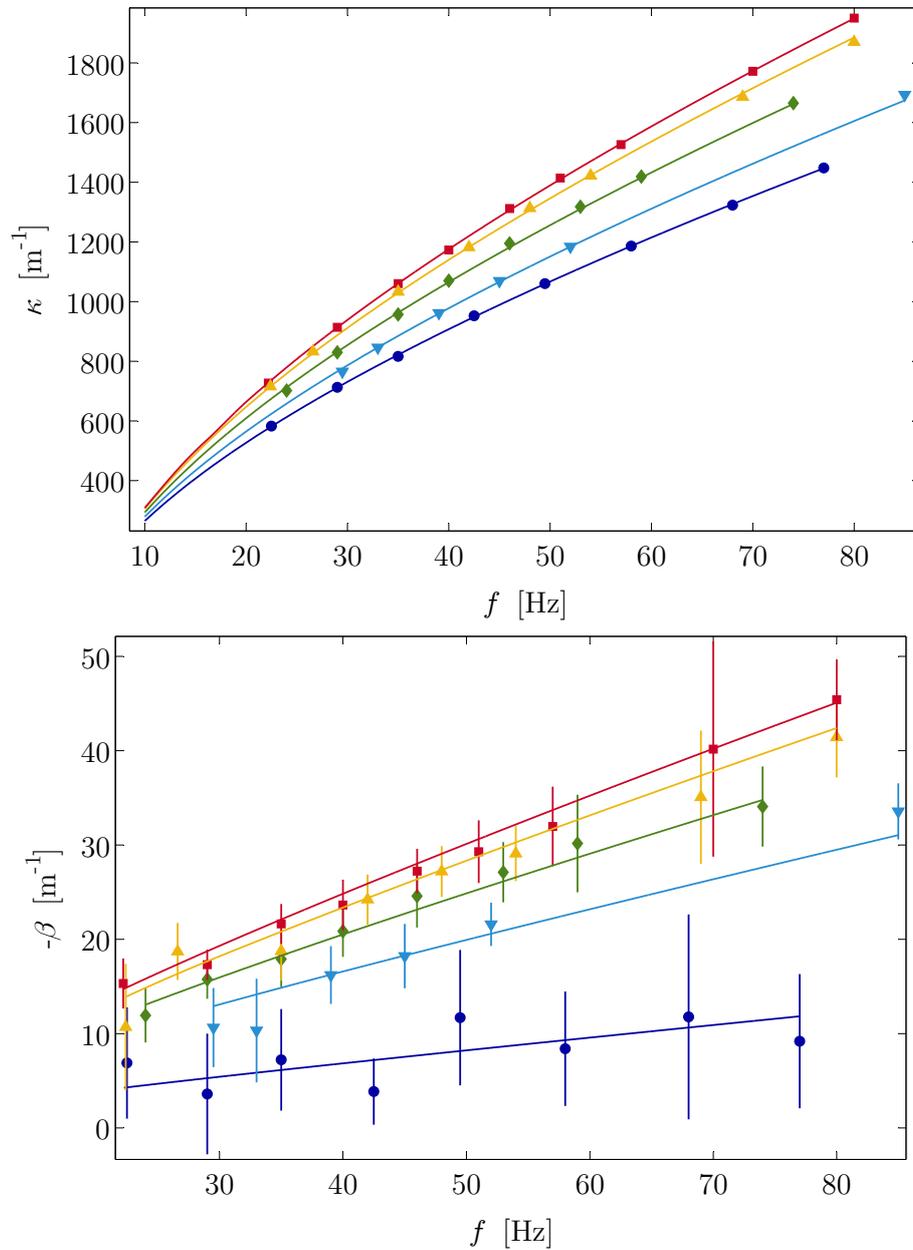


FIG. 5.15 – Evolution du nombre d'onde κ (en haut) et du coefficient d'atténuation (en bas) en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de DOGS déposés sur une sous-phase d'eau pure à 23°C . Les points correspondent aux valeurs expérimentales, les courbes aux valeurs théoriques calculées numériquement à partir de (2.47) après identification des paramètres micromécaniques suivant la procédure décrite au paragraphe 5.2.3. Concentration interfaciale en molécules nm^{-2} \circ , 0,64; ∇ , 1,28; \diamond , 1,71; \triangle , 2,79; \square , 3,86.

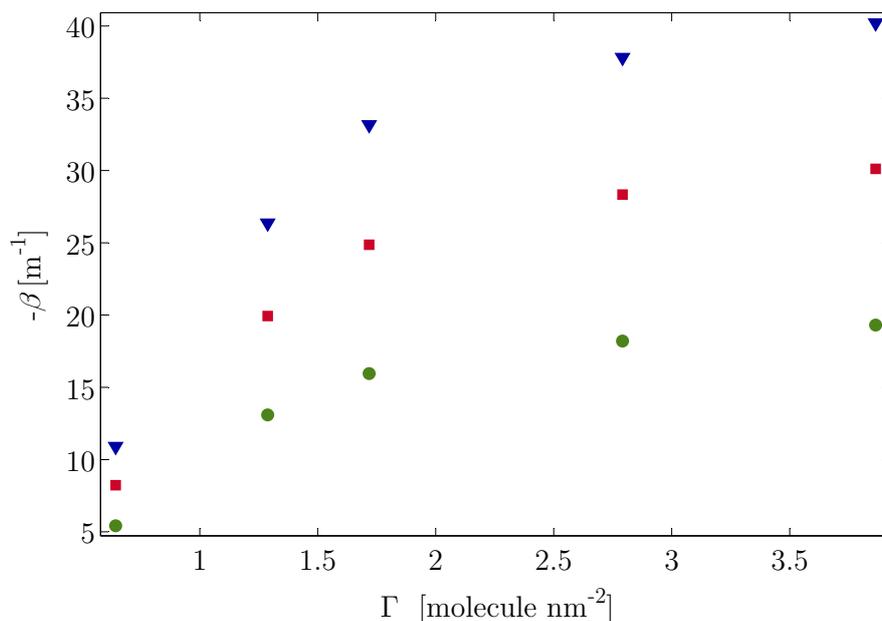


FIG. 5.16 – Evolution du coefficient d’atténuation β en fonction de la concentration en DOGS à l’interface pour différentes fréquences : \circ , $f = 30$ Hz ; \square , $f = 50$ Hz ; ∇ , $f = 70$ Hz. Les valeurs présentées sont déterminées par interpolation à partir des courbes théoriques ajustées sur les points expérimentaux de la figure 5.15.

DOGS différentes. En revanche pour les fortes concentrations nous obtenons des valeurs sensiblement différentes. Dans le cas d’ondes capillaires, nous n’observons pas la seconde transition de phase mesurée par la méthode de Wilhelmy lors de la compression de la monocouche.

Les observations réalisées par Thomas (2005) par microscopie à l’angle de Brewster (voir figure 1.8), au cours de la compression, révèlent une organisation de la monocouche sous forme de domaines d’agrégation lipidique. Or la coexistence de phases liquide expansé et liquide condensé persiste sur l’ensemble de la compression. Les mesures effectuées par la méthode d’ondes capillaires, sont réalisées à concentration imposée en l’absence de compression, ce qui constitue une différence notable si l’on envisage que l’équilibre entre les phases liquide expansée et liquide condensée est lent à s’établir. Il est donc possible que lors de la compression les valeurs mesurées ne correspondent pas rigoureusement à l’équilibre thermodynamique. De telles différences qualitatives (absence de plateaux, pente de l’isotherme plus ou moins déformée) sont relevées par exemple sur les isothermes d’adsorption d’acides pentadécanoïque ou hexadécanoïque (Pallas & Pethica, 1985) selon quelles sont obtenues par compression ou par ajouts successifs de molécules tensioactives. Néanmoins d’autres expériences seraient nécessaires pour interpréter rigoureusement la différence observée dans nos expériences.

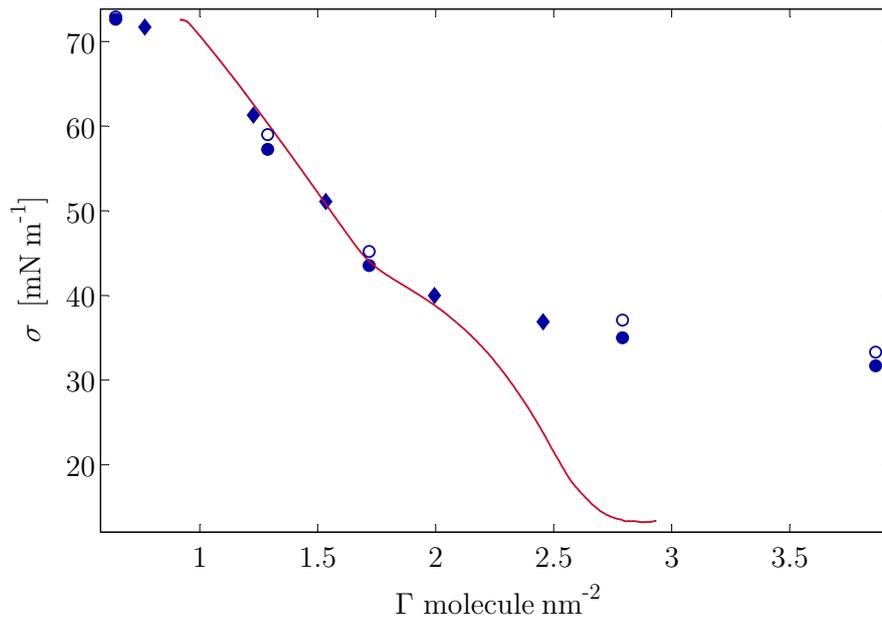


FIG. 5.17 – Comparaison de la tension de surface mesurée par la méthode de Wilhelmy et la technique d'ondes capillaires. Les deux séries de points (◆ et ○) correspondent à deux solutions de DOGS différentes. Les symboles pleins (●) représentent la valeur approchée de σ calculée à partir de la relation (5.3). Les symboles vides (○) donnent la valeur précise de σ après identification en suivant la procédure décrite au paragraphe 5.2.3. Les quantités de DOGS prélevées à partir de la seconde solution, environ 40% plus concentrée que la première, ont été multipliées par 1,4 afin d'obtenir un bon ajustement des deux séries de points.

Afin d'obtenir une valeur précise de la tension de surface, il est nécessaire de prendre en considération le coefficient β qui dépend en outre des paramètres rhéologiques de l'interface. La détermination fine de σ implique donc de procéder simultanément à une évaluation de ces paramètres.

Paramètres rhéologiques

Considérations sur l'élasticité interfaciale

Les paramètres rhéologiques qui caractérisent le comportement viscoélastique de l'interface sont susceptibles d'évoluer en fonction de la fréquence d'agitation. Nous avons vu au chapitre 3 que les paramètres rhéologiques de composition, sont directement liés au transport chimique au sein de l'interface (et entre l'interface et la sous-phase dans le cas d'un tensioactif partiellement soluble) qui dépend de la fréquence de sollicitation, même en présence d'un tensioactif insoluble comme le DOGS. A titre d'illustration, considérons le cas de la monocouche correspondant à une concentration de 1,7 molécule nm⁻². La figure 5.18 similaire à la figure 2.12

représente en bleu l'évolution du coefficient d'atténuation sur une plage de paramètres rhéologiques pour une tension de surface de $45,2 \text{ mN m}^{-1}$ et une fréquence de 46 Hz qui correspondent au cas envisagé expérimentalement. La comparaison avec la valeur expérimentale de β d'environ -24 m^{-1} permet de déterminer, par lecture graphique, l'ensemble des valeurs possibles pour les paramètres rhéologiques de l'interface considérée expérimentalement. Cette comparaison consiste en l'intersection du plan de cote β avec la nappe bleue représentée sur la figure 5.18. L'ensemble des paramètres rhéologique correspondant à la ligne blanche sur la figure 5.18, permet d'estimer la valeur de l'élasticité dilatationnelle à environ 3 mN m^{-1} à 46 Hz soit nettement moins que l'élasticité de Gibbs de l'ordre 46 mN m^{-1} à fréquence nulle. En répétant cette opération pour chaque fréquence de mesure nous obtenons systématiquement de faibles valeurs d'élasticité.

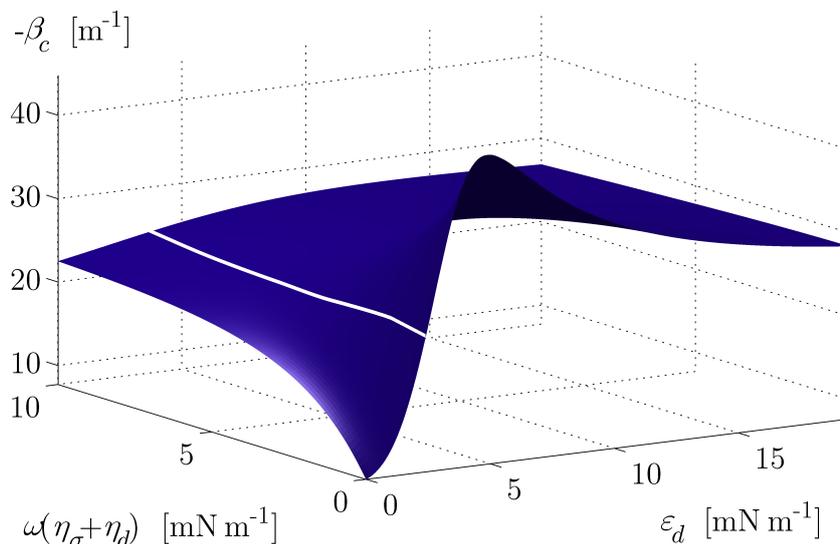


FIG. 5.18 – Visualisation de la ligne correspondant à une iso valeur de β de $-24,5 \text{ m}^{-1}$ sur la surface théorique calculée numériquement à partir de (2.47) pour une tension de surface de $45,2 \text{ mN m}^{-1}$ et une fréquence de 46 Hz correspondant à un point de mesure effectué pour une interface couverte d'une monocouche de DOGS à $1,72 \text{ molécules nm}^{-2}$.

Cette diminution ne peut pas s'expliquer par l'intermédiaire d'un comportement viscoélastique intrinsèquement interfacial qui ne pourrait provoquer qu'une augmentation de l'élasticité. En revanche, la diffusion au sein de l'interface a la capacité de gommer les gradients de concentration créés lors de l'étirement de la monocouche par le réseau d'ondes et de réduire ainsi la valeur de l'élasticité dilatationnelle (voir figure 3.2).

Identification des paramètres rhéologiques

Loi de comportement

Afin de tenir compte de cette dépendance en fréquence, nous avons utilisé l'expression 3.94 en régime stationnaire :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - i \frac{D_\sigma k^2}{\omega} \right)^{-1}, \quad (5.4)$$

pour modéliser le module dilatationnel ε caractéristique du comportement rhéologique lié au transport chimique pour un surfactant insoluble. Le paramètre D_σ est la diffusivité interfaciale. Le comportement intrinsèquement interfacial est quant à lui supposé purement visqueux. Il est pris en compte par l'intermédiaire du paramètre η_σ défini comme la somme de la viscosité dilatationnelle κ_σ et de la viscosité de cisaillement μ_σ . Le module dilatationnel global qui tient compte à la fois du transport chimique et du comportement intrinsèquement interfacial s'écrit donc :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \left(1 - i \frac{D_\sigma k^2}{\omega} \right)^{-1} + i \omega \eta_\sigma. \quad (5.5)$$

Les trois paramètres ε_0 , D_σ et η_σ de l'expression (5.5) sont supposés indépendants de la fréquence et peuvent donc être identifiés à partir de la dépendance en fréquence du nombre d'onde et du coefficient d'atténuation.

Procédure d'identification

La démarche retenue consiste à identifier les paramètres d'intérêt qui permettent un ajustement optimal des expressions théoriques du nombre d'onde et du coefficient d'atténuation avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Le point délicat réside dans l'expression théorique de ces deux nombres. En effet, la relation de dispersion 2.47 ne permet pas d'obtenir une expression analytique explicite du nombre d'onde. Nous avons donc commencé l'identification en utilisant la relation simplifiée (2.68) qui permet d'obtenir une première estimation des différents paramètres. Afin de limiter dans un premier temps le nombre de paramètres à identifier, la tension de surface est imposée à la valeur calculée à partir de la relation 5.3 (état initial inviscide) et l'élasticité de Gibbs est imposée à la valeur calculée à partir de l'isotherme d'adsorption (état initial statique). Remarquons que les variations locales de concentration, provoquées par les ondes, sont liées à un étirement ou une compression locale de l'interface à vitesse imposée par l'agitation de l'interface. Lors de ces changements locaux de concentration,

on peut supposer que les domaines condensés et expansés de l'interface ne sont plus à l'équilibre thermodynamique. Par conséquent, l'élasticité de Gibbs à utiliser est plutôt commensurable avec celle calculée à partir de l'isotherme mesurée sur cuve de Langmuir plutôt qu'à partir de l'isotherme obtenu par les mesures d'ondes capillaires qui délivre une valeur de la tension de surface caractéristique d'un système globalement à l'équilibre thermodynamique.

Du fait de la faible sensibilité du coefficient d'atténuation aux paramètres rhéologiques interfaciaux (voir figure 2.21), nous ne pouvons espérer obtenir qu'un ordre de grandeur des paramètres d'intérêts. La figure 5.19 présente la valeur de l'incertitude entre les points expérimentaux et les points obtenus à partir de la relation simplifiée sur la gamme de diffusivité et de viscosité interfaciale balayée lors de l'identification, pour une concentration en DOGS de $1,7 \text{ molécule nm}^{-2}$. Cette figure confirme la faible sensibilité du coefficient d'atténuation aux paramètres caractéristiques, l'incertitude ne variant que 6% à 11% sur l'ensemble de la gamme de paramètres considérée. Néanmoins on peut distinguer un minimum localisé autour d'une diffusivité de l'ordre de $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

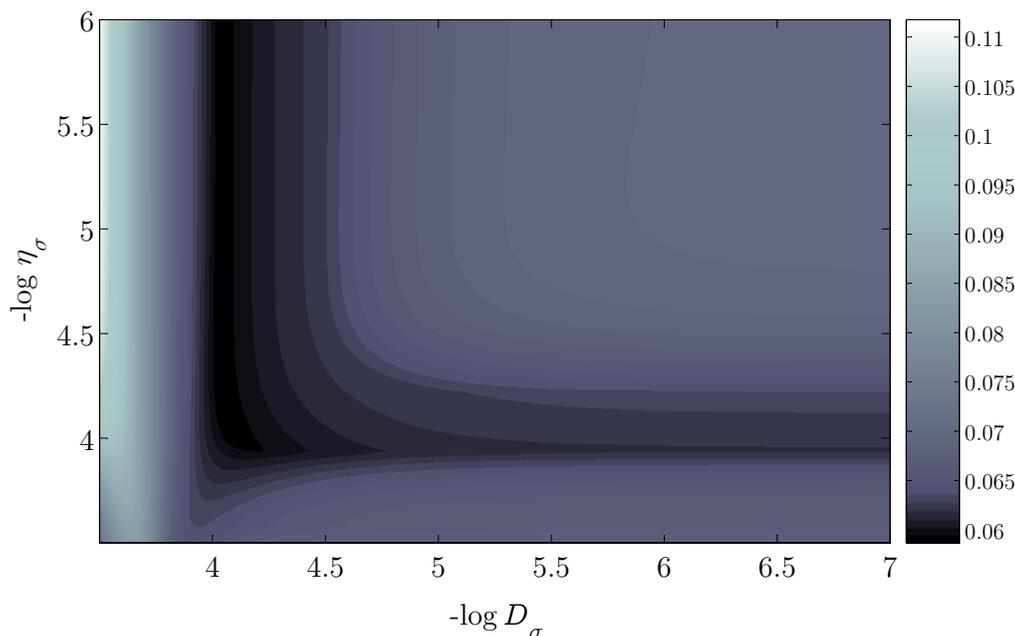


FIG. 5.19 – Représentation de l'incertitude entre les points de mesures et les valeurs théoriques données par la relation approchée (2.68) en fonction de la valeur de la diffusivité interfaciale D_σ et de la viscosité $\eta_\sigma = \kappa_\sigma + \mu_\sigma$, dans le cas d'une monocouche de DOGS sur eau pure à la concentration $1,72 \text{ molécules nm}^{-2}$.

On procède alors à une détermination précise de la tension de surface qui est calculée comme la moyenne des valeurs obtenues à partir de la relation 2.47 où les paramètres rhéologiques sont remplacés par ceux obtenues à l'issue de la première étape d'identification. L'erreur sur la tension de surface est alors inférieure à 1 mN m^{-1} . On remarquera sur la figure 5.17, le faible écart entre les valeurs calculées par la relation 5.3 et celles déterminées par identification.

Pour obtenir une meilleure évaluation des paramètres rhéologiques on suit ensuite une procédure similaire à celle proposée par Brown *et al.* (2002) qui consiste à déterminer le minimum d'incertitude, entre les points expérimentaux et les points théoriques, calculés numériquement. Le minimum est recherché en balayant un encadrement des valeurs obtenues lors de la première étape d'identification. A l'issue de cette dernière étape on obtient les valeurs présentées dans le tableau 5.1, qui permettent d'obtenir les courbes théoriques présentées sur la figure 5.15.

Γ_{DOGS} [molécule nm^{-2}]	σ [mN m^{-1}]	ϵ_0 [mN m^{-1}]	D_σ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	η_σ [mN s m^{-1}]
0.64	72.9	9	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$
1,28	59	55	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
1,71	45.2	46	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
2,79	37.1	47	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
3,86	33.3	60	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$

TAB. 5.1 – Valeurs de la tension de surface σ , de l'élasticité de Gibbs ϵ_0 , de la diffusivité interfaciale D_σ , et de la viscosité interfaciale $\eta_\sigma = \kappa_\sigma + \mu_\sigma$ en fonction de la concentration interfaciale Γ en DOGS.

Module dilatationnel et diffusivité interfaciale

La diffusivité interfaciale pour l'ensemble des concentrations envisagées est de l'ordre de $10^{-3} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ et subit globalement une décroissance au cours de l'enrichissement de l'interface. Ces valeurs sont particulièrement élevées par rapport à celles traditionnellement évoquées dans la littérature de l'ordre 10^{-9} à $10^{-7} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (Monroy *et al.*, 1998; Valkovska & Danov, 2000; Dimova *et al.*, 2000). De si faibles valeurs de D_σ ne pourraient cependant pas expliquer la décroissance importante de l'élasticité dilatationnelle ϵ_d . Il est important de remarquer que l'expression

5.4 résulte d'un modèle en perturbation à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$. Les termes de convection et d'inflation à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ n'ont donc pas été pris en compte. Il est possible qu'ils jouent en réalité un rôle non négligeable. En conséquence, la diffusivité D_σ que nous obtenons, serait un paramètre qui caractériserait à la fois la diffusivité interfaciale et les phénomènes de transport d'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$. Il est aussi possible que la loi de Fick utilisée pour modéliser le mécanisme de diffusion interfaciale ne soit pas appropriée dans le cas d'une monocouche présentant une structuration complexe telle que celle rencontrée dans le cas du DOGS. En tenant compte des valeurs élevées de D_σ , mesurées, la figure 5.20 présente l'évolution de la viscosité dilatationnelle η_d et de l'élasticité dilatationnelle ε_d en fonction de la fréquence.

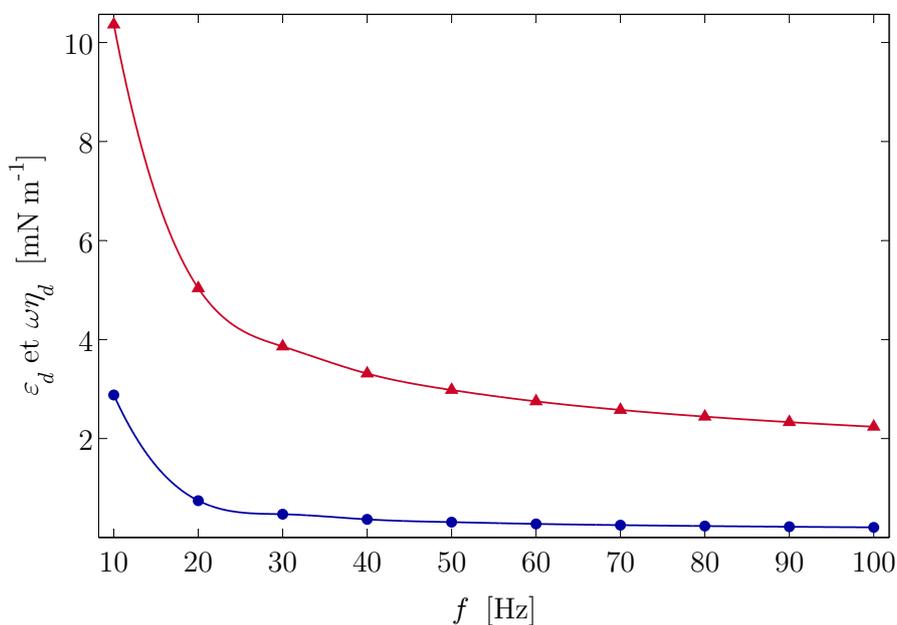


FIG. 5.20 – Evolution théorique de l'élasticité dilatationnelle ε_d (○) et du produit de la viscosité dilatationnelle η_d par la pulsation ω (Δ) calculées pour les valeurs de l'élasticité de Gibbs ε_0 et de la diffusivité interfaciale D_σ identifiées à partir des valeurs expérimentales correspondant à une concentration interfaciale en DOGS de $1,71 \text{ molécule nm}^{-2}$.

Viscosité intrinsèque à l'interface

La valeur de η_σ est la somme des viscosités de dilatation et de cisaillement. La viscosité de cisaillement est généralement faible devant la viscosité de dilatation comme le montre Cicuti & Terentjev (2005). On peut donc considérer que les valeurs obtenues sont commensurables avec la viscosité dilatationnelle. On remarque une évolution croissante de la viscosité au cours de l'enrichissement de l'interface de plusieurs ordres de grandeur.

5.2.3 Sensibilité à la présence de brins d'ADN à l'interface

Une première série d'expériences, destinée à révéler la sensibilité du système à la présence de brins d'ADN à l'interface, a été réalisée en utilisant des brins d'ADN de thymus de veau. De part leur taille importante ces brins d'ADN sont susceptibles d'induire une modification notable des propriétés interfaciales lors de leur capture à l'interface. La dépendance fréquentielle du nombre d'onde κ et du coefficient d'atténuation β , identifiés à partir de mesures réfractométriques, est présentée sur la figure 5.21, pour chaque composition du système envisagée.

Les deux premières expériences sont réalisées en l'absence de monocouche lipidique. La sous-phase est composée uniquement d'eau pure dans le premier cas puis enrichie en ADN à la concentration 10^{-8} M dans le second cas. Lors de ces deux expériences, nous ne remarquons aucune variation du nombre d'onde κ et une augmentation infime du coefficient d'atténuation β . Ce résultat signifie que les brins d'ADN ne sont pas amphiphiles. Ajoutons à présent une monocouche de DOGS à la surface de chacune des sous-phases considérées. La présence des molécules lipidiques insolubles sur la sous-phase d'eau pure conduit à une augmentation significative du nombre d'onde et du coefficient d'atténuation. En présence d'ADN en sous-phase, cette augmentation est encore plus significative. Les molécules de DOGS se comportent comme des médiateurs permettant de capturer les brins d'ADN à l'interface par interactions électrostatiques. Lors de cette capture les brins d'ADN modifient l'organisation de la monocouche de DOGS. Ce changement de morphologie de l'interface s'accompagne d'une évolution notable de ses propriétés micromécaniques. L'augmentation de κ et β reflète une diminution de la tension de surface lors de l'enrichissement de l'interface en molécules lipidiques puis lors de l'adsorption des brins d'ADN. On note simultanément une diminution de l'élasticité de Gibbs et de la diffusivité D_σ dont les valeurs sont données dans le tableau 5.2. Pour l'identification des paramètres interfaciaux nous supposons que les interactions entre les molécules de DOGS et les brins d'ADN sont suffisamment importantes pour considérer les complexes ADN-DOGS comme irréversibles et donc insolubles.

Cette sensibilité à la présence d'ADN adsorbé à la monocouche de DOGS nous incite à présent à étudier la possibilité de détecter la nature des brins adsorbés. Nous cherchons en particulier à distinguer l'adsorption de brins non complémentaires (adsorption de simples brins) de l'adsorption de brins complémentaires hybridés (adsorption de doubles brins).

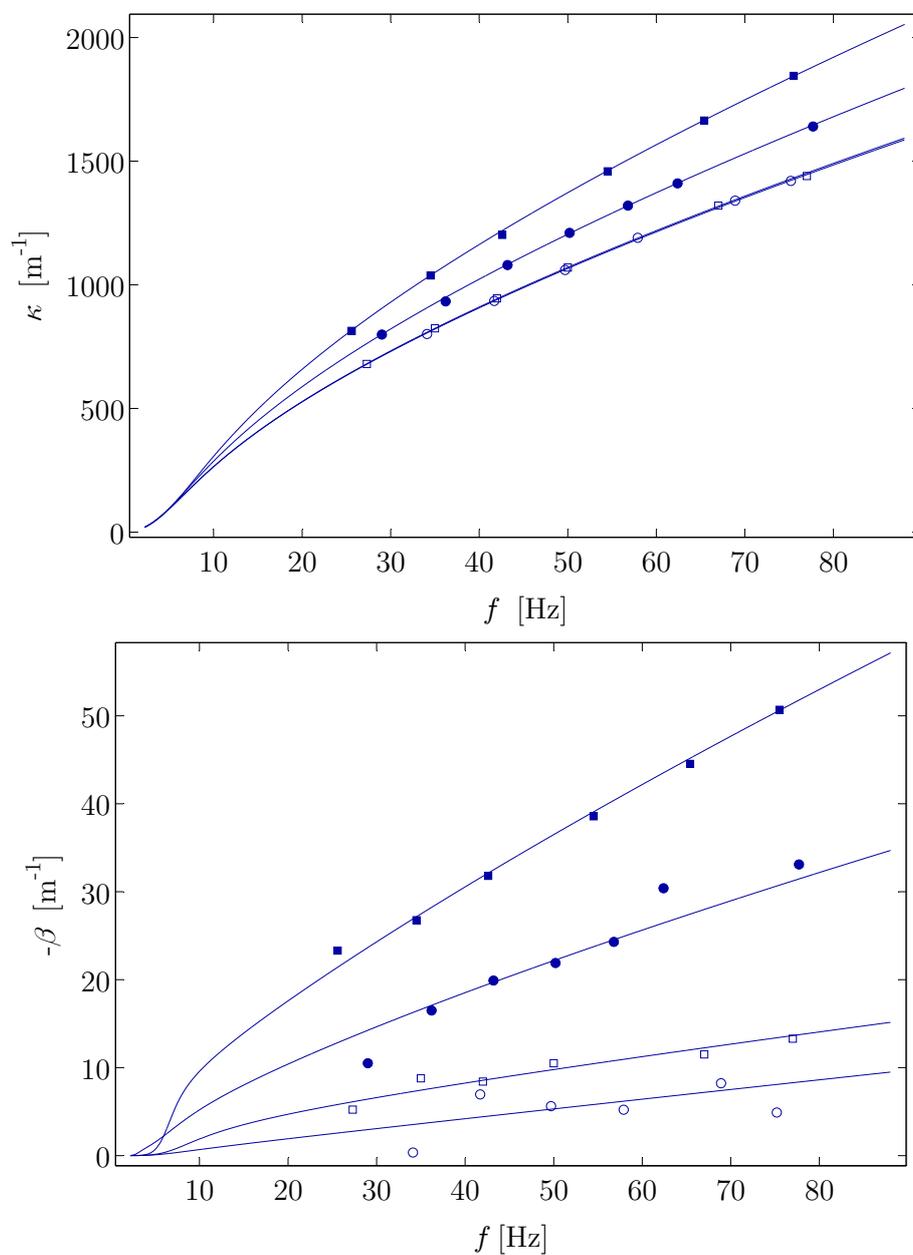


FIG. 5.21 – Nombre d'onde κ (en haut) et coefficient d'atténuation β (en bas) en fonction de la fréquence pour différentes compositions de l'interface et de la sous-phase une fois l'équilibre thermodynamique atteint à 23° C. \circ , eau pure; \square , solution d'ADN de thymus de veau à 10^{-8} M; \bullet , sous-phase d'eau pure couverte d'une monocouche de DOGS à la concentration $1,53 \text{ molécule nm}^{-2}$; \blacksquare solution d'ADN de thymus de veau couverte d'une monocouche DOGS à la concentration $1,53 \text{ molécule nm}^{-2}$.

Composition	σ mN m ⁻¹	ϵ_0 mN m ⁻¹	D_σ m ² s ⁻¹
1. eau pure	72.8	0	–
2. eau pure avec ADN	71.8	2.5	$5 \cdot 10^{-4}$
3. Sous-phase d'eau pure couverte de DOGS	51.2	55	$1.5 \cdot 10^{-3}$
4. Sous-phase avec ADN couverte de DOGS	34.2	10	$1.6 \cdot 10^{-4}$

TAB. 5.2 – Valeurs de la tension de surface σ , de l'élasticité de Gibbs ϵ_0 , de la diffusivité interfaciale D_σ en fonction de la composition à l'équilibre thermodynamique. Dans les cas 2 et 4, la sous-phase est enrichie en ADN de thymus de veau à la concentration 10^{-8} M. Dans les cas 3 et 4, l'interface est couverte d'une monocouche de DOGS à la concentration $1,53$ molécule nm⁻². Lors de l'identification, la viscosité interfaciale η_σ n'est pas prise en compte.

5.2.4 Sensibilité à l'hybridation

Les expériences effectuées, en présence d'oligonucléotides de 22 bases, visent à mettre plus clairement en évidence la sensibilité de l'interface à la présence de molécules hybridées ou non. Ces expériences, qui consistent à déposer une monocouche de DOGS à la concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm⁻² sur une sous-phase de concentration homogène enrichie en différents oligonucléotides (complémentaires, ou non complémentaires), sont réalisées suivant deux approches distinctes :

- Les premières s'inspirent directement du protocole biochimique exposé dans la thèse de Daphné Thomas, fondé sur l'injection d'oligonucléotides dans la sous-phase. Lors de ces expériences préliminaires, une première injection d'un nucléotide par exemple (dT)₂₂ est suivie d'une seconde injection contenant soit le nucléotide complémentaire (dA)₂₂, soit le même nucléotide (dT)₂₂ *de facto* non complémentaire de celui injecté la première fois. A l'issue des deux injections, la sous-phase contient donc soit une même quantité des deux nucléotides complémentaires, (dA)₂₂ plus (dT)₂₂, soit une quantité double d'un seul nucléotide (dT)₂₂. Pour les mesures présentées ici, nous comparons le cas d'une sous-phase enrichie en (dT)₂₂ non hybridés à la concentration 7,8 M au cas d'une sous-phase enrichie en (dA)₂₂ et (dT)₂₂ à la concentration 3,9 M, et qu'on laisse s'hybrider en (dT)₂₂-(dA)₂₂ pendant 24 heures avant les mesures.
- Les secondes expériences visent à prendre en compte l'affinité très différente des deux oligonucléotides pour le DOGS. Les mesures présentées par

Thomas (2005) révèlent en effet que la capture de $(dT)_{22}$ par le DOGS est énergétiquement beaucoup plus favorable que celle de $(dA)_{22}$. La stratégie retenue ici est similaire à celle évoquée au paragraphe 1.2.2 où l'on envisage la solubilisation de sondes biotinylées, dans l'échantillon à analyser avant fonctionnalisation de l'interface. Les sondes, hybridées ou non, sont alors les seules molécules capables de se fixer à l'interface. Dans le cas présent, seul le $(dT)_{22}$ a la capacité d'être capturé par la monocouche de DOGS. Il peut donc tenir le rôle de la molécule sonde tandis que le $(dA)_{22}$ est la molécule cible. Dans cette configuration, la sous-phase enrichie en molécules sondes, contient ou non des molécules cibles pouvant s'hybrider avec les sondes. Pour nos mesures nous avons ainsi comparé le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$, cette fois à la concentration 3,9 M, au cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la même concentration.

La première série d'expériences a été réalisée à 20° , la seconde à 23° .

Détection par interférométrie

Les figures 5.22 et 5.23 présentent les spectres d'amplitude obtenus après une heure d'incubation. La figure 5.22 montre que la présence d'oligonucléotides en sous-phase a un impact notable, tant sur l'amplitude que sur les fréquences de résonance, dont le nombre augmente significativement. La nature des oligonucléotides adsorbés peut de plus être distinguée sans ambiguïté. Les oligonucléotides simples brins $(dT)_{22}$ induisent une atténuation plus importante que les oligonucléotides hybridés et les pics de résonance, correspondant à chaque composition sont nettement séparés.

La figure 5.23, permet de comparer deux sous-phases enrichies avec la même quantité de $(dT)_{22}$, respectivement en présence et en absence de $(dA)_{22}$. Les spectres obtenus présentent des caractéristiques similaires à celles observées dans le cas précédent : amplitude plus faible en présence de $(dT)_{22}$ simples brins et distinction nette des pics de résonance. A partir du décalage entre les deux spectres d'amplitudes, on en déduit une variation de tension de surface de l'ordre de 5mN m^{-1} (voir paragraphe 5.3.2)

La figure 5.24 permet de comparer les spectres obtenus lors de chaque série de mesures pour une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. On remarque une très bonne reproductibilité des mesures, bien qu'elles aient été réalisées à des températures légèrement différentes et à partir de solutions d'oligonucléotide et de DOGS produite et stockées à des dates différentes. Dans le cas des sous-phases enrichies en $(dT)_{22}$, les spectres, superposés sur la figure 5.25, présentent des amplitudes voisines. On remarque en revanche un léger décalage fréquentiel entre

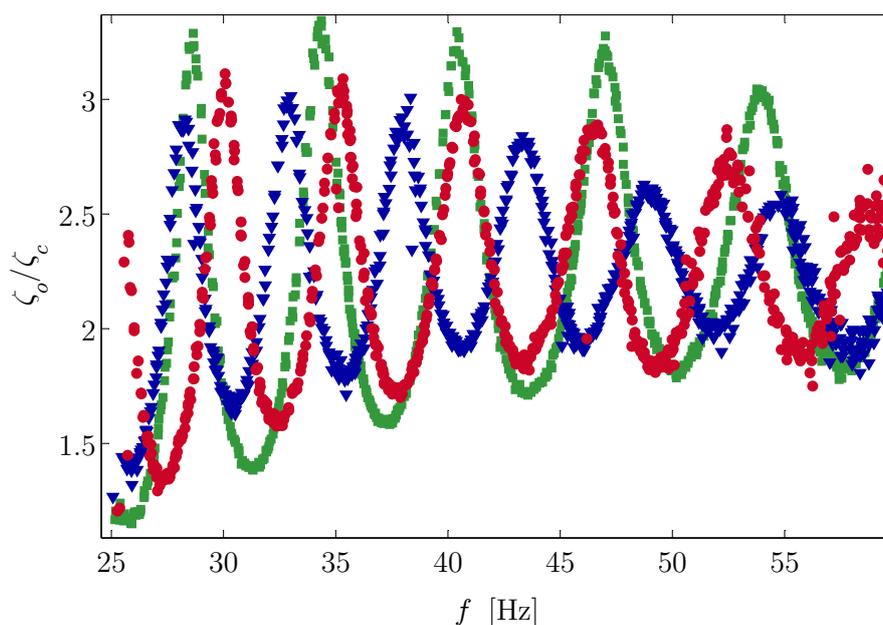


FIG. 5.22 – Comparaison entre les spectres obtenus après une heure d’incubation dans le cas d’une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration de 3,9 M (○) et dans le cas d’une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ à la concentration double de 7,8 M (▽) ainsi que pour une sous-phase d’eau pure (□) lorsque la surface est couverte par une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38 \text{ molécules nm}^{-2}$.

les deux spectres. Les pics de résonance correspondant au spectre obtenu avec la plus faible concentration de $(dT)_{22}$ sont légèrement plus resserrés. Ce décalage signifie que la tension de surface est légèrement plus faible (décalage de l’ordre du mN m^{-1}) en présence de la plus faible concentration en $(dT)_{22}$, nous reviendrons plus loin sur ce résultat surprenant.

Détection par réfractométrie

Dans la seconde série d’expériences, nous avons caractérisé les deux systèmes après une nuit d’incubation, par réfractométrie. Le nombre d’onde et le coefficient d’atténuation sont représentés en fonction de la fréquence respectivement sur le graphe 5.26 et 5.27 pour chaque composition. La différence entre les courbes caractéristiques de chaque composition est peu marquée mais suffisante pour mettre en évidence un abaissement de tension de surface légèrement plus important, de l’ordre de $2,3 \text{ mN m}^{-1}$ dans le cas d’une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$. Le tableau 5.3 qui rassemble les valeurs des paramètres micromécaniques pour chaque composition, révèle une élasticité de Gibbs plus importante et en revanche une viscosité η_σ plus faible pour une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. L’ordre de

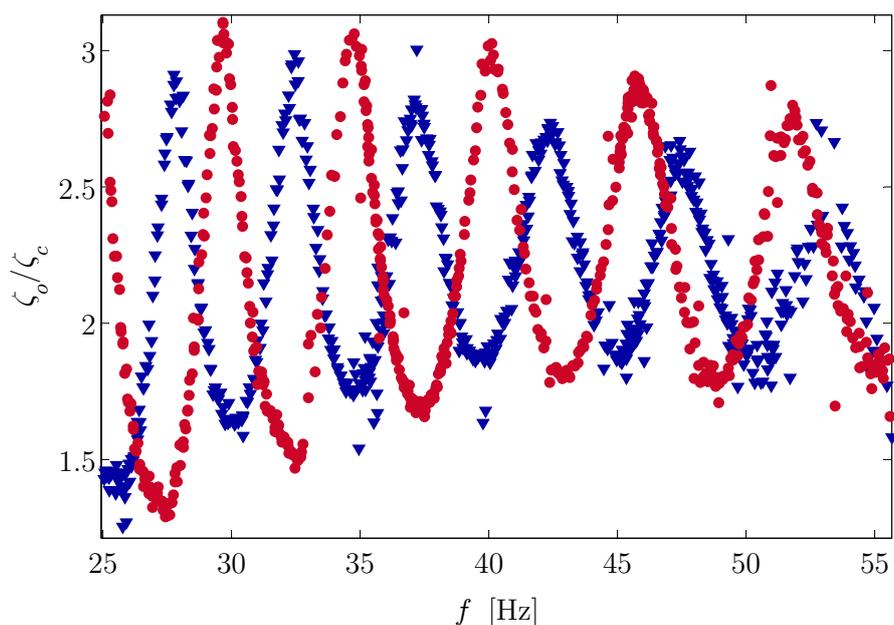


FIG. 5.23 – Comparaison entre les spectres obtenus à l'équilibre thermodynamique dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \text{ M}$ (\circ) et dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ à la même concentration (\square) lorsque la surface est couverte par une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38 \text{ molécules nm}^{-2}$.

grandeur de la diffusivité interfaciale est identique dans les deux cas.

Composition de la sous-phase	σ [mN m ⁻¹]	ϵ_0 [mN m ⁻¹]	D_σ [m ² s ⁻¹]	η_σ [mN s m ⁻¹]
1. $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	40	37	10^{-3}	10^{-5}
2. $(dT)_{22}$ $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	37,7	47	10^{-3}	10^{-4}

TAB. 5.3 – Valeurs de la tension de surface σ , de l'élasticité de Gibbs ϵ_0 , de la diffusivité interfaciale D_σ , et de la viscosité interfaciale $\eta_\sigma = \kappa_\sigma + \mu_\sigma$ en fonction de la composition de la sous-phase après 14 h d'incubation à la suite du dépôt de DOGS à l'interface (concentration en DOGS $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$).

Les mesures effectuées en régime statique pour différentes périodes d'incubation semblent indiquer une diminution de l'écart de tension de surface, entre les deux compositions, envisagée au cours du temps. Au bout d'une heure d'incubation la différence est de l'ordre de 5 mN m^{-1} . Après une nuit d'incubation, elle n'est plus que de 2 mN m^{-1} environ. Afin de suivre l'écart de comportement entre les deux systèmes considérés nous avons procédé à une étude en régime transitoire

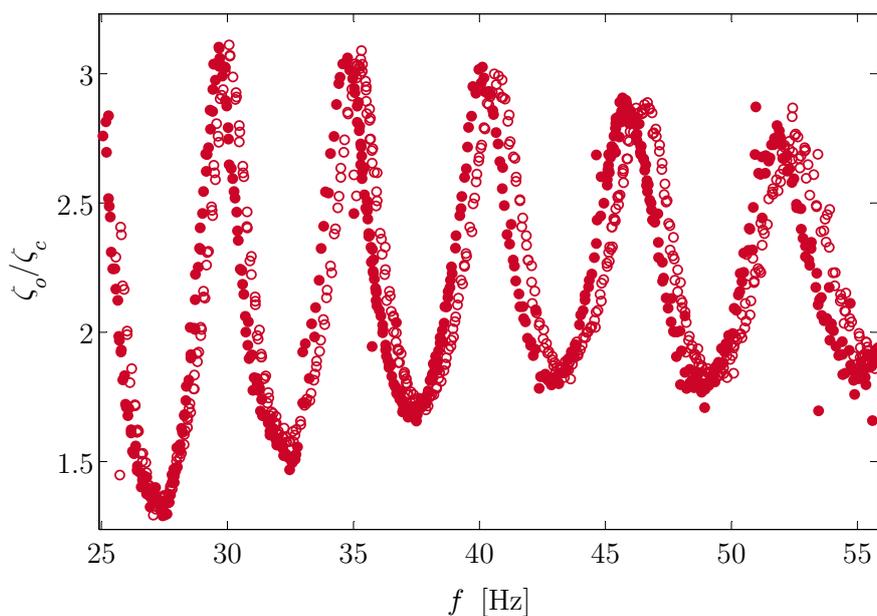


FIG. 5.24 – Comparaison entre deux séries de mesures effectuées dans les mêmes conditions après une heure d'incubation. La sous-phase est enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration 3,9 M et la surface est couverte par une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} . Les mesures représentées par les symboles vides ont été réalisées à 20° et celle représentées par les symboles pleins à 23° C.

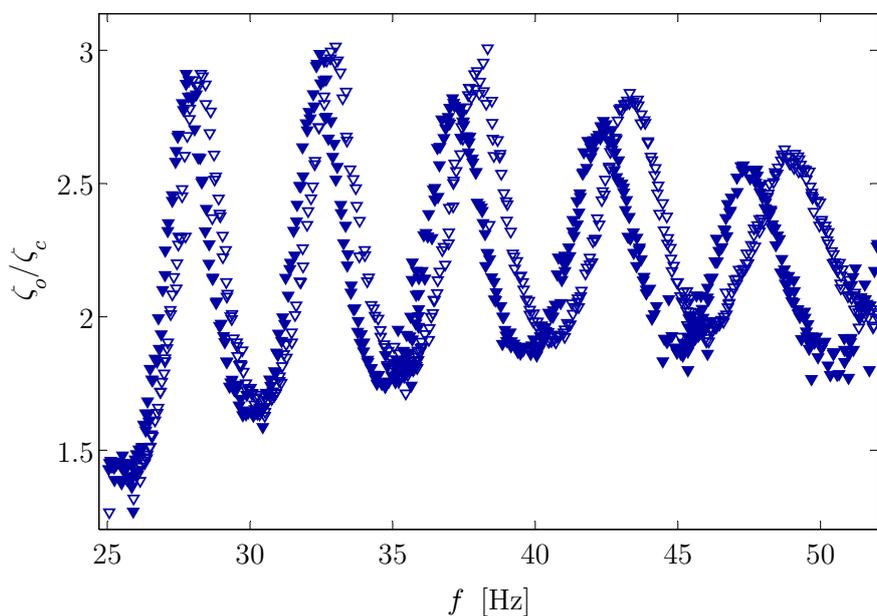


FIG. 5.25 – Comparaison entre deux séries de mesures effectuées après une heure d'incubation. La sous-phase est enrichie en $(dT)_{22}$ à la concentration 7,8 M dans le premier cas (\blacktriangledown), et 3,9 M dans le second cas (∇). La surface est couverte par une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} . Les mesures représentées par les symboles vides ont été réalisées à 20° et celles représentées par les symboles pleins à 23° C.

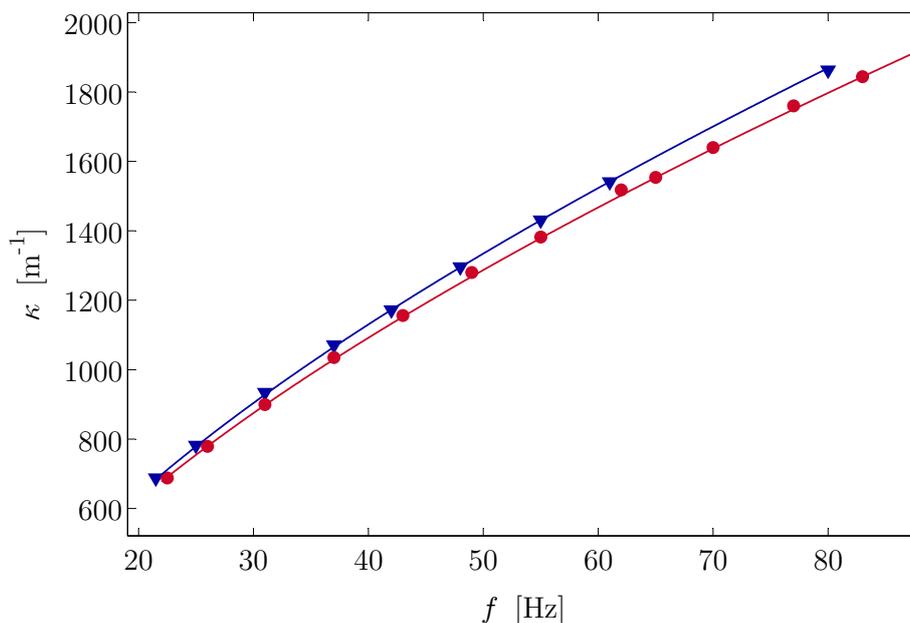


FIG. 5.26 – Nombre d'onde en fonction de la fréquence pour différentes compositions de la sous-phase après une heure d'incubation à 23° C. L'interface est couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm⁻². □, ○, solution de (dT)₂₂-(dA)₂₂ à 3,9 10⁻⁸ M; ▽ solution de (dT)₂₂ à 3,9 10⁻⁸ M.

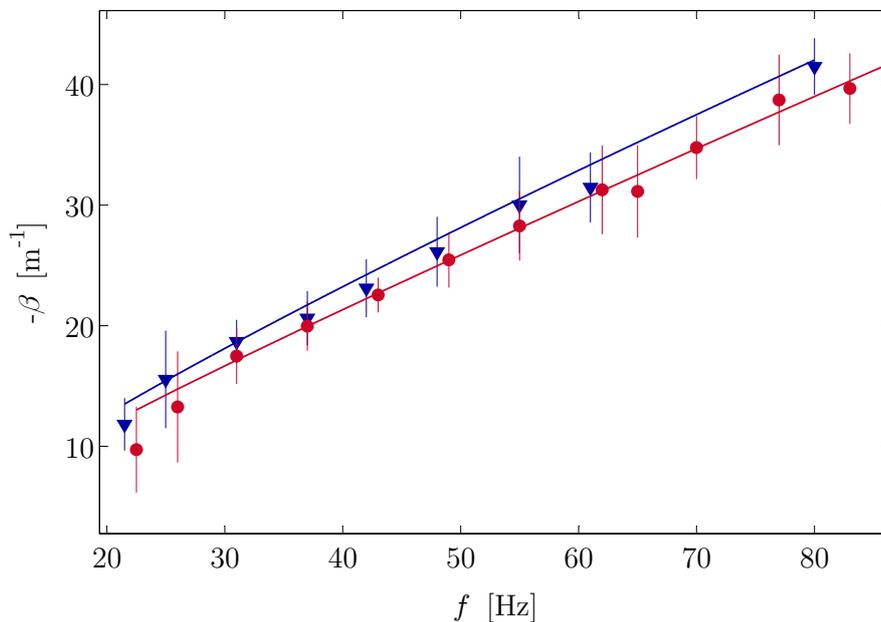


FIG. 5.27 – Coefficient d'atténuation en fonction de la fréquence pour différentes compositions de la sous-phase après une heure d'incubation à 23° C. L'interface est couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm⁻². □. Seule la sous-phase change. ○, solution de (dT)₂₂-(dA)₂₂ à 3,9 10⁻⁸ M; ▽ solution de (dT)₂₂ à 3,9 10⁻⁸ M.

qui permet de mettre en évidence la cinétique de vieillissement de l'interface pour chaque composition de sous-phase

5.3 Etude du transitoire chimique au cour de l'adsorption d'ADN

Lors des premières expériences, réalisées en régime transitoire la monocouche de DOGS était formée au préalable ; son équilibre thermodynamique était atteint avant toute injection d'oligonucléotides dans la sous-phase. Cette injection marquait alors le début du régime transitoire. Le suivi de la géométrie de l'interface fut réalisé par réfractométrie, seule technique disponible alors pour cette expérience réalisée de concert avec Daphné Thomas du LGEB. Les résultats de ces mesures, sont donc également commentés dans la thèse de Thomas (2005). Ils mettent clairement en évidence une évolution notable de la tension de surface, suite à l'injection d'un premier type de nucléotide. Ils semblent indiquer aussi une sensibilité à l'injection d'un second nucléotide complémentaire ou non du premier. Du fait de la faible résolution temporelle de la technique réfractométrique, il ne nous a pas été possible de suivre précisément le vieillissement interfacial au cours des premières minutes qui suivent l'injection. Notons d'autre part que la stratégie, que nous avons envisagée alors, ne permettait pas de connaître précisément la concentration en oligonucléotides au voisinage de l'interface. L'injection réalisée à une profondeur imprécise, engendrait une étape lente d'homogénéisation de la sous-phase par diffusion volumique, qui se superposait au phénomène de capture des oligonucléotides par la monocouche de DOGS. Il était alors difficile d'attribuer la cinétique du vieillissement observé à l'un ou à l'autre de ces phénomènes. Enfin l'injection d'un volume supplémentaire de fluide dans la sous-phase, modifie la forme du ménisque statique, ce qui se traduit par une variation de l'amplitude des ondes, indépendante du vieillissement interfacial

5.3.1 Spectre d'amplitude

La nouvelle stratégie envisagée ici consiste à étudier le transitoire chimique qui suit le dépôt de DOGS à l'interface sur une sous-phase préalablement enrichie en oligonucléotides complémentaires ou non. La cinétique d'homogénéisation de la concentration du DOGS à l'interface est *a priori* rapide devant celle de la capture des oligonucléotides à l'interface. Nous espérons ainsi pouvoir observer spécifiquement la cinétique de ce dernier phénomène. Néanmoins, afin de valider cette différence d'échelle de temps, il est nécessaire de suivre le vieillissement

interfacial, dès les premiers instants qui suivent le dépôt lipidique. L'utilisation de l'interférométrie, qui permet de bénéficier d'une excellente résolution temporelle, semble donc toute indiquée pour cette expérience.

Pour l'ensemble des expériences ci-après, l'angle de contact relatif initial de l'interface au repos est imposé à -15° . Le balayage en continu de la fenêtre de fréquence comprise entre 45 et 55 Hz permet d'obtenir des spectres bidimensionnel temps-fréquence de l'amplitude au centre de l'interface tels que ceux présentés sur les figures 5.28 et 5.29. Sur ces spectres, les crêtes de couleur rouge représentent les points de résonance du réseau d'ondes. Chaque crête correspond à un mode de résonance particulier. L'évolution temporelle de la fréquence de résonance qui lui est associé, se traduit par le déplacement de la crête dans le repère temps-fréquence.

Sous-phase d'eau pure

Pour une sous-phase d'eau pure couverte ou non par une monocouche de DOGS, un seul mode de résonance est visible dans la fenêtre balayée. Pour le cas d'une monocouche de DOGS, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, sa fréquence de résonance devient constante (régime chimique établi). La crête du spectre ne subit plus de déviation suivant l'axe fréquentiel. Dans le cas de l'interface eau-air pure, la fréquence de résonance de 50.1 Hz est remarquablement stable. Sur les 40 min de mesure, la déviation maximale par rapport à la valeur moyenne est inférieure à 0,1 Hz soit une incertitude inférieure à 0,5%. On note une légère augmentation de l'amplitude, plus nettement visible sur la figure 5.32. Cette figure montre par ailleurs qu'à la différence du comportement extrêmement stable de la fréquence, l'amplitude subit des perturbation pouvant atteindre 10% de l'amplitude moyenne. Ces variations se manifestent par une légère dispersion des points autour d'une porteuse moyenne (en pointillé sur la figure 5.32). Elles sont liées à l'extrême sensibilité du réseau d'onde aux perturbations extérieures (claquement de porte, passage d'une voiture, ...), qui n'affectent en revanche que de manière infime les fréquences de résonance. L'augmentation globale de l'amplitude, dans le cas d'une interface d'eau pure, s'explique par l'accroissement progressif de l'angle de contact du fait de l'évaporation, qui provoque une diminution du volume de sous-phase. Cette augmentation reste néanmoins limitée et ne dépasse pas 10% de l'amplitude moyenne sur une heure.

Lors d'un dépôt de DOGS à l'interface, la fréquence de résonance subit instantanément un décalage de plusieurs Hz (voir figure 5.33), suivi par une évolution importante pendant les vingt premières minutes consécutives au dépôt. Durant cette étape, qui comprend la phase d'évaporation du solvant, *a priori* très rapide,

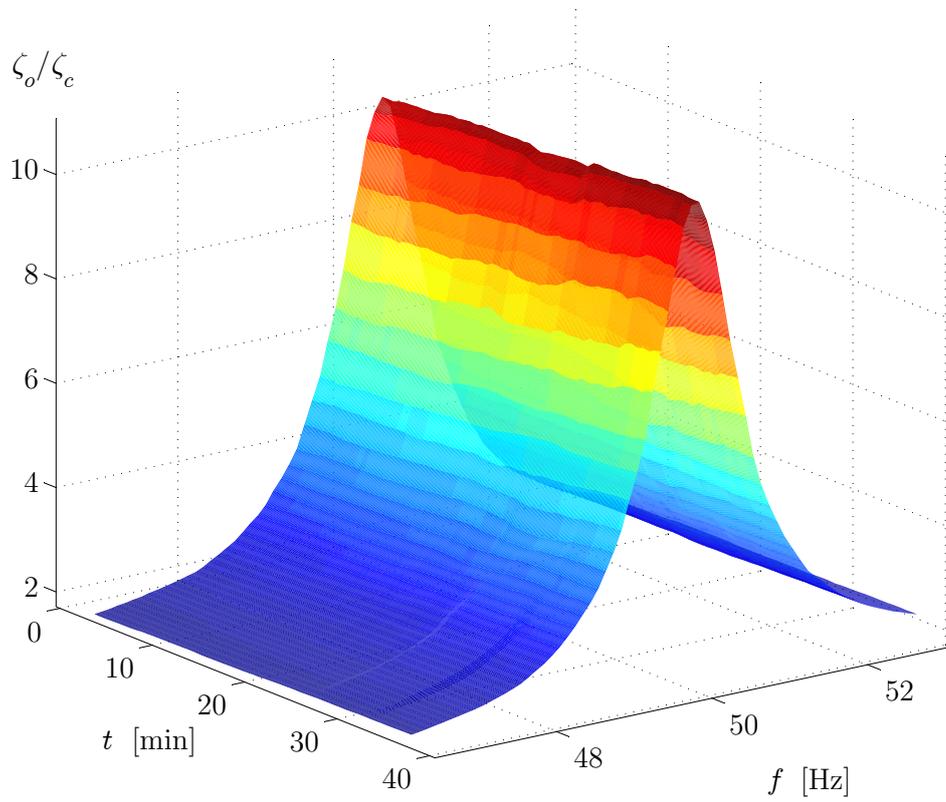


FIG. 5.28 – Evolution du spectre d'amplitude mesurée au cours du temps par interférométrie pour une sous-phase et une interface d'eau pure à 20° C.

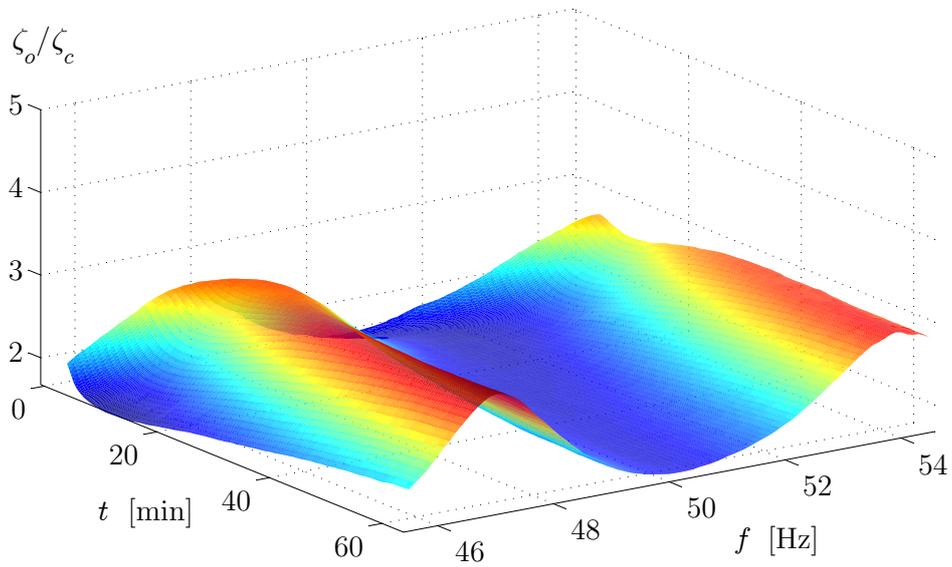


FIG. 5.29 – Evolution du spectre d'amplitude mesurée au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase d'eau pure, d'une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38 \text{ molécules nm}^{-2}$ à l'instant initial.

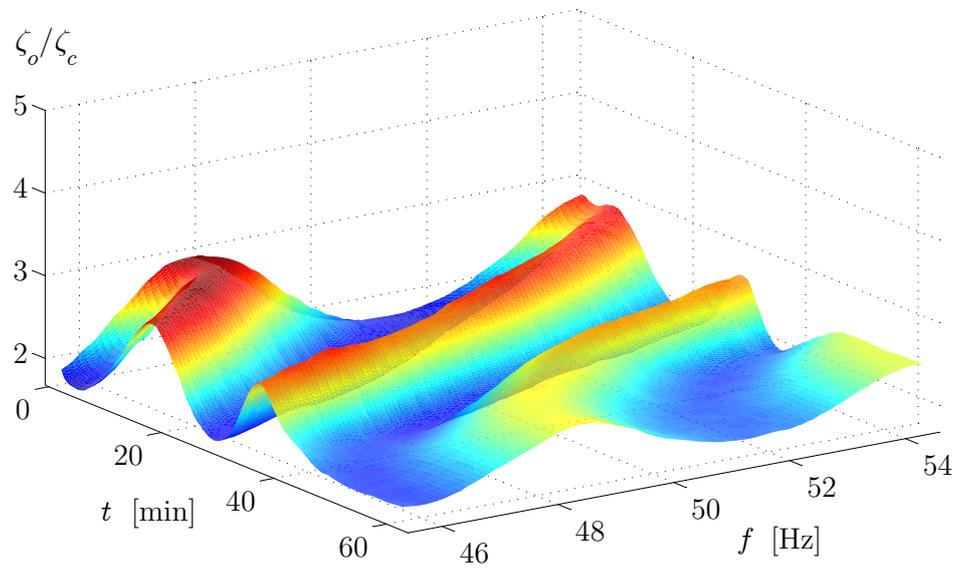


FIG. 5.30 – Evolution du spectre d'amplitude mesurée au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase de concentration $7,8 \cdot 10^{-8}$ M en $(dT)_{22}$, d'une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} à l'instant initial.

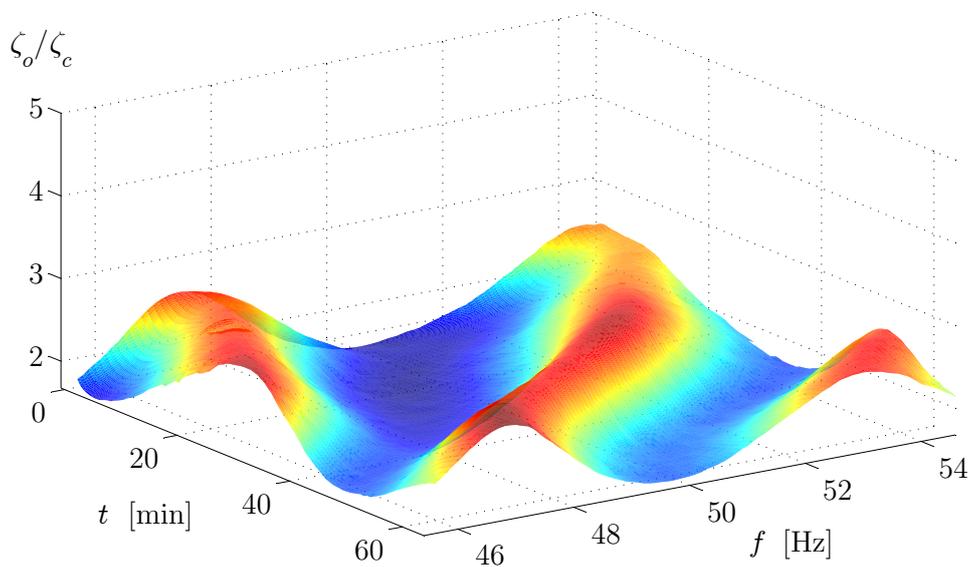


FIG. 5.31 – Evolution du spectre d'amplitude mesurée au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase de concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$, d'une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} à l'instant initial.

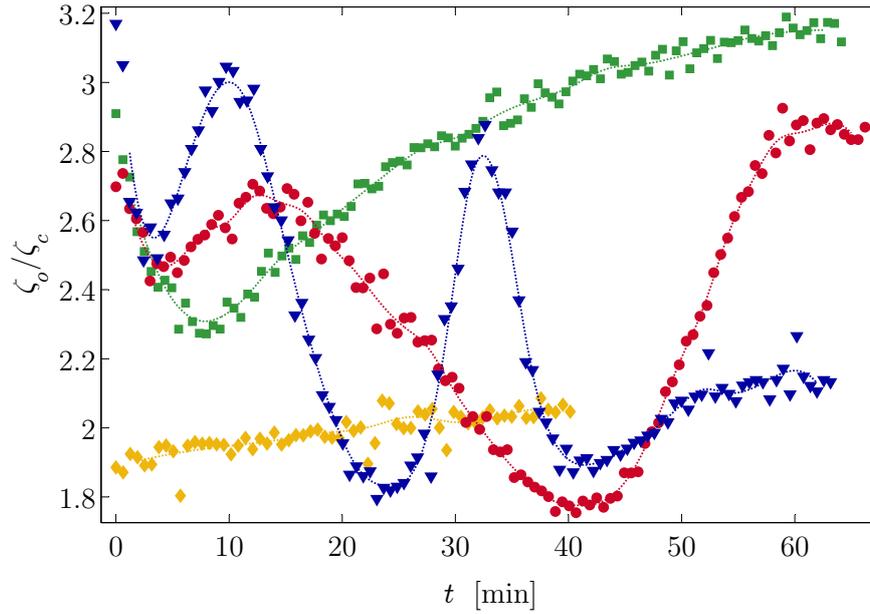


FIG. 5.32 – Evolution de l'amplitude au centre à 47 Hz au cours du transitoire chimique pour différentes compositions. \diamond eau pure, \square sous-phase d'eau pure couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$, \circ solution de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$, ∇ solution de $(dT)_{22}$ à $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$.

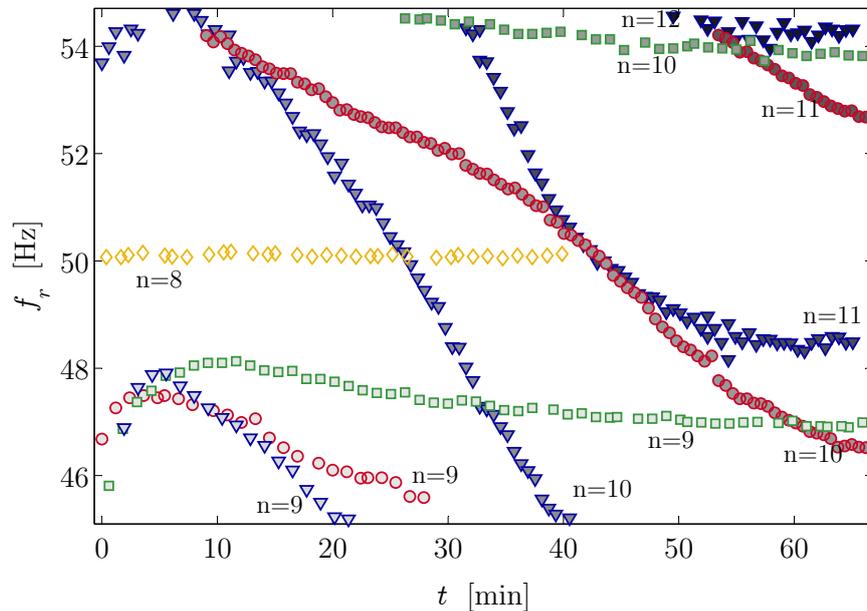


FIG. 5.33 – Evolution des fréquences de résonance en fonction du temps au cours du transitoire chimique pour différentes compositions. \diamond eau pure, \square sous-phase d'eau pure couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$, \circ solution de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$, ∇ solution de $(dT)_{22}$ à $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38 \text{ molécule nm}^{-2}$. L'intensité de la couleur du fond des marqueurs indique le mode résonant, dont la valeur figure aussi à côté de chaque courbe. Cette valeur représente le nombre approximatif de ventres entre le centre et le bord de l'interface.

on assiste probablement à la réorganisation des molécules lipidiques aussi bien à l'échelle macroscopique (uniformisation de la concentration par effet Marangoni, puis diffusion interfaciale) que microscopique (agrégation et formation de motifs "floraux" tels que ceux visible sur la figure 1.8); nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Le transitoire se poursuit ensuite au delà d'un minimum local par une lente augmentation de l'amplitude qui se stabilise au bout d'une heure. L'évolution de l'amplitude à fréquence fixe, présentée sur la figure 5.32, révèle d'abord un éloignement de la fréquence de résonance par rapport à la fréquence considérée, qui se traduit par une décroissance rapide de l'amplitude puis un rapprochement de la fréquence de résonance qui provoque une augmentation de l'amplitude. Cette augmentation est de plus en plus lente au fur et à mesure que la fréquence de résonance se stabilise. Pour une fréquence de résonance complètement fixe, on observerait une augmentation d'amplitude équivalente à celle mesurée dans le cas de l'eau pure.

Sous-phase enrichie en oligonucléotides

Les mesures en régime transitoire en présence d'oligonucléotides ont été réalisées suivant les deux approches décrites au paragraphe 5.2.4. Nous comparons ici le régime transitoire associé à la capture par la monocouche de DOGS de molécules hybridées (dT)₂₂-(dA)₂₂ (préalablement solubilisées en sous-phase à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M) au régime transitoire obtenu lorsque la sous-phase ne contient que de molécules non-hybridées de (dT)₂₂ (oligonucléotide simple brin). Dans le cadre de la première approche, les mesures ont été réalisées à 20° avec une concentration en (dT)₂₂ de $7,8 \cdot 10^{-8}$ M, tandis que pour la seconde approche les mesures ont été effectuées à 23° avec une concentration en (dT)₂₂ identique à celle des molécules hybridées soit $3,9 \cdot 10^{-8}$ M.

Les spectres temps-fréquence de l'amplitude au centre correspondant à la première série d'expériences, sont visibles sur les figures 5.30 et 5.31. Pour la seconde série de mesures, nous présentons sur les figures 5.34 et 5.35 une vue de dessus, moins explicite quant à l'évolution de l'amplitude, mais qui permet de visualiser plus facilement les déplacements des crêtes de résonance dans le repère temps-fréquence. La valeur de l'amplitude est alors identifiée par le code de couleur figurant sur la droite de chaque figure.

Quel que soit le contenu de la sous-phase, nous observons un décalage important des fréquences de résonance. Après un décalage positif lié à l'auto-organisation de la monocouche de DOGS, le décalage devient négatif et s'accroît au cours de l'expérience. Du fait de ce décalage, il est possible de voir apparaître et disparaître plusieurs modes résonants successifs dans la fenêtre fréquentielle de mesure.

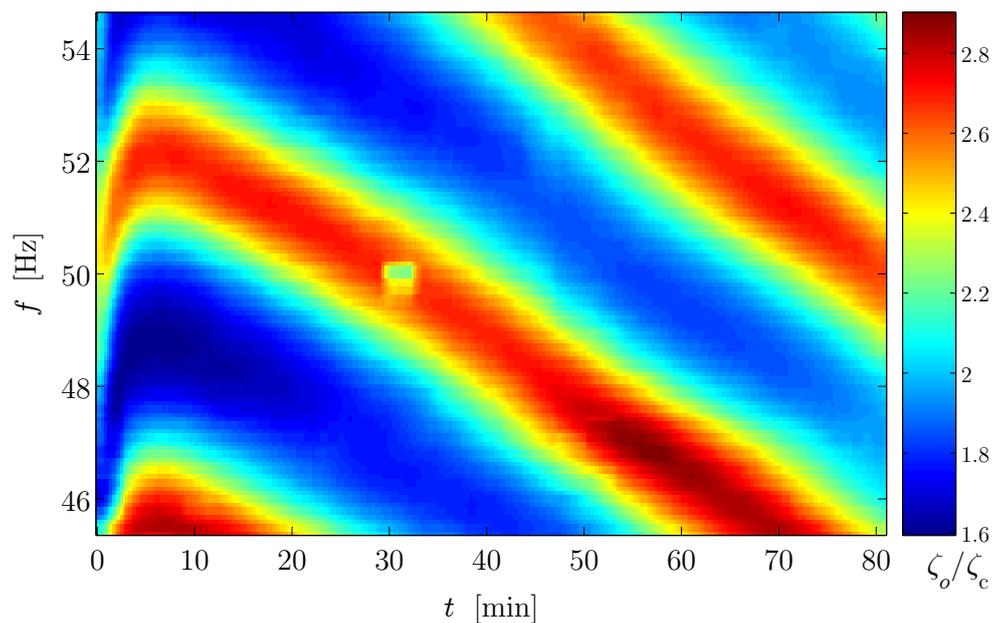


FIG. 5.34 – Evolution du spectre d'amplitude mesuré au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase de concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M en (dT)₂₂, d'une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} à l'instant initial.

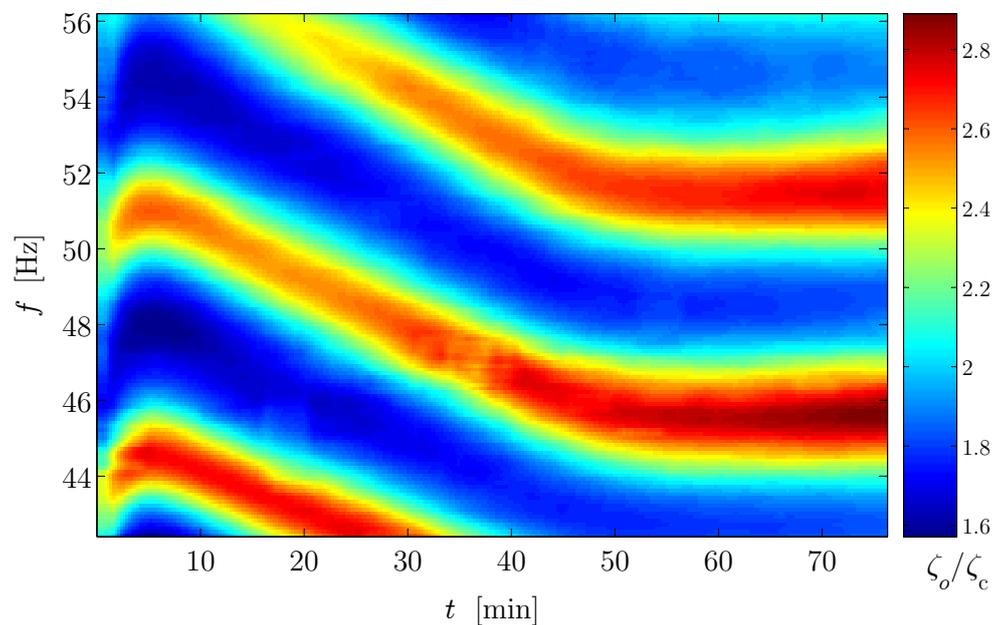


FIG. 5.35 – Evolution du spectre d'amplitude mesuré au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase de concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M en (dT)₂₂-(dA)₂₂, d'une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} à l'instant initial.

La première série d'expériences, qui permet de comparer deux situations où la quantité totale de molécules est identique, révèle un décalage fréquentielle beaucoup plus important en présence de molécules non hybridées qu'en présence de molécules hybridées. Dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$, quatre modes résonants apparaissent successivement dans la fenêtre de mesure, tandis que trois seulement sont visibles en présence de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. Au cours du transitoire chimique, à cause du décalage progressif des fréquences de résonance, plusieurs modes distincts peuvent résonner à la même fréquence mais à des instants différents principalement contrôlés par la cinétique d'immobilisation des oligonucléotides sur la monocouche lipidique. Ce phénomène apparaît clairement sur la figure 5.33 où sont représentées l'évolution temporelle des fréquences de résonance pour différents modes, pour chaque composition de la sous-phase. Cette figure permet de visualiser à la fois l'importance du décalage fréquentiel subit au cours du transitoire et la durée de ce dernier. Plus la pente d'une courbe est importante plus la fréquence de résonance évolue rapidement en fonction du temps. On remarque que l'équilibre thermodynamique (qui se traduit par une pente nulle) est atteint au bout de 60 min environ dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$, tandis que le transitoire semble encore se poursuivre au-delà de la durée d'acquisition dans le cas de la sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. Une comparaison, à la fin de l'acquisition, entre les courbes associées aux couples de modes 10,11 et 11,12 dans le cas d'une sous-phase enrichie respectivement en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ et en $(dT)_{22}$ révèle par ailleurs que le décalage fréquentiel pour la sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ est environ 0,75 fois supérieur à celui obtenu avec une sous-phase de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$.

L'évolution de l'amplitude, à fréquence fixe, au cours du transitoire, présentée sur la figure 5.32, met aussi nettement en évidence la différence de cinétique, entre les deux cas considérés. Sur chaque courbe, une oscillation d'amplitude marque le passage à la fréquence d'observation d'une fréquence de résonance. La période d'oscillation de l'amplitude est donc directement liée à la cinétique de vieillissement de l'interface. La courbe relative au $(dT)_{22}$ subit deux oscillations sur 40 min environ avant de se stabiliser. La courbe caractéristique du complexe $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ subit également deux oscillations, plus lentes, qui s'étendent quant à elles sur toute la durée de la mesure.

La deuxième série de mesures révèle une différence moins nette entre les deux compositions de sous-phase. La décroissance des fréquences de résonance est en effet similaire pour les deux compositions. Cela suggère que la cinétique de vieillissement est imposée par la concentration volumique en $(dT)_{22}$, qu'il soit hybridé ou non avec du $(dA)_{22}$. En revanche l'équilibre thermodynamique est atteint plus rapidement dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. Sur la figure

5.36, les fréquences de résonance se stabilisent au bout de 50 min environ en présence de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$, tandis qu'en présence de $(dT)_{22}$ seul, les fréquences de résonance subissent une décroissance régulière jusqu'à la fin de la mesure. La quantité de $(dT)_{22}$ susceptible de se fixer sur la monocouche de DOGS semble donc plus importante en l'absence d'hybridation. Le décalage subit par les fréquences de résonance une fois l'équilibre thermodynamique atteint, est en définitive plus important en présence de sondes seules que de sondes hybridées. Toutefois, au cours du transitoire, à quantité voisine de molécules capturées, le décalage visible entre les courbes caractéristiques du $(dT)_{22}$ seul et du $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$, suggère que les molécules hybridées ont un impact plus important sur les propriétés micromécaniques.

Ce constat est confirmé aussi par la première série de mesures. Reprenons pour cela les premières minutes du transitoire représenté sur la figure 5.33. Dans le cas d'un dépôt de DOGS sur une interface pure, on remarque, après la chute instantanée de fréquence de résonance mesurée à l'instant initial, un ressaut positif d'environ 2 Hz qui se poursuit par une décroissance lente. Lorsque la sous-phase contient des molécules non-hybridées $(dT)_{22}$, on observe un ressaut semblable, mais d'amplitude légèrement plus faible qui se poursuit par une décroissance rapide (liée à la concentration double en $(dT)_{22}$). Pour une sous-phase enrichie en molécules hybridées $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$, l'amplitude du ressaut est encore plus faible, mais du fait de la concentration deux fois moins élevée en $(dT)_{22}$ la décroissance de fréquence observée ensuite est plus lente que dans le cas "non hybridé", dont les fréquences de résonance deviennent très rapidement inférieures à celles du cas "hybridé" (au bout de 10 min environ).

On observe donc bien une différence de ressaut entre le cas "hybridé" et le cas "non-hybridé", sensiblement masquée lors de la première série de mesures (pour les raisons que l'on vient d'énoncer), mais nettement marquée sur la figure 5.36 dans le cas de la seconde série. L'atténuation plus importante du ressaut en présence de molécules hybridées suggère qu'elles induisent une décroissance de tension de surface plus importante que les molécules non hybridées à quantités semblables fixées à l'interface.

Les résultats présentés au paragraphe précédent, à l'équilibre thermodynamique, semblent indiquer une bonne reproductibilité des mesures, lorsque l'on compare les spectres obtenus lors de chaque série d'expériences en présence d'une sous-phase enrichie en molécules hybridées. La comparaison, sur la figure 5.37, des résultats obtenus dans les mêmes conditions au cours du régime transitoire, révèle en réalité deux évolutions sensiblement différentes qui semblent néanmoins

converger. On remarque en particulier un rapprochement notable des fréquences de résonance du mode 10 vers la fin du transitoire. Cette convergence expliquerait le bon accord observé à l'équilibre thermodynamique.

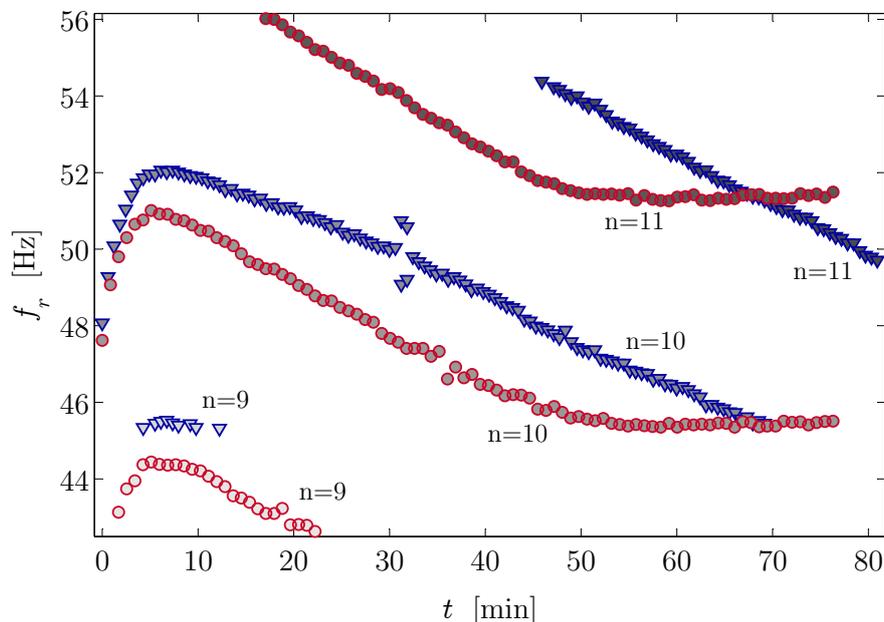


FIG. 5.36 – Evolution des fréquences de résonance en fonction du temps au cours du transitoire chimique pour différentes compositions. \circ solution de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38$ molécule nm^{-2} , ∇ solution de $(dT)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à $1,38$ molécule nm^{-2} . L'intensité de la couleur des marqueurs indique le mode résonant, dont la valeur figure aussi à côté de chaque courbe.

Le début du régime transitoire présente, en revanche, de fortes disparités. On remarque en particulier un saut de fréquence initial différent. De l'ordre de 4 Hz dans le premier cas, il passe à près de 8 Hz dans le second cas. Le ressaut obtenu dans le second cas est ensuite beaucoup plus marqué que dans le premier cas.

Afin d'expliquer ces différences importantes il est nécessaire de mentionner que les deux expériences ont été réalisées à des températures différentes et surtout avec deux solutions de DOGS distinctes¹. L'augmentation de température est cohérente avec un abaissement de la tension de surface, et donc de la fréquence, cependant l'écart mesuré est largement supérieur à celui qu'aurait pu provoquer une variation de 3° C. Il est plus probable que la différence de concentration entre

¹Ces solutions se distinguent non pas par leur concentration initiale dans le chloroforme, mais par leur antériorité : la seconde solution a fait l'objet de plus nombreuses utilisations d'où une évaporation plus importante de chloroforme et une concentration à l'instant considéré plus importante que celle de la première solution

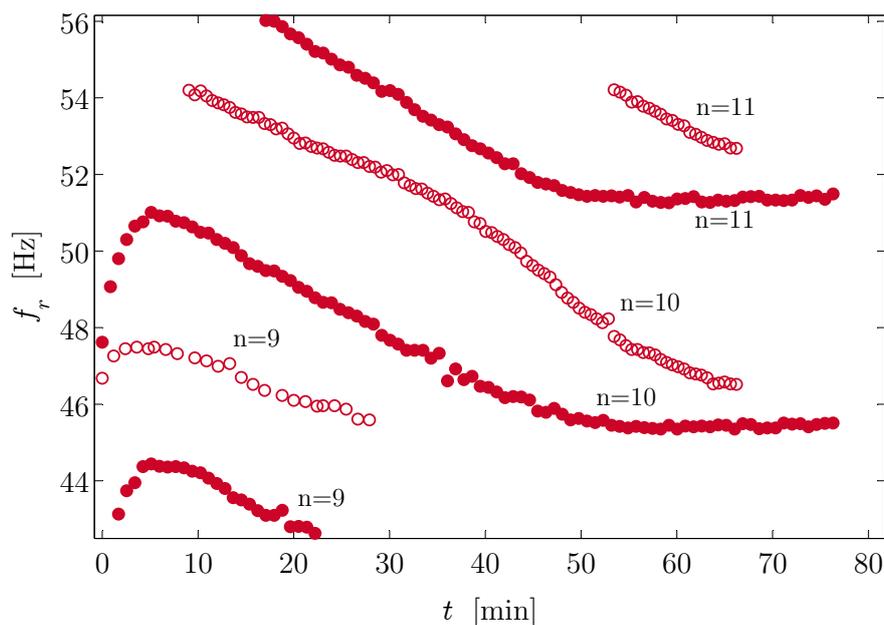


FIG. 5.37 – Comparaison des fréquences de résonance pour deux sous-phases enrichies en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M mesurée après dépôt de DOGS, dans le cadre de la première (○) et de la seconde (●) série d'expériences.

les deux solutions de DOGS, estimée à près de 40% grâce à la valeur de la tension de surface, soit la cause de la diminution de fréquence observée.

Malgré cette différence de concentration interfaciale en DOGS, les deux expériences réalisées avec la même sous-phase de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ semblent tendre vers le même état d'équilibre. Le début du transitoire, où les oligonucléotides sont encore peu présents à l'interface, est certainement gouverné par les propriétés de la monocouche de DOGS uniquement. Au fur et à mesure de la capture des oligonucléotides, la différence de concentration en DOGS, visible au début du transitoire, est certainement de plus en plus masquée par la présence croissante des oligonucléotides immobilisés à la monocouche lipidique. Les différences de comportements des deux interfaces s'atténueraient ainsi progressivement. Cette explication n'est cependant valable que si la quantité d'oligonucléotides capturée est voisine dans les deux cas. Cette dernière condition impose que la quantité capturée soit faiblement dépendante de la concentration interfaciale en DOGS.

Dans le cas de la sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$, nous avons poursuivi l'acquisition pendant 7 h. Les résultats obtenus, présentés sur la figure 5.38 montre que le système continu d'évoluer beaucoup plus lentement après la première heure de vieillissement. Cette étude sur le long terme révèle aussi une évolution opposée à celle observée lors de la première heure. Les fréquences de résonance subissent

une lente augmentation et se stabilisent au bout de 5 h environ.

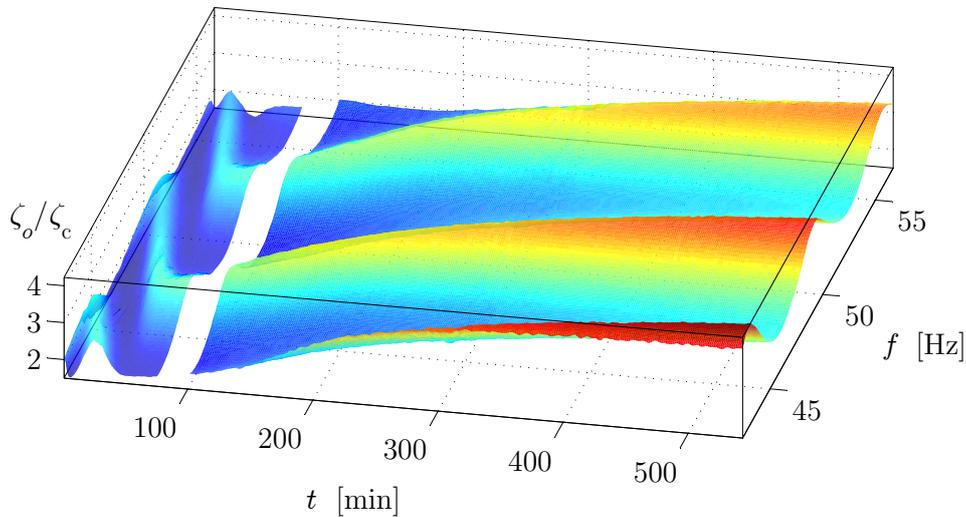


FIG. 5.38 – Evolution du spectre d’amplitude mesuré au cours du temps par interférométrie, suite au dépôt, sur une sous-phase de concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M en $(dT)_{22}-(dA)_{22}$, d’une monocouche de DOGS de concentration $\Gamma = 1,38$ molécules nm^{-2} à l’instant initial. Après la première heure de suivi du vieillissement, on a procédé à une caractérisation sur une large gamme de fréquence (zone blanche d’interruption du signal) puis on a poursuivi l’étude du transitoire pendant 7 h..

Réorganisation consécutive au dépôt de la monocouche de DOGS

Au sein de chaque série d’expériences, les premières minutes du transitoire sont similaires, quelle que soit la composition de la sous-phase. Durant ces premières minutes où les oligonucléotides sont encore probablement absents de l’interface, on assiste à une réorganisation de la monocouche de DOGS.

A chaque mesure, le DOGS est déposé aléatoirement en plusieurs fois sur l’ensemble de la surface. La position des dépôts est donc différente d’une fois sur l’autre. Néanmoins pour une même série d’expériences réalisée avec la même solution de DOGS on observe rigoureusement le même début de transitoire. Sur la figure 5.32, l’amplitude décroît uniformément durant les premières minutes du transitoire indépendamment de la composition de la sous-phase (excepté bien entendu pour le cas de l’interface d’eau pure). Les fréquences de résonance sur les figures 5.33 et 5.36 subissent quant à elles un accroissement identique. Ceci semble indiquer que la composition de l’interface, pour une même série de mesure, est identique au début du transitoire. Il est donc peu probable que le DOGS présente une répartition non uniforme durant cette première phase sans quoi on observe-

rait des évolutions différentes entre les expériences d'une même série de mesure. D'ailleurs lors de chaque dépôt on assiste à un étalement extrêmement rapide des gouttes, de l'ordre de la ms. Ce constat semble confirmer que la répartition des molécules est uniforme dès le lancement de la mesure effectuée une fois l'ensemble des dépôts achevé. Par conséquent l'évolution rapide au début transitoire, traduit certainement une réorganisation des molécules de DOGS à l'échelle microscopique ou à l'échelle capillaire plutôt qu'une phase d'uniformisation de la concentration macroscopique.

5.3.2 Estimation de la tension de surface

Parmi les différents paramètres micromécaniques que l'on peut identifier, la tension de surface est de loin le plus fiable pour différencier deux compositions de sous-phase différente. Nous avons d'ailleurs vu au paragraphe 5.1.3 que les variations de tension de surface étaient directement impliquées dans le décalage des fréquences de résonances des spectres d'amplitude. La figure 5.14 montre qu'une diminution de la tension de surface conduit à une diminution et à un rapprochement des fréquences de résonance. Ces deux effets conjugués permettent par superposition de deux spectres de distinguer facilement toute variation de tension de surface supérieure à 2mN m^{-1} . Par ailleurs, connaissant les nombres d'onde κ_m associés à chaque mode résonant, il est possible d'évaluer la tension de surface à partir de la relation 5.3, en utilisant les valeurs des fréquences de résonance :

$$\sigma = (\omega_r^2 - \kappa_m g) \frac{\rho}{\kappa_m^3} .$$

Lors de mesure par réfractométrie, à fréquence d'agitation imposée, la variation de tension de surface est associée à une variation du nombre d'onde. Lors du suivi de fréquences de résonance par l'approche interférométrique on suit la démarche inverse. Le nombre d'onde est imposé par le mode résonant envisagé, et la variation de tension de surface correspond alors à une variation de la fréquence de résonance du mode considéré. Cette approche nécessite cependant de savoir à quel mode correspond chaque pic de résonance. Néanmoins une fois cette condition remplie, on peut facilement suivre l'évolution de la tension de surface en suivant en temps réel le déplacement fréquentiel de chaque pic de résonance. Cette méthode de mesure se révèle donc particulièrement intéressante en régime transitoire.

Nous utilisons ici cette procédure pour calculer la tension de surface à partir du couple fréquence nombre d'onde pour chaque mode apparaissant dans la fenêtre fréquentielle de mesure des figures 5.33 et 5.36. Les nombres d'onde de chacun des modes résonants sont déterminés à partir de la figure 5.14. Nous avons ainsi

établi la dépendance temporelle de la tension de surface au cours du vieillissement interfaciale dans chaque cas envisagé. Les résultats sont présentés sur les figure 5.39 et 5.40 respectivement pour la première et la seconde série d'expériences.

Les courbes de tension de surface obtenues pour chaque mode résonant se superposent exactement. Ce constat confirme que la tension de surface est le paramètre de contrôle des fréquences de résonance, parmi les différents paramètres micromécaniques susceptibles de gouverner le comportement résonant de l'interface vieillissante.

Nous retrouvons par ailleurs la convergence des valeurs de tension de surface à la fin du transitoire pour les deux sous-phases enrichies en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$.

Des mesures de réfractométrie réalisées à l'équilibre thermodynamique nous permettent d'obtenir les valeurs asymptotiques de la tension de surface (en régime chimique stationnaire). Dans le cadre de la première série de mesures, on obtient 31 mN m^{-1} pour une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, et une valeur de 26 mN m^{-1} pour une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ à la concentration $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues par interférométrie.

Pour la seconde série d'expériences les mesures de réfractométrie présentées au paragraphe 5.2.2, ont été effectuées après une nuit d'incubation. Nous obtenons des valeurs de tension de surface de 40 et $37,7 \text{ mN m}^{-1}$ respectivement pour une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ et en $(dT)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Ces valeurs sont cohérentes avec l'évolution de la tension de surface observée lors de l'acquisition réfractométrique de 7 h pour une sous-phase de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$. Les valeurs obtenues par réfractométrie dans le cas d'une sous-phase enrichie en $(dT)_{22}$ suggèrent que ce système subit aussi une augmentation lente de la tension de surface après la phase rapide de décroissance observée pendant la première heure du vieillissement. Par ailleurs, le fait que la tension de surface soit légèrement plus élevée dans le cas d'une sous-phase enrichie avec une concentration double de $(dT)_{22}$ (cf. discussion liées à la figure 5.25) suggère que ce système a subit aussi une réaugmentation de la tension de surface à la suite de la phase décroissante. Les figure 5.39 et 5.40 montrent en outre que le minimum de tension de surface est atteint plus rapidement dans le cas d'une concentration double en $(dT)_{22}$. On peut donc supposer que la réaugmentation de tension de surface s'est produite plus tôt que dans le cas d'une concentration simple en $(dT)_{22}$ ce qui confirme la possibilité de se trouver temporairement dans une phase où le système enrichi avec une concentration simple en $(dT)_{22}$, présente une tension de surface plus faible que le système enrichi avec une concentration double.

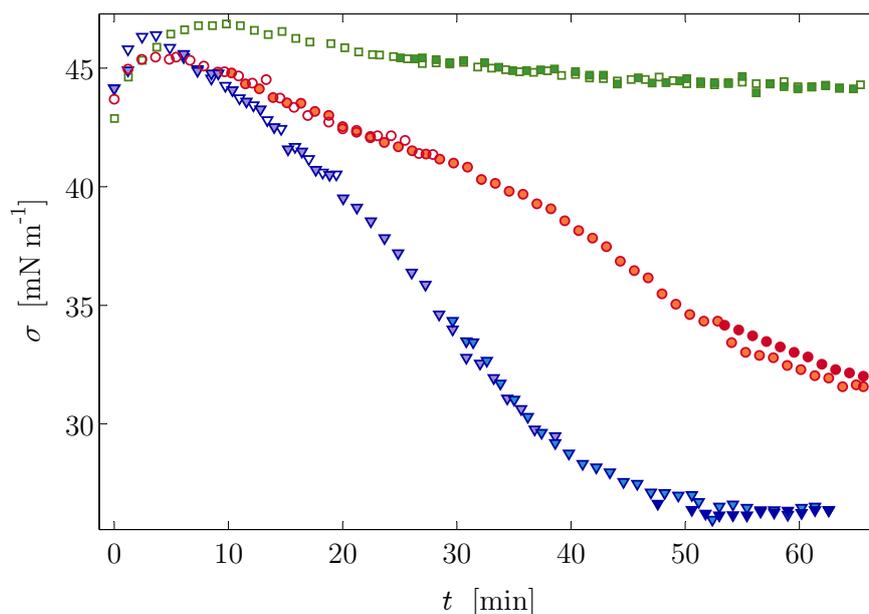


FIG. 5.39 – Evolution de la tension de surface déterminée au cours du transitoire chimique pour différentes composition dans le cadre de la première série de mesures à 20° C. \square sous-phase d'eau pure couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm^{-2} , \circ solution de $(dT)_{22}-(dA)_{22}$ à $3,9 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm^{-2} , ∇ solution de $(dT)_{22}$ à $7,8 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm^{-2} . Les différences d'intensité des symboles indique différent mode résonant.

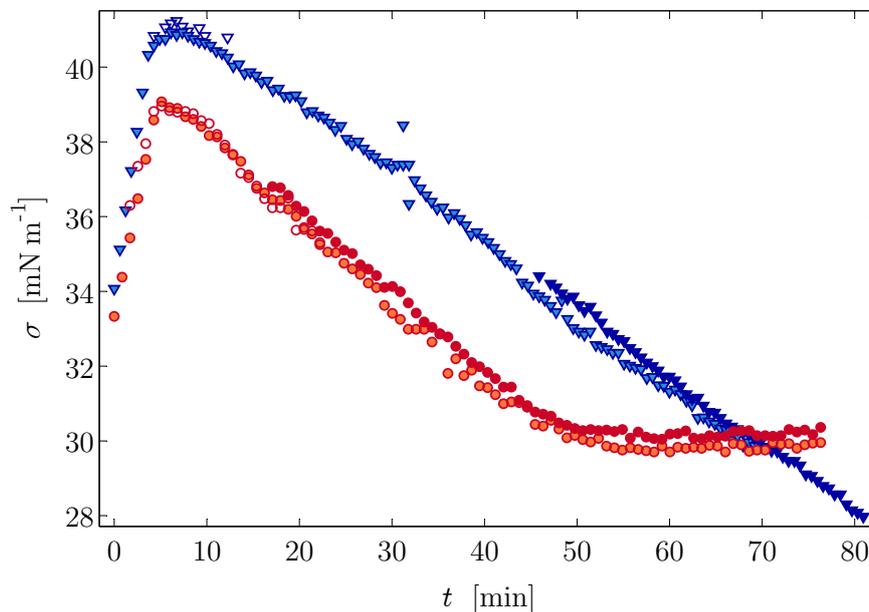


FIG. 5.40 – Evolution de la tension de surface déterminée au cours du transitoire chimique pour différentes composition dans le cadre de la seconde série de mesures à 23° C. \circ solution de $(dT)_{22}-(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm^{-2} , ∇ solution de $(dT)_{22}$ à la concentration $7,8 \cdot 10^{-8}$ M couverte d'une monocouche de DOGS à 1,38 molécule nm^{-2} . Les différences d'intensité des symboles indique différent mode résonant.

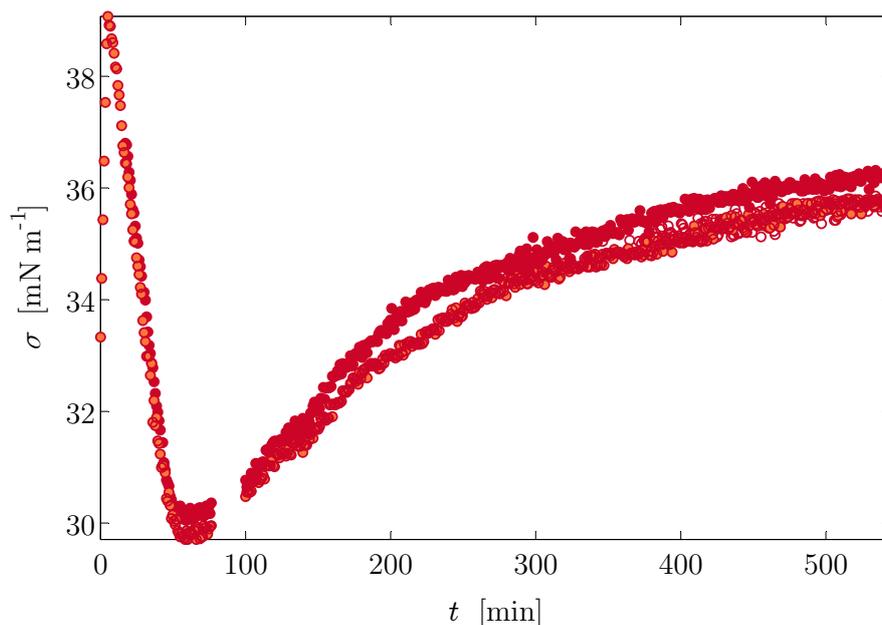


FIG. 5.41 – Evolution de la tension de surface déterminée au cours du transitoire chimique pendant 8 h d’acquisition, pour une solution de $(dT)_{22}$ - $(dA)_{22}$ à la concentration $3,9 \cdot 10^{-8}$ M couverte d’une monocouche de DOGS à la concentration théorique de $1,38$ molécule nm^{-2} .

5.4 Conclusion

Sollicitées en géométrie confinée, les ondes de ménisque présentent un comportement résonant sensible à la fois à la composition chimique de l’interface et à la forme du ménisque dans la couche limite capillaire le long de la paroi de la cellule. L’amplitude des ondes à la résonance, mesurée pour une interface d’eau pure, apparaît proportionnelle à l’amplitude d’oscillation de la cellule et à l’angle de contact relatif, mesuré par rapport au plan horizontal. Le coefficient de proportionnalité dépend d’une part des propriétés micromécaniques de l’interface et d’autre part de l’équilibre entre les forces excitatrices et dissipatives dans la couche limite capillaire.

La contamination de l’interface provoque une diminution drastique de l’amplitude à la résonance et une légère augmentation de l’amplitude entre deux pics de résonance. Le nombre d’onde à la résonance prioritairement imposé par la condition de raccordement au bord de la cellule, apparaît indépendant de la contamination de l’interface. En revanche, la fréquence de résonance varie en première approximation proportionnellement à la racine carrée de la tension de surface.

Les valeurs de tension de surface obtenues par l’intermédiaire de la relation de dispersion et du nombre d’onde mesuré par réfractométrie sont conformes aux

valeurs mesurées par la méthode de Wilhelmy pour les faibles concentrations interfaciales. La détermination des propriétés rhéologiques interfaciales, plus délicate, met en évidence une diffusivité interfaciale élevée par rapport aux valeurs de la littérature.

Une procédure physico-chimique fondée sur un lipide cationique synthétique, le DOGS, est envisagée afin de capturer à l'interface différents types de molécules nucléotidiques. Une étude préliminaire réalisée pour une sous-phase enrichie en molécules d'ADN de thymus de veau confirme la sensibilité importante des propriétés micromécaniques de l'interface à la présence de brins d'ADN adsorbés à la monocouche lipidique. Afin de vérifier la possibilité d'une détection spécifique de l'hybridation, des mesures ont été effectuées en présence d'une sous-phase enrichie en oligonucléotides de 22 bases de (dT)₂₂-(dA)₂₂ (molécule hybridée) ou de (dT)₂₂ seul (molécule non-hybridée). Les mesures, réalisées à l'équilibre thermodynamique, et au cours de l'adsorption des oligonucléotides suite au dépôt de DOGS à l'interface, révèlent deux comportements différents. A l'équilibre thermodynamique, on observe une diminution de tension de surface légèrement plus importante en présence de molécules non hybridées qu'en présence de molécules hybridées. Ce constat est confirmé par la forme des spectres d'amplitude à l'équilibre thermodynamique, qui présentent une atténuation et un décalage fréquentiel plus important en présence de molécules de (dT)₂₂ seules. L'étude du régime transitoire met en évidence un comportement non monotone des propriétés interfaciales. Nous proposons une méthode de calcul de la tension de surface fondée sur le suivi des fréquences de résonance au cours du temps. La tension de surface subit une diminution instantannée consécutive au dépôt de DOGS puis une augmentation rapide pendant une dizaine de minutes avant d'entamer une décroissance sur une période d'une heure environ qui se poursuit par une réaugmentation lente durant plusieurs heures.

Conclusion et Perspectives

Dans l'objectif d'étudier le concept de biopuce fluide, les travaux présentés dans ce mémoire ont été focalisés sur la mise en oeuvre d'une technique de détection micromécanique dédiée au diagnostic de l'hybridation de brins d'ADN à une interface fluide. La méthodologie choisie repose sur l'utilisation d'un réseau d'ondes capillaires de ménisque pouvant être engendrées en régime linéaire stationnaire, avec un rapport amplitude sur longueur d'onde de l'ordre de 10^{-3} . La géométrie cylindrique confinée retenue permet, grâce aux effets de bord, d'obtenir une amplitude maximale au centre, point le plus éloigné du ménisque pariétal à l'origine de l'émission des ondes lors de l'agitation verticale. Uniquement stationnaires au centre, les ondes présentent une composante progressive de plus en plus marquée à l'approche du bord de l'interface qui dépend du coefficient d'atténuation radiale.

Ce coefficient ainsi que le nombre d'onde sont liés aux propriétés rhéologiques interfaciales par l'intermédiaire d'une relation de dispersion construite à partir des composantes tangentielle et normale du bilan de quantité de mouvement à l'interface. Parmi les propriétés rhéologiques de l'interface, on distingue les paramètres intrinsèquement interfaciaux, liés à l'assemblage moléculaire au sein de l'interface, des paramètres dilatationnels de composition liés aux variations spatiales ou temporelles de tension de surface thermodynamique, pilotée par le champ de concentration interfacial en tensioactif. Les paramètres de composition, nuls en l'absence de déformation, subissent un régime transitoire corrélé au transport de tensioactif lors de la mise en mouvement de l'interface. Nous proposons un modèle analytique décrivant l'évolution des concentrations volumique et interfaciale au cours de ce régime transitoire dans l'hypothèse d'un couplage faible entre la variation du champ de concentration et la déformation de l'interface. Pour une diffusivité interfaciale limitée et pour un rapport entre déplacement radial sur déplacement vertical largement supérieur au rapport entre déplacement vertical sur longueur d'onde, le champ de concentration dépend de façon prépondérante de l'étirement de l'interface par le champ de vitesse radial.

Le dispositif expérimental spécialement développé pour cette étude permet

d'engendrer un réseau d'ondes de ménisque par agitation électrodynamique d'une cellule de mesure, avec une amplitude limitée de l'ordre du micromètre, afin d'éviter la formation d'ondes de Faraday, sur une gamme de fréquence allant de 20 à 150 Hz. Deux techniques optiques, non intrusives, sont mise en oeuvre afin de suivre l'évolution de la forme du réseau d'ondes en fonction de la composition de l'interface. La méthode réfractométrique, permettant une mesure de pente suivant un diamètre de la surface, en régime statique ou dynamique, est complétée efficacement par une méthode interféométrique, dédiée au suivi du vieillissement interfacial, qui permet de mesurer en temps réel l'élévation de l'interface en son centre dans le référentiel lié à la cellule de mesure pour des déplacements compris entre 0,3 et 30 μm .

La contamination de l'interface provoque une diminution visible des fréquences de résonance, une atténuation drastique de l'amplitude à la résonance ainsi qu'une légère augmentation de l'amplitude entre deux pics de résonance. La fréquence de résonance varie en première approximation proportionnellement à la racine carrée de la tension de surface. Le nombre d'onde à la résonance apparaît quand à lui indépendant de la contamination.

La détermination de la tension de surface par l'intermédiaire de mesures réfractométriques du nombre d'onde, et de la relation de dispersion, est conforme, pour les faibles concentrations, aux mesures réalisées par la méthode de Wilhelmy. La diffusivité interfaciale estimée à partir des valeurs du coefficient d'atténuation radial se révèle en revanche étonnamment élevée.

Afin de vérifier la possibilité d'une détection spécifique de l'hybridation, des mesures ont été effectuées en présence d'une sous-phase enrichie en oligonucléotides de 22 bases hybridés ou non. Les mesures, réalisées à l'équilibre thermodynamique, et au cours de l'adsorption des molécules consécutive au dépôt de DOGS à l'interface, révèlent deux comportements différents.

L'approche micromécanique semble prometteuse pour une détection de l'hybridation. Il est cependant nécessaire de confirmer l'influence respective des deux types de brins, hybridés ou non, sur les propriétés interfaciales. Le changement de rhéologie est-il dû à une adsorption différente des molécules ou à des actions réellement distinctes pour une même concentration interfaciale? Afin de répondre à cette question, l'utilisation d'un protocole de fixation définitive des molécules, fondée par exemple sur l'affinité biochimique entre l'avidine et la biotine, constitue une voie à approfondir. Par ailleurs, il serait judicieux d'ajuster le pH de la solution afin d'éviter une éventuelle élution des brins d'ADN. L'utilisation d'une solution tampon permettrait de contrôler ce phénomène, qui dépend à la fois de la température et de la force ionique de la solution, et d'améliorer ainsi le contrôle

de l'hybridation des brins d'ADN.

La valeur élevée de la diffusivité interfaciale mesurée reste une question en suspens. Cette valeur dépend directement des gradient de concentration à l'interface. Afin de déterminer précisément la répartition des tensioactifs à l'interface, une expérience de fluorescence induite est envisagée afin de mesurer directement le champ de concentration interfaciale au cours du temps, de molécules fluorescentes insolubles. Ce dispositif permettrait par ailleurs de suivre l'évolution du champ de concentration, consécutive à la mise en mouvement de l'interface, afin de vérifier la validité du modèle théorique de transport chimique proposé. La prochaine étape de ce modèle est la prise en compte d'un couplage fort entre le saut de quantité de mouvement et le champ de concentration au cours du régime transitoire provoqué par la mise en mouvement de l'interface.

Les ondes capillaires sont particulièrement intéressantes puisqu'elles se prêtent bien à une caractérisation optique non intrusive du champ de vitesse vertical. Cependant leur sensibilité limitée aux propriétés rhéologiques interfaciales ne permet d'obtenir qu'une estimation de ces paramètres même à partir de mesures précises du nombre d'onde et du coefficient d'atténuation. La technique d'ondes capillaires idéale pour une mesure non intrusive de la tension de surface peut être complétée par une technique d'onde dilatationnelle peu sensible à la tension de surface mais qui présente en revanche une forte sensibilité aux paramètres dilatationnels interfaciaux. Les ondes dilatationnelles présentent typiquement un rapport amplitude horizontale sur amplitude verticale de l'ordre de 10^{-2} . Pour des rapports amplitude horizontale sur longueur d'onde de l'ordre de 10^{-2} qui restent cohérent avec un comportement linéaire, on obtient des rapports amplitude verticale sur longueur d'onde de l'ordre de 10^{-4} , Cette valeur correspond aussi à l'ordre de grandeur de la pente de l'interface mais elle constitue en revanche la limite de sensibilité de la technique de réfractométrie. Néanmoins, plusieurs possibilités sont envisageables pour diminuer ce seuil sensibilité. Notons, pour finir, que les valeurs de propriétés dilatationnels de composition mesurées en présence d'ondes dilatationnelles sont susceptibles d'être différentes de celles mesurées en présence d'ondes capillaires si la diffusivité interfaciale se révèle effectivement non négligeable.

Les spectres mesurés par interférométrie apportent à la fois une information d'amplitude des ondes et de fréquences de résonance. Le suivi des fréquences de résonance est utilisé pour la détermination de la tension de surface en revanche la valeur de l'amplitude des ondes ne peut être utilisée quantitativement sans un modèle hydrodynamique de la couche limite capillaire. La dissipation des ondes dans cette couche limite dépend fortement du rapport d'amplitude horizontale sur amplitude verticale.

Alors que le coefficient d'atténuation présente une sensibilité limitée aux propriétés rhéologiques, le rapport d'amplitudes présente quand à lui une sensibilité notable. Une description mathématique de la couche limite capillaire pourrait ainsi permettre de combler le manque de sensibilité de la méthode réfractométrique par des mesures d'amplitude verticale menées à l'aide de l'interférométrie.

Bibliographie

- Abramowitz, M. & Stegun, I. A. 1964, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, New York, USA.
- Abramson, N. H. 1966, *The dynamic behavior of liquids in moving containers*. NASA.
- Alegret, S. 1996, Rigid carbon-polymer biocomposites for electrochemical sensing. *Analyst*, 121, 1751–1758.
- Aris, R. 1962, *Vectors, tensors and basic equations of fluid mechanics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Bancroft, D., Williams, L. D., Rich, A., & Egli, M. 1994, The low-temperature crystal structure of the pure-spermine form of Z-DNA reveals binding of a spermine molecule in the minor groove. *Biochemistry*, 33, 1073–1086.
- Banner, M. L., Jones, I. S. F., & Trinder, J. C. 1989, Wavenumber spectra of short gravity waves. *J. Fluid Mech.*, 198, 321–344.
- Barentin, C., Ybert, C., Di Meglio, J.-M., & Joanny, J.-F. 1999, Surface shear viscosity of Gibbs and Langmuir monolayers. *J. Fluid. Mech.*, 397, 331–349.
- Barter, J. D. 1993, A capacitive antenna for measurement of the dispersion relation of capillary waves on water. *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 556–560.
- Bechhoefer, J., Ego, V., Manneville, S., & Johnson, B. 1995, An experimental study of the onset of parametrically pumped surface waves in viscous fluids. *J. Fluid Mech.*, 288, 325–350.
- Behr, J., Demeneix, B., Loeffler, J., & Perez-Mutul, J. 1989, Efficient gene transfer into mammalian primary endocrine cells with lipopolyamine-coated DNA. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 86, 6982–6986.
- Beier, M. & Hoheisel, J. D. 1999, Versatile derivatisation of solid support media for covalent bonding on DNA microchips. *Nucleic Acids Res.*, 27, 1970–1977.

- Benjamin, I. 2001, Molecular dynamics of liquid surfaces and interfaces. Dans *Solvent Extraction for the 21st Century*. Elsevier, Amsterdam, Hollande.
- Benjamin, T. B. & Ursell, F. 1954, The stability of the plane free surface of a liquid in vertical periodic motion. *Proc. Roy. Soc. London*, A225, 505–515.
- Benjamins, J., Cagna, A., & Lucassen-Reynders, E. H. 1996, Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 114, 245–254.
- Berthier, J. & Davoust, L. 2003, Method of concentrating macromolecules or agglomerates of molecules or particles. CEA/CNRS patent, PCT Intl. Appl. WO 2003/080209 A3.
- Bierwagen, G. P. 1969, Comments on the shape of the damping coefficient curve for capillary waves, with an analogy to the amplitude response of a forced damped oscillator. *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 574–577.
- Bock, E. J. 1991, On ripple dynamics, V. Linear propagation of cylindrical waves on liquids with and without a surface dilational viscoelastic response. *J. Colloid Interface Sci.*, 1147, 422–432.
- Bonfillon-Colin, A. 1994, *Contribution à l'étude des mousses et des émulsions : dynamique interfaciale*. Thèse de doctorat, Paris VI.
- Born, M. & Wolf, E. 1999, *Principles of optics*. Cambridge University Press.
- Bouchiat, M. A. & Langevin, D. 1978, Relation between molecular properties and the intensity scattered by a liquid interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 193–211.
- Brokman, H. 1999, Lipidic monolayers : why use half membrane to characterize protein-membrane interactions? *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 9, 438–443.
- Brooks, C. F., Fuller, G. G., Frank, C. W., & Robertson, C. R. 1999, An interfacial stress rheometer to study rheological transitions in monolayers at the air-water interface. *Langmuir*, 15, 2450–2459.
- Brown, S. J., Triantafyllou, M., & Yue, D. K. P. 2002, Complex analysis of resonance conditions for coupled capillary and dilational waves. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 458, 1167–1187.
- Buff, F. P., Lovett, R. A., & Stillinger, R. H. 1965, Interfacial density profile for fluid in the critical region. *Phys. Rev. Lett.*, 15(15), 621–623.

- Buzza, D. M. 2002, General theory for capillary waves and surface light scattering. *Langmuir*, 18, 8418–8435.
- Caillat, P., David, D., Belleville, M., Clerc, F., Massit, C., Revol-Cavalier, F., Peltié, P., Livache, T., Bidan, G., Roget, A., & Crapez, E. 1999, Biochips on CMOS : an active matrix address array for DNA analysis. *Sens. Actuat. B*, 61, 154–162.
- Caskey, J. A. & Barlage, W. B. 1971, An improved experimental technique for determining dynamic surface tension of water and surfactant solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 46–52.
- Cheron, B., Hamel, J., & Gilles, H. 1999, Utilisation de capteurs optiques de position dans quatre expériences de physique fondamentale. *Bulletin de l'union des physiciens*, 93, 37.
- Cicuta, P. & Hopkinson, I. 2004, Recent development of surface light scattering as a tool for optical-rheology of polymer monolayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 233, 97–107.
- Cicuta, P. & Terentjev, E. M. 2005, Viscoelasticity of a protein monolayer from anisotropic surface pressure measurements. *Eur. Phys. J. E*, 16, 147–158.
- Cini, R., Lombardini, P. P., Manfredi, C., & Cini, E. 1987, Ripples damping due to monomolecular films. *J. Colloid Interface Sci.*, 119, 74–80.
- Cocciaro, B., Faetti, S., & Festa, C. 1993, Experimental investigation of capillarity effects on surface gravity waves : non-wetting boundary conditions. *J. Fluid Mech.*, 266, 43–66.
- Cocciaro, B., Faetti, S., & Nobili, M. 1991, Capillarity effects on surface gravity waves in a cylindrical container : wetting boundary conditions. *J. Fluid Mech.*, 231, 325–343.
- Concus, P. 1968, Static menisci in a vertical right circular cylinder. *J. Fluid mech.*, 34, 481–495.
- Davoust, L., Achard, J.-L., & Cartelier, A. 2000, Detection of waves at an interface by way of an optical fibre. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 115, 249–254.
- Dean, R. G. & Dalrymple, R. A. 1984, Engineering wave properties. Dans *Water wave mechanics for engineers and scientists*, chapitre 4, pp. 86–89. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

- Dias, R. S., Pais, A. A., Miguel, M. G., & Lindmann, B. 2002, DNA interaction with cationic vesicles. *J. Phys. Chem. B*, 106, 12600–12607.
- Dias, R. S., Pais, A. A., Miguel, M. G., & Lindmann, B. 2004, DNA and surfactants in bulk and at interfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 250, 115–131.
- Dimova, R., Danov, K., Pouligny, B., & Ivanov, I. B. 2000, Drag of a solid particle trapped in a thin film or at an interface : influence of surface viscosity and elasticity. *J. Colloid Interface Sci.*, 226, 35–43.
- Dory, Y. 2006, Les acides nucléiques. http://pages.usherbrooke.ca/ydory/pdf/BCM_300_10.PDF.
- Douady, S. 1990, Experimental study of the Faraday instability. *J. Fluid Mech.*, 221, 383–409.
- Drazek, L. 2004, *Contrôle par l'hydrodynamique de l'assemblage 2-D de protéines dans une interface eau-air. Modélisation, premières expériences*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier.
- Drazin, P. G. & Reid, W. H. 1995, *Hydrodynamic stability*, pp. 353–361. Cambridge university press.
- Dressman, D., Yan, H., Traverso, G., Kinzler, K., & Vogelstein, B. 2003, Transforming single DNA molecules into fluorescent magnetic particles for detection and enumeration of genetic variations. *PNAS*, 100, 8817–8822.
- Dukhin, S. S., Kretzchmar, G., & Miller, B. 1995, *Studies in interface science*. Elsevier, Amsterdam, Hollande.
- Edwards, D. A., Brenner, H., & Wasan, D. T. 1991, *Interfacial transport processes and rheology*. Butterworth-Heinemann.
- Edwards, W. S. & Fauve, S. 1994, Patterns and quasi-patterns in the Faraday experiment. *J. Fluid Mech.*, 278, 123–148.
- Eggers, M., Hogan, M., Reich, R. K., Lamture, J., Herlich, D., Kosichi, M. H. B., Powdrill, T., Beatty, K., & Smith, S. 1994, A microchip for quantitative detection of molecules utilizing luminescent and radioisotope reporter groups. *Biotechniques*, 17, 516–525.

- Erill, I., Villa, R., Goudignon, P., Fonseca, L., & Plaza, J. M. 2000, Silicon micro-system passivation for high-voltage applications in DNA chips. *Microelectron. Reliab.*, 40, 787–789.
- Fainerman, V., Kazakov, V. N., Lylyk, S. V., Makievski, A. V., & Miller, R. 2004, Dynamic surface tension measurements of surfactant solutions using the maximum bubble pressure method - limits of applicability. *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 250, 97–102.
- Faraday, M. 1831, On a peculiar class of acoustical figures; and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc., London*, 121, 299–318.
- Felgner, P. L., Barenholz, Y., Behr, J. P., Cheng, S. H., Cullis, P., Jessee, L. H. J. A., Seymour, L., Szoka, F., Thierry, A. R., Wagner, E., & Wu, G. 1997, Nomenclature for synthetic gene delivery system. *Hum. Gen Ther.*, 8, 511–512.
- Fodor, S. P. A., Read, J. L., Pirrung, L. C., Stryer, L., Lu, A. T., & Solas, D. 1991, Light directed spatially addressable parallel chemical synthesis. *Science*, 251, 767–773.
- Fruhner, H. & Wantke, K.-D. 1996, A new oscillating bubble technique for measuring surface dilational properties. *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 114, 53–59.
- Frutos, A. G., Smith, L. M., & Corn, R. M. 1998, Enzymatic ligation reactions of DNA words on surfaces for DN computing. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10277–10282.
- Gaines, G. L. J. 1966, *Insoluble monolayers at liquid gas interfaces*. Interscience publishers, New York, USA.
- Girard-Egrot, A. P., Chauvet, J. P., Boulanger, P., & Coulet, P. R. 2002, IgG1-glycolipidic LB films obtained by vertical deposition of an interfacial film formed through proteo-liposome spreading at the air-water interface. *Colloids Surf. B*, 23, 319–325.
- Girotti, S., Ferri, E., Musiani, M., Gibellini, D., Zerbini, M., Roda, A., Gentilomi, G., & Venturoli, S. 1994, Detection of viral DNA in hybridization reactions using two chemiluminescent substrates. *Clin. Chim. Acta.*, 224, 73–80.
- Goodrich, F. C. 1961, The Mathematical Theory of Capillarity, II. *Proc. Roy. Soc. London*, A260, 490–503.

- Goodrich, F. C., Hallen, L. H., & Poskanser, A. 1975. *J. Colloid Interface Sci.*, 52, 201–212.
- Hall, J. M., Moore-Smith, J., Bannister, J. V., & Higgins, I. J. 1994, An electrochemical method for detection of nucleic acid hybridisation. *Biochem. Mol. Biol. Int.*, 32, 21–28.
- Halperin, A. & Buhot, A. 2006, Hybridization at a Surface : The Role of Spacers in DNA Microarrays. *Langmuir*, 22, 11290–11304.
- Hegde, M. & Slattery, J. 1971, Capillary waves at a gas-liquid interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 35(2), 183–203.
- Henderson, D. 1998, Effect of surfactants on Faraday-wave dynamics. *J. Fluid. Mech.*, 365, 89–107.
- Henderson, D., Larson, K., & Rao, Y. 1991, A study of wheat storage protein monolayers by faraday wave damping. *Langmuir*, 7, 2731–2736.
- Henderson, D. & Miles, J. 1994, Surface-wave damping in a circular cylinder with a fixed contact line. *J. Fluid. Mech.*, 275, 285–299.
- Henke, L., Piunno, P. A. E., McClure, A. C., & Krull, U. J. 1997, Covalent immobilization of single stranded DNA onto optical fibers using various linkers. *Anal. Chim. Acta.*, 344, 201–213.
- Hénon, S. & Meunier, J. 1997, Microscope at the Brewster angle : direct observation of first-order transitions in monolayers. *Anal. Chim. Acta.*, 344, 201–213.
- Hocking, L. 1987, The damping of capillary-gravity waves at a rigid boundary. *J. Fluid Mech.*, 179, 253.
- Jiang, L., Perlin, M., & Schultz, W. W. 2004, Contact-line dynamics and damping for oscillating free surface flows. *Phys. Fluids*, 16, 748–758.
- Jiang, Q., Chiew, Y., & Valentini, J. 1992, Damping of cylindrical propagating capillary waves on monolayer-covered surfaces. *Langmuir*, 8, 2747–2752.
- Joos, T. O., Schrenk, M., Höpfl, P., Kröger, K., Chowdhury, U., Stoll, D., Schörner, D., Dürr, M., Sohn, K. H. S. R. K., & Hämmerle, H. 2000, A microarray enzyme-linked immunosorbent assay for autoimmune diagnostics. *Electrophoresis*, 21, 2641–2650.

- Kago, K., Matsuoka, H., Yoshitome, R., Yamaoka, H., Ijro, K., & Shimomura, M. 1999, Direct in Situ Observation of a Lipid Monolayer-DNA Complex at the Air-Water Interface by X-ray Reflectometry. *Langmuir*, 15, 5193–5196.
- Kelvin, W. L. . 1871, The influence of wind on waves in water supposed frictionless. *Phil. Mag.*, 42, 368–374.
- Kumar, K. & Tuckerman, L. S. 1994, Parametric instability of the interface between two fluids. *J. Fluid Mech.*, 279, 49–68.
- Kumar, S. & Matar, O. K. 2004, On the faraday instability in a surfactant-covered liquid. *Phys. Fluid*, 16, 39–46.
- Langevin, D. 1981, Light-scattering study of monolayer viscoelasticity. *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 412–425.
- Langevin, D., Delorme, B., & Cagna, A. 2004, La rhéologie interfaciale et ses perspectives avec les tensiomètres à goutte. *Spectra Analyse*, 33, 37–40.
- Lee, M. & Walt, D. R. 2000, A fiber-optic microarray biosensor using aptamers as receptors. *Anal. Biochem*, 282, 142–146.
- Lin, S.-Y., McKeigue, K., & Maldarelli, C. M. 1990, Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization. *AIChE*, 36, 1785–1795.
- Livshits, M. A. & Mirzabekov, A. D. 1996, Theoretical analysis of kinetics of DNA hybridization with gel-immobilized oligonucleotides. *Biophys. J.*, 71, 2795–2801.
- Lucassen, E. H. & Van den Tempel, M. 1972, Longitudinal waves on visco-elastic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 41, 491–498.
- Lucassen-Reynders, E. H. & Lucassen, J. 1969, Properties of capillary waves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2, 347.
- Mannheimer, R. J. & Schechter, R. S. 1968, An improved apparatus for surface rheological measurement. *J. Colloid Interface Sci.*, 32, 195.
- Marquette, C. A., Lawrence, I., Polychronakos, C., & Lawrence, M. F. 2002, Impedance based DNA chip for direct Tm measurement. *Talanta*, 56, 763–768.
- Marquette, C. A., Thomas, D., Degiuli, A., & Blum, L. J. 2003, Design of luminescent biochips based on enzyme, antibody or DNA composite layers. *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, 922–928.

- Martel, C., Nicolás, J. A., & Vega, J. M. 1998, Surface-wave damping in a brimful circular cylinder. *J. Fluid Mech*, 360, 213–228.
- Maru, H. C. & Wasan, D. T. 1979a, Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces-I. *Chem. Eng. Sci*, 34, 1283–1293.
- Maru, H. C. & Wasan, D. T. 1979b, Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces-II. *Chem. Eng. Sci*, 34, 1295–1307.
- Matthiessen, L. 1868, Akustische Versuche, die kleinsten Transversalwellen der Flüssigkeiten betressend. *Ann. Phys. Chem.*, 134, 107–117.
- Mei, C. & Liu, L. 1973, The damping of surface gravity waves in an incompressible liquid. *J. Fluid Mech.*, 59, 239.
- Mei, C. C. 1984, Bessel functions and circular boundaries. Dans *Mathematical analysis in engineering*, chapitre 8, pp. 165–201. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Mikkelsen, K. M. M. S. R. 1993, Sequence-selective biosensor for DNA based on electroactive hybridization indicators. *Anal. Chem.*, 65, 2317–2323.
- Miles, J. 1967, Surfaces-waves damping in closed basins. *Proc. Roy. Soc. London*, 297, 459–475.
- Miles, J. 1991, The capillary boundary layer for standing waves. *J. Fluid Mech*, 222, 197–205.
- Miles, J. 1992, On surface waves with zero contact angle. *J. Fluid Mech*, 245, 485.
- Monroy, F., Giermanska, J., & Langevin, D. 1998, Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 143, 251–260.
- Mora, S. 2003, *Structure d'interfaces de fluides complexes*. Thèse de doctorat, Université Paris 11.
- Musiani, M., Zerbini, M., Gibellini, D., Gentilomi, G., La Placa, M., Ferri, E., & Girotti, S. 1991, Chemiluminescent assay for the detection of viral and plasmid DNA using digoxigeninlabeled probes. *Anal. Chem.*, 194, 394–398.
- Mysels, K. J. 1986, Improvements in the maximum-bubble-pressure method of measuring surface tension. *Langmuir*, 2, 428–432.

- Nicolás, J. 2002, The viscous damping of capillary wavs in a brimful circular cylinder. *Phys. Fluids*, 14(6), 1910–1919.
- Nicolás, J. 2005, Effect of static contact angles on inviscid gravity-capillary waves. *Phys. Fluids*, 17(022101).
- Nicolas, J. & Vega, J. 2000, A note on the effect of surface contamination in water wave damping. *J. Fluid Mech.*, 410, 367–373.
- O’Sullivan, C. K. & Guilbault, G. G. 1999, Commercial quartz crystal microbalances. Theory and applications. Review. *Biosensors Bioelectron.*, 14, 663–670.
- Pang, D. W., Zhang, M., Qi, Y., Cheng, J., & Liu, Z. J. 1996, Modification of glassy carbon and gold electrodes with DNA. *J. Electronical. Chem.*, 403, 183–188.
- Petkov, J. T. & Gurkov, T. D. 2000, Dilational and shear elasticity of gel-like protein layers on air/water interface. *Langmuir*, 16, 3703–3711.
- Picard, C. & Davoust, L. 2005, Optical investigation of a wavy ageing interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 270-271, 176–181.
- Picard, C. & Davoust, L. 2006, Dilational rheology of an air water interface functionalized by biomolecules : the role of surface diffusion. *Rheologica Acta*, 45, 497–504.
- Pichereau, A. 1998, Une nouvelle méthode de résolution des équations du troisième degré. <http://perso.orange.fr/alain.pichereau/equationannexe1.html>.
- Piunno, P. A. E., Krull, U. J., Hudson, R. H. E., Damha, M. J., & Cohen, H. 1994, Fiber optic biosensor for fluorimetric detection of DNA hybridization. *Anal. Chim. Acta.*, 288, 205–214.
- Pline l’Ancien I^{er} siècle, *Naturalis Historia*, livre II. Traduit du latin par Emile Littré (1855).
- Poirier, S. 1995, Nouvelle méthode de résolution des équations du troisième degré. <http://spoirier.lautre.net/equation.pdf>.
- Quinn, J. G., O’Neill, S., Doyle, A., McAtamney, C., Diamond, D., D.MacCraith, B., & O’Kennedy, R. 2000, Development and application of surface plasmon resonance-based biosensors for the detection of cell-ligand interactions. *Anal. Biochem.*, 281, 135–143.

- Rayleigh, J. W. S. L. 1883, On the crispation of fluid resting upon a vibration support. *Phil. mag.*, 15(5), 50–58.
- Reynolds, O. 1880, On the Effect of oil in destroying waves on the surface of water. *Brit. Ass. Rept.*, 15(paper), 409.
- Rowlinson, J. S. 1982, *Molecular theorie of capillarity*, pp. 50–53. Clarendon Press.
- Saylor, J. R., Szeri, A. J., & Foulks, G. P. 2000, Measurement of surfactant properties using a circular capillary wave field. *Exp. Fluids*, 29, 509–518.
- Slattery, J. C. 1990, *Interfacial transport phenomena*. Springer-Verlag, New-York, USA.
- Sohl, C. H., Miyano, K., & Ketterson, J. B. 1978, Novel technique for dynamic surface tension and viscosity measurements at liquid-gas interface. *Rev.Sci.Instrum*, 49(10), 1464–1469.
- Stenvot, C. & Langevin, D. 1988, Study of viscoelasticity of soluble monolayers using analysis of propagation of excited capillary waves. *Langmuir*, 4, 1179–1183.
- Stokes, G. G. 1845, On the theories of internal friction of fluid in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 8, 287–305.
- Thierry, A. R., Lunardi-lskandar, Y., Bryant, J. L., Rabinovich, P., Gallo, R. C., & Mahan, L. C. 1995, Systemic gene therapy : biodistribution and long-term expression of a transgene in mice. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 92, 9742–9746.
- Thiessen, D. & Scheludko, A. 1967, Dämpfung von zylindrischen stehenden Kapillarwellen durch grenzflächenaktive Stoffe. *Kolloid-Z Z. Polym.*, 218(2).
- Thomas, D. 2005, *Développement de couches lipidiques fonctionnalisées pour la détection spécifique de brins d'ADN à l'interface air-eau*. Thèse de doctorat, Université Claude bernard, Lyon 1.
- Thomas, D., Blum, L., & Girard-Egrot, A. 2005a, Development of a fluid functionalized lipidic matrix applied to direct in situ polynucleotide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 1539–1548.
- Thomas, D., Blum, L., & Girard-Egrot, A. 2005b, Effect of deoxyribonucleic acid interaction on the interfacial properties of a fluid functionalized lipidic matrix. *Thin Solid Films*, 483, 319–329.

- Ting, L., Wasan, D. T., Miyano, K., & Xu, Q. 1984, Longitudinal surface waves for the study of dynamic properties of surfactant system II. Gas-liquid surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 102, 248–258.
- Torsen, T., Maerkl, S. J., & Quake, S. R. 2002, Microfluidic Large -Scale. *Science*, 298, 580–584.
- Valkovska, D. S. & Danov, K. 2000, Determination of bulk and surface diffusion coefficients from experimental data for thin liquid drainage. *J. Colloid Interface Sci.*, 223, 314–316.
- Van der Waals, J. D. 1894, Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung Stetiger Dichteänderung. *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 13, 657–725. Traduction : Rowlinson, J. S. 1979, The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *J. Stat. Phys.*, 20, 200–244.
- van Dorn, W. G. 1966, Boundary dissipation of oscillatory waves. *J. Fluid. Mech.*, 24, 769–779.
- Vasiliskov, A. V., Timofeev, E. N., Surzhikov, S. A., Drobyshv, A. L., Shick, V. V., & Mirzabekov, A. D. 1999, Fabrication of microarray of gel-immobilized compounds on a chip by copolymerization. *Biotechniques*, 27, 592–606.
- Vénien-Bryan, C., Lenne, P. F., Zakri, C., A. Renault, Brisson, A., Legrand, J. F., & Berge, B. 1998, Characterisation of the growth of 2D protein crystals on a lipid monolayer by ellipsometry and rigidity measurements coupled to electron microscopy. *Biophys. J.*, 74, 2649–2657.
- Walter, E. & Pronzato, L. 1994, *Identification de modèles paramétriques à partir de données expérimentales*. Masson, Paris, France.
- Wantke, K.-D. & Fruhner, H. 2001, Determination of surface dilational viscosity using the oscillating bubble method. *J. Colloid Interface Sci.*, 237, 185–199.
- Ward, A. H. & Tordai, L. 1946, Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *J. Stat. Phys.*, 20, 200–244.
- Wernet, A., Wagner, C., Papathanassiou, D., Müller, H., & Knorr, K. 2001, Amplitude measurement of Faraday waves. *Phys. Rev. E*, 63(036305).
- Wilchek, M. & Bayer, E. A. 1990, The avidine-biotin complex in bioanalytical applications. *Mrth. Enzymol.*, 184, 14–45.

- Xu, X. H. & Bard, A. J. 1995, Immobilisation and hybridization of DNA on an aluminium(III) alkanebisphosphonate thin film with electrogenerated chemiluminescent detection. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2627–2631.
- Yariv, E. & Frankel, I. 2002, The Diffusion-Control Limit Revisited. *Physical Review Letters*, 89(26).
- Zakri, C., Renault, A., & Berge, B. 1998, Comparison between macroscopic and microscopic measurements of the shear elastic constant of alcohol monolayers at the air-water interface. *Physica B*, 248, 208–210.
- Zakri-Delplanque, C. 1997, *Etude de la fusion-cristallisation de monocouches de 1-alcools à la surface de l'eau : mesures d'élasticité latérale par diffraction de rayon X et par une méthode mécanique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1.

Annexe A

Ecriture tensorielle exacte des bilans à l'interface fluide

Afin de pouvoir écrire les relations à l'interface fluide 1.2, 3.5 et 3.7 sous forme tensorielle, on confère à l'espace affine euclidien, des propriétés d'espace vectoriel (E^3, V^3) . Dans cet espace, on désigne par $\{x^i\}_{i=1,2,3}$, les coordonnées curvilignes reliées aux coordonnées cartésiennes $\{z_i\}_{i=1,2,3}$ par trois fonctions $z_i = z_i(x^j)$ telles que $\det(\partial z_i / \partial x^j) \neq 0$. Nous désignerons par y^1 et y^2 les coordonnées de surface. L'objectif de ce paragraphe est de calculer l'expression de la dérivée de tenseurs tels que Γ ou v_s lorsqu'au voisinage de tout point $M(y^1, y^2, t)$ de l'interface déformée, on définit une métrique (espace tangent).

Nous procédons en deux temps. Nous adoptons les coordonnées cylindriques pour décrire la géométrie axisymétrique de notre configuration et écrivons de manière explicite l'équation de transport 3-D, référencée par (3.6). Puis nous calculons le tenseur métrique attaché à la surface libre afin d'explicitier l'équation de transport 2-D référencée par (3.5).

A.1 Ecriture explicite des équations

Alors que le bilan de quantité de mouvement et l'équation de transport des espèces s'écrivent en sous phase de manière classique, en géométrie euclidienne, il en va autrement pour les équations à l'interface qui doivent tenir compte de la courbure de l'interface (géométrie non euclidienne).

Avec la convention d'Einstein, (1.2) s'écrit sous forme tensorielle, dans le système de coordonnées curvilignes y^α :

$$\Theta_{,\alpha}^{i\alpha} = [T^{ij}n_j] \quad . \quad (\text{A.1})$$

Le terme $\Theta_{,\alpha}^{i\alpha}$ représente une source interfaciale de quantité de mouvement suivant la direction x^i :

$$\Theta_{,\alpha}^{i\alpha} = \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} (P_\sigma)^{\alpha\beta} \right)_{,\beta} . \quad (\text{A.2})$$

où le tenseur de pression interfacial s'écrit :

$$(P_\sigma)_{\alpha\beta} = \left(\sigma + (\kappa_\sigma - \mu_\sigma) (D_\sigma)^\gamma_\gamma \right) b_{\alpha\beta} + 2\mu_\sigma (D_\sigma)_{\alpha\beta} ,$$

avec :

$$(D_\sigma)_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial x^j}{\partial y^\alpha} v_{j,\beta} + \frac{\partial x^j}{\partial y^\beta} v_{j,\alpha} \right) .$$

Les équations 3.5 et 3.4 s'écrivent dans le système de coordonnées curvilignes $\{y^\alpha\}_{\alpha=1,2}$:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \left(\Gamma v_i \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \right)_{,\beta} b^{\alpha\beta} - D_\sigma b^{\alpha\beta} \Gamma_{,\alpha\beta} = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} , \quad (\text{A.3})$$

$$k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -Dq^{ij} C_{;j} n_i . \quad (\text{A.4})$$

Le terme de transport $b^{\alpha\beta} \left(\Gamma \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} v_{si} \right)_{,\beta}$ impliqué dans l'équation (A.3) comprend trois termes de natures physiques distinctes :

$$b^{\alpha\beta} \left(\Gamma \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} v_i \right)_{,\beta} = b^{\alpha\beta} v_i \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \Gamma_{,\beta} + \Gamma b^{\alpha\beta} \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} v_{i,\beta} + \Gamma b^{\alpha\beta} v_i \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \right)_{,\beta} ,$$

avec :

$$b^{\alpha\beta} v_i \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \Gamma_{,\beta} \equiv \vec{v}_s \cdot \nabla_\sigma \Gamma \quad \text{terme de transport convectif} ,$$

$$\Gamma b^{\alpha\beta} \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} v_{i,\beta} \equiv \Gamma \nabla_\sigma \cdot \vec{v}_\sigma \quad \text{terme d'étirement} ,$$

$$\Gamma b^{\alpha\beta} v_i \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \right)_{,\beta} \equiv \Gamma (\nabla_\sigma \cdot \vec{n}) (\vec{v}_s \cdot \vec{n}) \quad \text{terme inflationnel} .$$

Les notations impliquées ci-dessus sont empruntées à la monographie de Slatery (1990) dans laquelle on trouve l'expression généralisée des opérateurs divergence et laplacien de surface. La notation $X_{,\alpha}$ désigne la dérivée covariante de X par rapport aux coordonnées surfaciques y^α . La notation $X_{;i}$ désigne la dérivée

covariante par rapport aux coordonnées tridimensionnelles x^i . Les symboles q^{ij} et $b^{\alpha\beta}$ désignent respectivement le tenseur métrique de volume et le tenseur métrique de surface.

A.2 Choix des métriques

On introduit les coordonnées cartésiennes de l'espace (E^3, V^3) euclidien :

$$z_1 \equiv x \ ,$$

$$z_2 \equiv y \ ,$$

$$z_3 \equiv z \ .$$

Puis on introduit les coordonnées curvilignes tridimensionnelles, x^i qui sont les coordonnées cylindriques classiques :

$$x^1 \equiv r \ ,$$

$$x^2 \equiv \theta \ ,$$

$$x^3 \equiv z \ .$$

Il existe trois relations implicites liant les systèmes de coordonnées cartésiennes et cylindriques de façon bijective (Jacobien : $\det \left(\frac{\partial z_i}{\partial x^j} \right) \neq 0$) :

$$z_1 \equiv x^1 \cos(x^2) \ ,$$

$$z_2 \equiv x^1 \sin(x^2) \ ,$$

$$z_3 \equiv x^3 \ .$$

Les coordonnées curvilignes de surface $\{y^\alpha\}_{\alpha=1,2}$ sont choisies de sorte que tout point de l'interface $M_\sigma(y^\alpha, t)$ soit déterminé de manière univoque (figure 2.6) :

$$y^1 \equiv r \ ,$$

$$y^2 \equiv \theta \ .$$

Nous considérons une déformation aximsymétrique de l'interface. En un point de position (r, θ) , $\zeta(r, t)$ représente l'élévation de l'interface par rapport à son niveau à l'équilibre. Le champ de vitesse purement radial et vertical, ne dépend que de

r , z et t . Les seules dérivées covariantes non nulles sont :

$$\begin{aligned}\frac{\partial x^1}{\partial y^1} &= 1 \quad , \\ \frac{\partial x^2}{\partial y^2} &= 1 \quad , \\ \frac{\partial x^3}{\partial y^1} &= \frac{\partial \zeta}{\partial r} \quad .\end{aligned}$$

Les composantes covariantes q_{ij} du tenseur métrique s'écrivent (Aris, 1962) :

$$q_{ij} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial z_k}{\partial x^i} \frac{\partial z_k}{\partial x^j} \quad .$$

On montre que les seules composantes non nulles de q_{ij} sont les termes diagonaux puisque les systèmes de coordonnées $\{z_i\}$ et $\{x^j\}$ sont orthogonaux :

$$q_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad .$$

Connaissant la métrique q :

$$q = \det(q_{ij}) = r^2 \quad .$$

le tenseur contravariant q^{ij} est calculé à partir de la relation suivante (Aris, 1962) :

$$q^{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon^{imn} \varepsilon^{j pq} \frac{q_{mp} q_{nq}}{g} \quad ,$$

où ε^{ijk} est le symbole de permutation. Ce tenseur ne comporte que des termes diagonaux :

$$q^{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad .$$

Il reste maintenant à calculer les composantes du tenseur métrique interfacial $b^{\alpha\beta}$. La démarche que nous allons pratiquer a déjà été accomplie par Hegde & Slatery (1971) dans le cas d'une interface chahutée par des ondes monochromatiques capillaires en géométrie cartésienne. Dans notre configuration axisymétrique, une courbure existe à la fois suivant les directions radiale et azimutale. Le calcul du

tenseur métrique interfacial $b_{\alpha\beta}$ (tenseur covariant qui s'exprime dans la base duale contravariante \vec{b}^α) peut être réalisé à partir de l'expression proposée par Slattery (1990) :

$$b_{\alpha\beta} = g_{ij} \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} \frac{\partial x^j}{\partial y^\beta} .$$

On en déduit la métrique à l'interface,

$$b = \det(b_{\alpha\beta}) .$$

On montre que les seules composantes non nulles de $b_{\alpha\beta}$ sont là encore diagonales (coordonnées curvilignes interfaciales orthogonales, $b_{\alpha\beta} = 0$ si $\alpha \neq \beta$) :

$$b_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{l} & 0 \\ 0 & r^2 \end{bmatrix} ,$$

et par suite :

$$b = \frac{r^2}{l} .$$

avec :

$$l = \left(1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \right)^{-1} , \quad (\text{A.5})$$

Connaissant la métrique b (dépendante du temps), le tenseur métrique contravariant $b^{\alpha\beta}$ est la matrice des cofacteurs de $b_{\alpha\beta}$ divisée par b :

$$b^{\alpha\beta} = b_{\gamma\nu} e^{\alpha\nu} e^{\beta\gamma} \frac{1}{b} ,$$

Le symbole $e^{\alpha\beta}$ ne pouvant prendre que trois valeurs :

$$\begin{aligned} e^{\alpha\beta} &= 0 & \text{si } \alpha = \beta , \\ e^{\alpha\beta} &= +1 & \text{si } \alpha, \beta = 1, 2 , \\ e^{\alpha\beta} &= -1 & \text{si } \alpha, \beta = 2, 1 , \end{aligned}$$

Les seuls termes non nuls de $b^{\alpha\beta}$ sont diagonaux :

$$b^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} l & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} \end{bmatrix} .$$

Les dérivées covariantes secondes des coordonnées contravariantes tridimensionnelles :

$$\left(\frac{\partial x^i}{\partial y^\beta} \right)_{,\alpha} = \frac{\partial^2 x^i}{\partial y^\alpha \partial y^\beta} + \left\{ \begin{matrix} i \\ j \quad k \end{matrix} \right\} \frac{\partial x^j}{\partial y^\alpha} \frac{\partial x^k}{\partial y^\beta} - \left\{ \begin{matrix} \mu \\ \alpha \quad \beta \end{matrix} \right\} \frac{\partial x^i}{\partial y^\mu} ,$$

les dérivées covariantes des composantes contravariantes tridimensionnelles d'un vecteur :

$$v^i_{,\alpha} \equiv \frac{\partial v^i}{\partial y^\alpha} + \left\{ \begin{matrix} i \\ j \quad k \end{matrix} \right\} v^k \frac{\partial x^k}{\partial y^\alpha} ,$$

et les dérivées covariantes des composantes contravariantes interfaciales d'un tenseur $\overline{\overline{T}}$ d'ordre deux :

$$T^{\alpha\beta}_{,\gamma} \equiv \frac{\partial T^{\alpha\beta}}{\partial y^\gamma} + \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \gamma \quad \mu \end{matrix} \right\}_\sigma T^{\mu\beta} + \left\{ \begin{matrix} \beta \\ \gamma \quad \mu \end{matrix} \right\}_\sigma T^{\alpha\mu} ,$$

font intervenir les symboles de Christoffel de seconde espèce d'espace tridimensionnel et de surface qui s'écrivent respectivement (Aris, 1962; Slattery, 1990) :

$$\left\{ \begin{matrix} i \\ j \quad k \end{matrix} \right\} = \frac{q^{ip}}{2} \left(\frac{\partial q_{pj}}{\partial x^k} + \frac{\partial q_{pk}}{\partial x^j} - \frac{\partial q_{jk}}{\partial x^p} \right) ,$$

$$\left\{ \begin{matrix} \mu \\ \alpha \quad \beta \end{matrix} \right\}_\sigma = \frac{b^{\mu\gamma}}{2} \left(\frac{\partial b_{\gamma\beta}}{\partial y^\alpha} + \frac{\partial b_{\alpha\gamma}}{\partial y^\beta} - \frac{\partial b_{\alpha\beta}}{\partial y^\gamma} \right) .$$

Dans notre configuration, les seuls symboles de Christoffel non nuls s'écrivent :

$$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 2 \quad 2 \end{matrix} \right\} = -r ,$$

$$\left\{ \begin{matrix} 2 \\ 1 \quad 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 2 \quad 1 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{r} ,$$

pour l'espace tridimensionnel et :

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \quad 1 \end{array} \right\}_\sigma &= \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} l, \\ \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2 \quad 2 \end{array} \right\}_\sigma &= -rl, \\ \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ 1 \quad 2 \end{array} \right\}_\sigma &= \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ 2 \quad 1 \end{array} \right\}_\sigma = \frac{1}{r}. \end{aligned}$$

dans l'interface.

Les seuls termes non nuls pour les dérivées covariantes secondes sont donc :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial x^1}{\partial y^1} \right|_{,1} &= -l \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \frac{\partial \zeta}{\partial r}, \\ \left. \frac{\partial x^1}{\partial y^2} \right|_{,2} &= r(l-1), \\ \left. \frac{\partial x^3}{\partial y^1} \right|_{,1} &= l \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2}, \\ \left. \frac{\partial x^3}{\partial y^2} \right|_{,2} &= rl \frac{\partial \zeta}{\partial r}, \end{aligned}$$

et les seules dérivées covariantes non nulles des composantes contravariantes de la vitesse à l'interface sont :

$$\begin{aligned} v_{,2}^2 &= rv_{sr}, \\ v_{,1}^1 &= \left. \frac{\partial v_r}{\partial r} \right|_s, \\ v_{,1}^3 &= \left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_s. \end{aligned}$$

Les composantes n_i de la normale à l'interface \vec{n} , définies de manière univoque une fois la géométrie de l'interface $\zeta(r,t)$ connue, sont :

$$\vec{n} = \frac{\nabla \zeta}{\|\nabla \zeta\|} = -\frac{\partial \zeta}{\partial r} l^{\frac{1}{2}} \vec{g}_1 + l^{\frac{1}{2}} \vec{g}_3.$$

Rappelons enfin les relations entre les composantes covariantes et contravariantes d'un vecteur et les composantes covariantes, contravariantes et mixtes d'un tenseur

de surface d'ordre deux :

$$\begin{aligned} v_i &= g_{ij} v^j \quad , \\ T^{\alpha\beta} &= T_{\mu\lambda} b^{\alpha\mu} b^{\beta\lambda} \quad , \\ T_{\beta}^{\alpha} &= T_{\beta\mu} b^{\alpha\mu} \quad . \end{aligned}$$

A.3 Equations sous forme tensorielle

Compte-tenu de l'expression des dérivées covariantes, des coordonnées contravariantes tridimensionnelles et des composantes contravariantes de vitesse, les seules composantes non nulles du tenseur des taux de déformation sont :

$$\begin{aligned} (D_{\sigma})_{11} &= \left. \frac{\partial v_r}{\partial r} \right|_s + \left. \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_s \quad , \\ (D_{\sigma})_{22} &= r v_{rs} \quad . \end{aligned}$$

Le tenseur de pression interfaciale ne possède donc que deux composantes non nulles :

$$\begin{aligned} (P_{\sigma})^{11} &= (\sigma + (\kappa_{\sigma} - \mu_{\sigma}) ((D_{\sigma})_{11} b^{11} + (D_{\sigma})_{22} b^{22})) b^{11} + 2\mu (D_{\sigma})_{11} (b^{11})^2 \quad , \\ (P_{\sigma})^{22} &= (\sigma + (\kappa_{\sigma} - \mu_{\sigma}) ((D_{\sigma})_{11} b^{11} + (D_{\sigma})_{22} b^{22})) b^{22} + 2\mu (D_{\sigma})_{11} (b^{22})^2 \quad . \end{aligned}$$

De plus, d'après (1.8), pour un régime stationnaire à dépendance temporelle sinusoïdale, les composantes du tenseur de pression interfaciale peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} (P_{\sigma})^{11} &= \left(\sigma_0 + \left(\kappa_{\sigma} - \mu_{\sigma} - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) ((D_{\sigma})_{11} b^{11} + (D_{\sigma})_{22} b^{22}) \right) b^{11} \\ &\quad + 2\mu (D_{\sigma})_{11} (b^{11})^2 \quad , \\ (P_{\sigma})^{22} &= \left(\sigma_0 + \left(\kappa_{\sigma} - \mu_{\sigma} - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) ((D_{\sigma})_{11} b^{11} + (D_{\sigma})_{22} b^{22}) \right) b^{22} \\ &\quad + 2\mu (D_{\sigma})_{11} (b^{22})^2 \quad . \end{aligned}$$

Dans notre configuration, les composantes non nulles de (A.2), suivant x^1 et x^3 , s'écrivent de façon générale :

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} (P_\sigma)^{\alpha\beta} \right)_{,\beta} \\
&= \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^1} \right)_{,1} (P_\sigma)^{11} + \frac{\partial x^i}{\partial y^1} \left((P_\sigma)_{,1}^{11} + (P_\sigma)_{,2}^{12} \right) + \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^2} \right)_{,2} (P_\sigma)^{22} \\
&= \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^1} \right)_{,1} (P_\sigma)^{11} + \left(\frac{\partial x^i}{\partial y^2} \right)_{,2} (P_\sigma)^{22} \\
&\quad + \frac{\partial x^i}{\partial y^1} \left(\frac{\partial (P_\sigma)^{11}}{\partial y^1} + 2 \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} (P_\sigma)^{11} + \begin{Bmatrix} 2 \\ 2 \end{Bmatrix} (P_\sigma)^{11} + \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix} (P_\sigma)^{22} \right) \\
&= \left(\left(\frac{\partial x^i}{\partial y^1} \right)_{,1} + \frac{\partial x^i}{\partial y^1} \left(\frac{1}{r} + 2 \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} l \right) \right) (P_\sigma)^{11} + \frac{\partial x^i}{\partial y^1} \frac{\partial (P_\sigma)^{11}}{\partial y^1} \\
&\quad + \left(\left(\frac{\partial x^i}{\partial y^2} \right)_{,2} - r l \frac{\partial x^i}{\partial y^1} \right) (P_\sigma)^{22} .
\end{aligned}$$

Les composantes verticale et radiale du bilan (A.1) sont donc respectivement :

$$\begin{aligned}
& (p_{s_\oplus} - p_{s_\ominus}) l^{\frac{1}{2}} + 2l^{\frac{1}{2}} \left(\mu_\ominus \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{s_\ominus} - \mu_\oplus \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{s_\oplus} \right) \\
&+ \frac{\partial \zeta}{\partial r} l^{\frac{1}{2}} \left(\mu_\oplus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) - \mu_\ominus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) \right) \\
&= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] - l \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \right) l \sigma_0 \\
&+ \left(\kappa_\sigma + \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \tag{A.6} \\
&\quad \left(l \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \left(\left(1 - 2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \right) \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s + \left(2 - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \right) \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) l^2 \frac{\partial \zeta}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} \Big|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \Big|_s \right) \right) \\
&+ \left(\kappa_\sigma - \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \frac{l}{r} \left(v_{rs} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \left(1 - \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \right) + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s \right) .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (p_{s_\ominus} - p_{s_\oplus}) \frac{\partial \zeta}{\partial r} l^{\frac{1}{2}} + 2 \frac{\partial \zeta}{\partial r} l^{\frac{1}{2}} (\mu_\oplus - \mu_\ominus) \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s \\
& + l^{\frac{1}{2}} \left(\mu_\ominus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) - \mu_\oplus \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) \right) \\
= & - l \frac{\partial \zeta}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} l \right) \sigma_0 \\
& + \left(\kappa_\sigma + \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \left(l^3 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \left(\left(1 - 2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)^2 \right) \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s - 3 \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s \right) \right) \quad (\text{A.7}) \\
& + l^2 \left(\frac{1}{r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} \Big|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \Big|_s \right) - \frac{v_{rs}}{r^2} \\
& - \left(\kappa_\sigma - \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \frac{l}{r} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} l v_{rs} + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) ,
\end{aligned}$$

De façon à mettre en évidence les termes prépondérants des équations A.7 et A.6, il est nécessaire de les comparer par l'intermédiaire d'une adimensionnalisation des équations. Remarquons cependant, que l'importance relative des différents termes dépend principalement de l'amplitude de la déformation de l'interface. Chacun des termes a la dimension d'une contrainte. Afin d'éviter d'ajouter des grandeurs caractéristiques supplémentaires et d'alourdir la démarche d'adimensionnalisation, nous ne procéderons qu'à une adimensionnalisation des composantes cinématiques qui sont directement affectées par l'amplitude de la déformation. Nous reprenons pour cela les distances et le temps caractéristique introduit au paragraphe 3.2.3. A l'issue de cette étape d'adimensionnalisation, chaque terme aura donc encore la dimension d'une contrainte :

$$\begin{aligned}
& (p_{s_\oplus} - p_{s_\ominus}) l^{\frac{1}{2}} + 2l^{\frac{1}{2}} \epsilon \left(\mu_\ominus \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\ominus} - \mu_\oplus \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\oplus} \right) \\
& + \epsilon^2 \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} l^{\frac{1}{2}} \left(\mu_\oplus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) - \mu_\ominus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) \right) \\
= & \epsilon \kappa \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right] - \epsilon^2 l \left(\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right)^2 \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} \right) l \sigma_0 \\
& + \epsilon^2 \kappa \omega \left(\kappa_\sigma + \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \\
& \left(l \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} \left(\left(1 - 2\epsilon^2 \left(\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right)^2 \right) \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s + \left(2 - \epsilon^2 \left(\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right)^2 \right) \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) \right. \\
& \left. + \frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) l^2 \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \left(\frac{\partial^2 \dot{v}_r}{\partial \dot{r}^2} \Big|_s + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial^2 \dot{v}_z}{\partial \dot{r}^2} \Big|_s \right) \right) \\
& + \epsilon^2 \kappa \omega \left(\kappa_\sigma - \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \frac{l}{\dot{r}} \left(\dot{v}_{rs} \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} \left(1 - \epsilon^2 \left(\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right)^2 \right) + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) .
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
& \epsilon (p_{s_\ominus} - p_{s_\oplus}) \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} l^{\frac{1}{2}} + 2\epsilon^2 \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} l^{\frac{1}{2}} (\mu_\oplus - \mu_\ominus) \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s \\
& + \epsilon l^{\frac{1}{2}} \left(\mu_\ominus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) - \mu_\oplus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) \right) \\
= & - \epsilon^2 \kappa l \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} + \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} l \right) \sigma_0 \\
& + \epsilon \kappa \left(\kappa_\sigma + \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \left(\epsilon l^3 \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} \left(\left(1 - 2\epsilon^2 \left(\frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right)^2 \right) \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s - 3\epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) \right. \\
& \left. + l^2 \left(\frac{1}{\dot{r}} \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \Big|_s + \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) + \frac{\partial^2 \dot{v}_r}{\partial \dot{r}^2} \Big|_s + \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial^2 \dot{v}_z}{\partial \dot{r}^2} \Big|_s \right) - \frac{\dot{v}_{rs}}{\dot{r}^2} \right) \\
& - \epsilon^2 \kappa \left(\kappa_\sigma - \mu_\sigma - i \frac{\varepsilon}{\omega} \right) \frac{l}{\dot{r}} \left(\epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} l \dot{v}_{rs} + \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) .
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Afin de retrouver les expressions approchées utilisées au paragraphe 2.2.3 écrivons tout d'abord la relation A.8 en ne conservant que les termes d'ordre inférieur ou égal à $\mathcal{O}(\epsilon)$:

$$(p_{s_\oplus} - p_{s_\ominus}) + 2\epsilon \left(\mu_\oplus \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\oplus} - \mu_\ominus \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\ominus} \right) = \epsilon \kappa \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right] \right) \sigma_0 \quad .$$

Cette relation qui est bien l'homologue de la relation 2.38 permet de montrer que le terme $(p_{s_\oplus} - p_{s_\ominus})$ est du même ordre que $\epsilon \kappa \sigma_0$. En tenant compte de ce résultat pour l'écriture de (A.9) aux ordres supérieurs à $\mathcal{O}(\epsilon)$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} & \epsilon \kappa \left(\kappa_\sigma + \mu_\sigma - i \frac{\epsilon}{\omega} \right) \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \right] \Big|_s \\ &= \epsilon \left(\mu_\ominus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\ominus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) - \mu_\oplus \left(\frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{z}} \Big|_{s_\oplus} + \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \Big|_s \right) \right) \quad . \end{aligned}$$

Nous trouverons bien l'homologue de la relation 2.39.

Intéressons nous maintenant à l'équation de transport interfaciale. Le terme de transport convectif interfacial s'écrit explicitement sous la forme :

$$\begin{aligned} & b^{\alpha\beta} \left(\Gamma \frac{\partial x^i}{\partial y^\alpha} v_i \right)_{,\beta} \\ &= b^{11} \Gamma \left(\left(\frac{\partial x^1}{\partial y^1} \right)_{,1} v_1 + \left(\frac{\partial x^3}{\partial y^1} \right)_{,1} v_3 + \frac{\partial x^1}{\partial y^1} v_{1,1} + \frac{\partial x^3}{\partial y^1} v_{3,1} \right) \\ & \quad + b^{11} \frac{\partial \Gamma}{\partial y^1} \left(\frac{\partial x^1}{\partial y^1} v_1 + \frac{\partial x^3}{\partial y^1} v_3 \right) \\ & \quad + b^{22} \Gamma \left(v_1 \left(\frac{\partial x^1}{\partial y^2} \right)_{,2} + v_3 \left(\frac{\partial x^3}{\partial y^2} \right)_{,2} \right) \\ &= \left(v_{rs} + \frac{\partial \zeta}{\partial r} v_{zs} \right) l \frac{\partial \Gamma}{\partial r} + \Gamma \left(\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \Big|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_s \right) l + \frac{v_{rs}}{r} \right) \\ & \quad + \Gamma \frac{l^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] \zeta \left(v_{zs} - \frac{\partial \zeta}{\partial r} v_{sr} \right) \quad . \end{aligned}$$

D'autre part, le Laplacien de surface $\Delta_\sigma \Gamma$ s'écrit sous forme covariante :

$$b^{\alpha\beta} \Gamma_{,\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{b}} \frac{\partial}{\partial y^\alpha} \left[\sqrt{b} b^{\alpha\beta} \frac{\partial \Gamma}{\partial y^\alpha} \right] = b^{11} \Gamma_{,11} = \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \left(\frac{l}{r} - l^2 \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \right) + l \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \quad ,$$

et le terme de saut à l'interface $\nabla_s C \cdot \vec{n}$, s'écrit :

$$q^{ij} C_{,j} n_i = q^{11} C_{,1} n_1 + q^{33} C_{,3} n_3 = - \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_s \frac{\partial \zeta}{\partial r} l^{\frac{1}{2}} + \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_s l^{\frac{1}{2}} .$$

Finalement les équations aux dérivées partielles A.3 et A.4 s'écrivent :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \left(v_{rs} + \frac{\partial \zeta}{\partial r} v_{zs} \right) l \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \\ & + \Gamma \left(\left(\left. \frac{\partial v_r}{\partial r} \right|_s + \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) l + \frac{v_{rs}}{r} \right) + \Gamma \frac{l^2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] \zeta \left(v_{zs} - \frac{\partial \zeta}{\partial r} v_{rs} \right) \\ & - D_\sigma l \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial r} \left(\frac{1}{r} - \frac{\partial \zeta}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} l \right) + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} \right) = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} , \\ & k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -Dl^{-\frac{1}{2}} \left(\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_s - \frac{\partial \zeta}{\partial r} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_s \right) . \end{aligned}$$

En reprenant l'étape d'adimensionnalisation proposée au paragraphe 3.2.3 le système précédent s'écrit :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{t}} + \epsilon \left(\dot{v}_{rs} + \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \dot{v}_{zs} \right) l \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \\ & + \epsilon \dot{\Gamma} \left(\left(\left. \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \right|_s + \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_z}{\partial \dot{r}} \right) + \frac{\dot{v}_{rs}}{\dot{r}} + \epsilon \frac{l^2}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \right] \left(\dot{v}_{zs} - \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \dot{v}_{rs} \right) \right) \\ & - P e_\sigma^{-1} l \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \right] - \epsilon \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \frac{\partial^2 \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}^2} l \right) = Da \left(\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} \right) , \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\left(\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} \right) = -Th^{-2} l^{\frac{1}{2}} \left(\left. \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{z}} \right|_s - \epsilon \frac{\partial \dot{\zeta}}{\partial \dot{r}} \left. \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{r}} \right|_s \right) .$$

Sachant que $\partial \dot{\Gamma} / \partial \dot{r} = \mathcal{O}(\epsilon)$ le système à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon)$ se réduit à :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{t}} + \epsilon \dot{\Gamma} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial \dot{v}_r}{\partial \dot{r}} \right) - P e_\sigma^{-1} \left(\frac{1}{\dot{r}} \frac{\partial}{\partial \dot{r}} \left[\dot{r} \frac{\partial \dot{\Gamma}}{\partial \dot{r}} \right] \right) \\ & = Da \left(\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} \right) , \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\dot{C}_s \left(1 + (N_\sigma - 1) \dot{\Gamma} \right) - N_\sigma \dot{\Gamma} \right) = -Th^{-2} \left. \frac{\partial \dot{C}}{\partial \dot{z}} \right|_s . \quad (\text{A.12})$$

On retrouve alors les équations 3.9 et 3.10 écrites sous forme adimensionnelle.

Annexe B

Expression des racines ν_n caractéristiques du transitoire chimique

Lors du transitoire chimique, le calcul des concentrations interfaciales et volumiques fait intervenir les paramètres ν_n définis comme l'opposé des racines d'un polynôme d'ordre 3. Pour obtenir l'expression analytique de ces racines nous suivons la démarche rédigée à l'occasion du prix Fermat junior de mathématiques 1995 (Poirier, 1995; Pichereau, 1998).

Soit un polynôme de la forme :

$$x^3 + 3ax^2 + 3bx + c . \quad (\text{B.1})$$

Les valeurs de a, b et c correspondant au polynôme intervenant lors de la modélisation du problème physique, sont :

$$\begin{aligned} a &= \frac{N_\sigma}{3N_a} , \\ b &= \frac{\Omega}{3} , \\ c &= \Omega - Da . \end{aligned}$$

Si $a^2 - b = 0$ alors (B.1) s'écrit sous la forme :

$$(x + a)^3 + c - a^3 = 0 ,$$

et les racines recherchées sont obtenues à partir des racines cubiques de $c - a^3$.

Dans le cas où $a^2 - b \neq 0$, considérons le polynôme

$$(a^2 - b) y^2 - (c - ab) y + b^2 - ac . \quad (\text{B.2})$$

dont le discriminant Δ s'écrit :

$$\Delta = (ab - c)^2 - 4(b^2 - ac)(a^2 - b) .$$

Si le discriminant (B.2) est nul alors (B.1) possède une racine simple :

$$r_s = -a + \frac{2a^3 - ab + c}{b - a^2} ,$$

et une racine double :

$$r_d = -a - \frac{2a^3 - ab + c}{2(b - a^2)} .$$

Dans le cas général où Δ est non nul, les racines, r_1 , r_2 et r_3 de (B.1) sont distinctes, et peuvent être calculées en écrivant (B.1) sous la forme :

$$(x - u)^3 + W(x - v)^3 , \quad (\text{B.3})$$

où u et v , distinctes, sont les racines du polynôme (B.2) et $W = -(a + u) / (a + v)$.

Le discriminant Δ a pour racines δ et $-\delta$ telles que :

$$\delta = \sqrt{\frac{\mathcal{R}e(\Delta) + |\Delta|}{2}} + i \frac{|\mathcal{I}m(\Delta)|}{\mathcal{I}m(\Delta)} \sqrt{\frac{|\Delta| - \mathcal{R}e(\Delta)}{2}} ,$$

avec $\frac{|\mathcal{I}m(\Delta)|}{\mathcal{I}m(\Delta)} = 1$ si $\mathcal{I}m(\Delta) = 0$. Ainsi :

$$u = \frac{c - ab + \delta}{2(a^2 - b)} \quad \text{et} \quad v = \frac{c - ab - \delta}{2(a^2 - b)} .$$

Soit w une racine cubique de W (par exemple celle dont l'argument est compris entre 0 et $\frac{2\pi}{3}$), les nombres ν_1 , ν_2 et ν_3 de (B.1), s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} -\nu_1 = r_1 &= v + \frac{u - v}{1 + w} , \\ -\nu_2 = r_2 &= v + \frac{u - v}{1 + w e^{i\frac{2\pi}{3}}} , \\ -\nu_3 = r_3 &= v + \frac{u - v}{1 + w e^{i\frac{4\pi}{3}}} . \end{aligned}$$

Annexe C

Transport chimique en présence d'une diffusivité interfaciale infinie

Une erreur s'est glissée dans l'équation (12) de l'article suivant concernant l'expression du terme inflationnel. Cette équation doit être remplacée par l'équation (A.10) de l'annexe A. En conséquence l'équation (16) exprimant le terme d'excitation E s'écrit en réalité :

$$E = \epsilon^2 N_m a s \Gamma \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{\partial v_z|_{z=0}}{\partial r} \frac{\partial \zeta}{\partial r} + v_z|_{z=0} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right] dr + \mathcal{O}(ep^3) ,$$

et le paramètre défini par l'équation (19) devient :

$$J = \int_0^R \frac{J_1^2(r) - J_0^2(r)}{R^2} dr .$$

Cette erreur n'induit qu'une modification de l'amplitude des termes de perturbation à l'ordre $\mathcal{O}(\epsilon^2)$, qui sont proportionnel à J .



Available online at www.sciencedirect.com



Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 270–271 (2005) 182–188

COLLOIDS
AND
SURFACES

A

www.elsevier.com/locate/colsurfa

Ageing of a gas/liquid interface elongated by standing waves

L. Davoust*, C. Picard

Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels, BP 53, Grenoble Cedex 9, France

Available online 19 August 2005

Abstract

This paper aims at modelling the interfacial ageing induced by the sudden arising of standing capillary waves at a contaminated air/water interface. Here is thus considered a brimful cylindrical reactor filled with a water bath in which surfactants are solubilized. The cylindrical capillary waves at the air/water free surface are responsible for further production of interfacial area. The surface diffusion being supposed instantaneous, Marangoni effect does not play any damping role. The thermodynamical equilibrium achieved when the interface is at rest, is considered as initial condition. The time-dependence of the surface concentration in surfactants, $\Gamma(t)$, and of the bulk concentration in surfactants at the vicinity of the interface, $C_s(t)$, is analytically modelled taking into account the serial coupling between bulk diffusion and sorption phenomena. As recommended by Yariv and Frankel [E. Yariv, I. Frankel, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 26], none assumption on the source of the ageing is formulated in the transient regime under consideration.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Gas/liquid interface; Surfactants; Capillary waves

1. Introduction

This paper is a contribution to a research devoted to the development of a new bio-chip based on an gas/liquid interface covered by a functionalized monolayer [2]. After the adsorption of target biological molecules (proteins, DNA strains, etc.), initially solubilised within the underlying liquid subphase, it is relevant to see how the ageing of the functionalized gas/liquid interface and its subsequent change in the interfacial elasticity should permit a rheology-based diagnostic of the adsorption: a point which is addressed in a companion paper of the conference (*Optical investigation of a wavy ageing interface* by Picard and Davoust). Taking into account the requirements of the biology (small amounts of biological reactants, attempts to avoid external contamination, etc.), it is found that a diagnostic based on the dilatational elasticity could be relevant. The system under consideration is a brimful cylindrical reactor filled with water and submitted to an electrodynamic shaking (see e.g. [3]) and which supplies capillary waves at the air/water interface. Sur-

factants (which could be target biomolecules) are introduced inside the water bulk. Here, the paper focuses on the transient surface ageing observed as soon as standing cylindrical capillary waves (SCCW) arise at the air/water interface.

2. Mathematical model

2.1. Conservation equations and closure laws

When the interface is populated by SCCW, the elevation ζ of the wavy surface, the vertical velocity v_r and the radial velocity v_z at the vicinity of the interface can be approximated by

$$\begin{aligned}\zeta(r, t) &= \zeta_0 J_0(kr) \sin(\omega t), & v_z|_{z=0} &= \zeta_0 \omega J_0(kr) \cos(\omega t), \\ v_r|_{z=0} &= \xi_0 \omega J_1(kr) \cos(\omega t),\end{aligned}\quad (1)$$

where J_0 and J_1 are the Bessel functions of the zeroth and the first order, respectively. The symbols r , t , k , ζ_0 , ξ_0 , ω denote, respectively, the radial coordinate, the time, the wave number, the surface elevation along the reactor axis, the amplitude of the radial displacement of a surface particle and finally, the wave frequency (see also Fig. 1). the notation $X|_{z=0}$ is referred

* Corresponding author. Tel.: +33 4 76 82 50 38; fax: +33 4 76 82 52 71.
E-mail address: laurent.davoust@hmg.inpg.fr (L. Davoust).

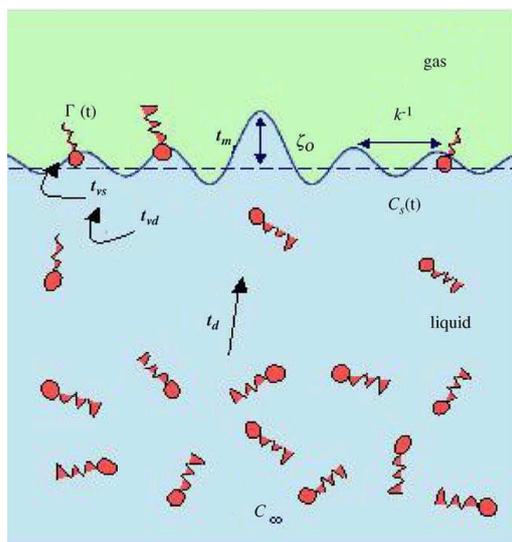


Fig. 1. System under consideration.

to as the value of the bulk quantity X at the vicinity of the interface ($z = 0$).

Making use of the Gibbs hypothesis¹ and considering the gas phase as neutral (no ad/desorption from/to air and no diffusion within air), the transport equations for the bulk and surface concentrations in surfactants, $C(t, r, z)$ and $\Gamma(t, r)$, simplify, respectively, to

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C = -\nabla \cdot \vec{J}, \quad (2)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \nabla_{\sigma} \cdot \vec{v}_s + \Gamma (\nabla_s \cdot \vec{\xi}) (\vec{v}_s \cdot \vec{\xi}) + \nabla_{\sigma} \cdot \vec{j}_{\sigma} = \vec{J}_s \cdot \vec{\xi}. \quad (3)$$

Here, use is made of the gradient operator, $\vec{\nabla}$, the divergence operator defined (in the liquid bulk) at the vicinity of the interface ($\nabla_s \cdot$), the intrinsically 2D surface divergence operator ($\nabla_{\sigma} \cdot$). The symbols \vec{v} , D , \vec{v}_s , \vec{J} , \vec{J}_s , \vec{j}_{σ} and $\vec{\xi}$ are referred to as the velocity and the chemical diffusivity in the bulk, the surface velocity, the chemical flux in the bulk and the chemical flux in the bulk at the vicinity of the interface, the intrinsically 2D surface chemical flux and, finally, the unit vector normal to the interface, directed from the liquid to the gas phases. Assuming the liquid phase is dilute enough, Fick's law is the closure law which allows us to write explicitly the chemical fluxes \vec{J}_s and \vec{j}_{σ} :

$$\begin{aligned} \nabla_{\sigma} \cdot \vec{j}_{\sigma} &= -D_{\sigma} \vec{\nabla}_{\sigma} \Gamma, \\ \nabla \cdot \vec{J} &= -D \vec{\nabla} C \Rightarrow \vec{J}_s \cdot \vec{\xi} = -D \vec{\nabla}_s C \cdot \vec{\xi}. \end{aligned} \quad (4)$$

The symbols $\vec{\nabla}_{\sigma}$ and D_{σ} denote, respectively, the surface gradient operator and the surface diffusivity. If the ageing

¹ The interface is handled as a two-dimensional medium.

of the interface was diffusion-limited, Eqs. (2)–(4) could be sufficient to derive the evolution of the surface and bulk concentrations. As a matter of fact, Yariv and Frankel [1] have recently demonstrated that sorption phenomena must be taken into account when evolution of Γ at small times ($t \ll 1$) is of interest. This finding results from the fact that sorption and diffusion phenomena are two serial chemical fluxes. The former set of equations has to be completed by the Langmuir law which is assumed to describe conveniently the chemical flux due to sorption energy barrier:

$$\vec{J}_s \cdot \vec{\xi} = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}. \quad (5)$$

The symbols k_a , k_d , C_s and Γ_{∞} denote the adsorption and desorption coefficients, the bulk concentration at the vicinity of the interface and the maximum packing surface concentration. As a consequence, the mathematical model here-considered writes as

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C &= D \Delta C, \\ \frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \nabla_{\sigma} \cdot \vec{v}_s + \Gamma (\nabla_s \cdot \vec{\xi}) (\vec{v}_s \cdot \vec{\xi}) - D_{\sigma} \Delta_{\sigma} \Gamma \\ &= k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}, \\ k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} &= -D \vec{\nabla}_s C \cdot \vec{\xi}, \end{aligned} \quad (6)$$

where the symbol Δ denotes the Laplacian operator.

2.2. Conservation equation in the wavy interface

The mathematical model has been written with intrinsic notations. Tensorial analysis has to be performed in order to write explicitly the surface concentration equation within the wavy interface. After calculation of the metric tensors and the Christoffel symbols [4], it is possible to write explicitly the transport equation for the surfactant in a cylindrical coordinates system (Fig. 2).

The 3D metric tensor quite well-known when connecting Cartesian to cylindrical coordinates systems is not recalled here. The surface metric tensor which allows to connect cylindrical to polar surface coordinates systems is derived as

$$b^{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} f^{-1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} \end{bmatrix}$$

and the only non-vanishing Christoffel symbols write as

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} 1 \\ 11 \end{matrix} \right\}_b &= \frac{\partial \zeta(r, t)}{\partial r} \frac{\partial^2 \zeta(r, t)}{\partial r^2} f^{-1}, & \left\{ \begin{matrix} 1 \\ 22 \end{matrix} \right\}_b &= -r f^{-1}, \\ \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 12 \end{matrix} \right\}_b &= \left\{ \begin{matrix} 2 \\ 21 \end{matrix} \right\}_b = \frac{1}{r}, \end{aligned}$$

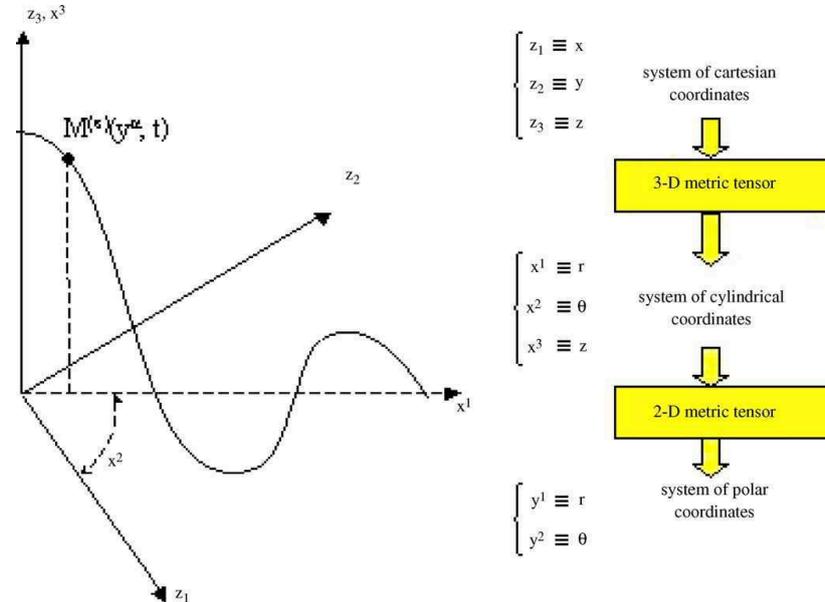


Fig. 2. Coordinates systems.

where the symbol f is defined as

$$f = 1 + \left(\frac{\partial \zeta(r, t)}{\partial r} \right)^2.$$

From these calculations, the covariant derivatives of the contravariant quantities involved in (6) can be easily derived [5]; the subsequent mathematical formulation writes explicitly:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma \left[\left(\frac{\partial v_r|_{z=0}}{\partial r} + \frac{d\zeta}{dr} \frac{\partial v_z|_{z=0}}{\partial r} \right) f^{-1} + \frac{v_r|_{z=0}}{r} \right] \\ + \Gamma f^{-2} \frac{d^2 \zeta}{dr^2} \left(v_z|_{z=0} - \frac{d\zeta}{dr} v_r|_{z=0} \right) \\ - D_\sigma f^{-1} \left[\frac{\partial \Gamma}{\partial r} \left(\frac{1}{r} - \frac{d\zeta}{dr} \frac{d^2 \zeta}{dr^2} f^{-1} \right) + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} \right] \\ = k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}, \\ \frac{\partial C}{\partial t} + v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = -D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right], \\ k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = -D f^{-1/2} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} \left(1 - \frac{d\zeta}{dr} \right). \end{aligned}$$

2.3. Non-dimensional mathematical formulation

Non-dimensional numbers can be made evident from a careful analysis of the characteristic scales. To make non-

dimensional the coordinates r and z , the length scales are found to be k^{-1} and ζ_0 . The scales for the bulk and surface concentrations are found when the interface remains at rest, in thermodynamical equilibrium with the bulk: C_∞ and Γ_e are calculated from the Langmuir law according to

$$\Gamma_e = \Gamma_\infty \frac{C_\infty}{C_\infty + k_d/k_a}.$$

A natural scale for the velocity component v_z is the quantity $\zeta_0 \omega$. Subsequently, taking into account the mass conservation equation, the scale for v_r is found to be $k^{-1} \omega$.

There remains now the question of finding a relevant time scale. The relevant time scales for (i) the diffusion in the bulk, (ii) the diffusion-limited surface ageing, (iii) the sorption-limited surface ageing, (iv) the surface diffusion and finally, (v) the dynamical deformation of the interface, can be deduced from the respective balances:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \sim D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \Rightarrow t_d \sim \frac{\zeta_0^2}{D}, \quad (7)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} \sim -D \frac{\partial C}{\partial z} \Rightarrow t_{ad} \sim \frac{\Gamma_\infty \zeta_0}{(C_\infty + k_d/k_a) D}, \quad (8)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} \sim k_a C_s \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) - k_d \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \Rightarrow t_{as} \sim \frac{\Gamma_\infty}{k_a C_\infty + k_d}, \quad (9)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} \sim D_\sigma \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} \Rightarrow t_{\sigma d} \sim \frac{k^{-2}}{D_\sigma}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \sim v_z|_{z=0} \Rightarrow t_\omega \sim \omega^{-1}. \quad (11)$$

The evolution of the concentrations within the bulk and the interface are linked through the sorption phenomena: t_{as} is retained as the scale for the interfacial ageing. The mathematical formulation for the initial value problem we want to model writes, in a non-dimensional way:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{dt} + N_m^{as} \Gamma \left[f^{-1} \frac{\partial v_r|_{z=0}}{\partial r} + \frac{v_r|_{z=0}}{r} + \varepsilon^2 \frac{d\zeta}{dr} \frac{\partial v_z|_{z=0}}{\partial r} f^{-1} \right. \\ \left. + \varepsilon^2 f^{-2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \left(v_z|_{z=0} - \frac{d\zeta}{dr} v_r|_{z=0} \right) \right] \\ - N_{\sigma d}^{as} f^{-1} \left[\frac{\partial \Gamma}{\partial r} \left(\frac{1}{r} - \varepsilon^2 \frac{d\zeta}{dr} \frac{d^2 \zeta}{dr^2} f^{-1} \right) + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial r^2} \right] \\ = C|_{z=0} (1 + (1 - N_\sigma) \Gamma) - N_\sigma \Gamma, \end{aligned} \quad (12)$$

$$N_{as}^d \frac{\partial C}{\partial t} + Pe \left(v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -\varepsilon^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} N_{ad}^{as} f^{-1/2} \left(\varepsilon^2 \frac{d\zeta}{dr} \frac{\partial C|_{z=0}}{\partial r} - \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \\ = C|_{z=0} (1 + (1 - N_\sigma) \Gamma) - N_\sigma \Gamma \end{aligned} \quad (14)$$

with the initial conditions:

$$C(t=0, r, z) = 1, \quad \Gamma(t=0, r, z) = 1, \quad (15)$$

where the non-dimensional numbers N_m^{as} , $N_{\sigma d}^{as}$, Pe , N_{as}^d , N_{ad}^{as} are defined as ratios of times scales:

$$\begin{aligned} N_m^{as} = \frac{t_{as}}{t_m} = \frac{\omega \Gamma_e}{k_a C_\infty}, \quad N_{\sigma d}^{as} = \frac{t_{as}}{t_{\sigma d}} = \frac{\Gamma_e D_\sigma k^2}{k_a C_\infty}, \\ Pe = \frac{t_d}{t_m} = \frac{\omega \zeta_0^2}{D}, \quad N_{as}^d = \frac{t_d}{t_{as}} = \frac{k_a C_\infty \zeta_0^2}{\Gamma_e^* D} (= Pe N_m^{as}), \\ N_{ad}^{as} = \frac{t_{as}}{t_{ad}} = \frac{D}{k_a \zeta_0} \end{aligned}$$

and where the numbers:

$$N_\sigma = \frac{a}{C_\infty + a} = 1 - \frac{\Gamma_e}{\Gamma_\infty}$$

and

$$\varepsilon = k \zeta_0$$

stand, respectively, as, the gap to cross before saturating the interface and the Poincaré parameter which is nothing but the typical slope of the standing cylindrical ripples.

2.4. Instantaneous surface diffusion

To simplify more the problem, we consider the asymptotic situation for which intrinsic surface diffusion is instantaneous ($N_{\sigma d}^{as} \ll N_m^{as}$) and the waves-driven radial Γ -gradients vanish. This approach is consistent with the fact that wave damping due to Marangoni effect is supposed to be negligible. Then, an average process allows us to make the problem mono-dimensional: the concentrations $C = C(t, z)$ and $\Gamma = \Gamma(t, z)$ are considered as uniform over horizontal cross-sections and an excitation term $E(t)$ can be defined as the radial mean value of the dilational term, proportional to N_m^{as} in (12). Because of the Dirichlet boundary conditions for the surface velocity ($v_r|_{z=0}(r=0) = v_r|_{z=0}(r=R) = 0$ where R is the dimensionless radius of the outer pinedge), the radial average of the $\mathcal{O}(\varepsilon)$ -order term is null and the excitation E appears as a $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$ -order term:

$$E = \varepsilon^2 N_m^{as} \Gamma \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial r} v_z|_{z=0} \right] r dr + \mathcal{O}(\varepsilon^3). \quad (16)$$

3. Perturbation method

To put forward an analytic solution despite the strong coupling between the differential Eqs. (12) and (14), it is convenient to focus on small amplitude SCCW. From a practical viewpoint, this restriction is consistent with the requirement to avoid any damage to the structure of the adsorption layer at the air/water interface. In particular, Faraday waves are not considered here. As a consequence, one seeks the solution of system (12)–(15) as a (regular) perturbation series with $\eta (= \varepsilon^2)$ as the small parameter:

$$\begin{aligned} \Gamma = \Gamma_0 + \eta \Gamma_1 + \mathcal{O}(\eta^{3/2}), \quad C = C_0 + \eta C_1 + \mathcal{O}(\eta^{3/2}), \\ E = \eta E_1 + \mathcal{O}(\eta^{3/2}), \end{aligned} \quad (17)$$

where E_1 can be expressed from (16):

$$E_1(t) = \Gamma_0 J N_m^{as} \sin(2N_m^{as} t), \quad (18)$$

where J is defined using, (1), by

$$J = \int_0^R \frac{J_1(r) J_0(r)}{R^2} dr \quad (19)$$

3.1. Model at $\mathcal{O}(1)$

By making use of (17) to transform the mathematical formulation (12)–(14), it is possible to derive the mathematical model at $\mathcal{O}(1)$ -order:

$$\frac{\partial \Gamma_0}{\partial t} = C_0|_{z=0} (1 - (1 - N_\sigma) \Gamma_0) - N_\sigma \Gamma_0,$$

$$N_{as}^d \frac{\partial C_0}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_0}{\partial z^2},$$

$$C_0|_{z=0} (1 + (N_\sigma - 1) \Gamma_0) - N_\sigma \Gamma_0 = -N_{ad}^{as} \frac{\partial C_0}{\partial z} \Big|_{z=0}.$$

Taking account of the initial conditions (15), the solution at zeroth-order is directly deduced from the thermodynamical equilibrium:

$$C_0 = 1, \quad \Gamma_0 = 1. \quad (20)$$

This result is consistent with the fact that when $\eta \equiv 0$, the interface remains at rest.

3.2. Model at $\mathcal{O}(\eta)$

To get the time-dependence of the concentrations, the mathematical model at $\mathcal{O}(\eta)$ -order has to be drawn up

$$\frac{\partial \Gamma_1}{\partial t} + E_1 = N_\sigma C_1|_{z=0} - \Gamma_1, \quad (21)$$

$$N_{\text{as}}^{\text{d}} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2}, \quad (22)$$

$$N_\sigma C_1|_{z=0} - \Gamma_1 = -N_{\text{ad}}^{\text{as}} \left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (23)$$

with the following initial conditions:

$$C_1(t=0, r, z) = 0, \quad \Gamma_1(t=0, r, z) = 0. \quad (24)$$

When the non-dimensional number N_σ tends to zero, Eq. (23) indicates that sorption kinetics is mainly controlled by the level of the surface concentration Γ . After a brief inspection to the former mathematical formulation, it is worth emphasizing that the feedback coupling due to the convective motion inside the bulk, originated from the ripples at the interface, is not taken into account at $\mathcal{O}(\eta)$ -order. Nevertheless, the dilatational term E_1 in (21), proportional to N_m^{as} number, shows how the dynamical surface deformation is able to induce variations on the surface concentration.

4. The $\mathcal{O}(\eta)$ -solution

As for the Ward and Tordai equation, it is relevant to seek the solution of our initial-value problem making use of the Laplace transform. If $\tilde{X}(s, r, z) = L\{X(t, r, z)\}$, denotes the Laplace transform of the unknown $X(t, r, z)$, from (20) and (24), one shows that the $\mathcal{O}(\eta)$ -model in the Laplace space writes:

$$s\tilde{\Gamma}_1 + \tilde{\Gamma}_1 = N_\sigma \tilde{C}_1|_{z=0} - \tilde{E}_1, \quad (25)$$

$$N_{\text{as}}^{\text{d}} s\tilde{C}_1 - \frac{\partial^2 \tilde{C}_1}{\partial z^2} = 0, \quad (26)$$

$$N_\sigma \tilde{C}_1|_{z=0} + N_{\text{ad}}^{\text{as}} \left. \frac{\partial \tilde{C}_1}{\partial z} \right|_{z=0} = \tilde{\Gamma}_1. \quad (27)$$

Introducing the non-dimensional number m :

$$m = \frac{N_\sigma}{N_{\text{ad}}^{\text{as}} \sqrt{N_{\text{as}}^{\text{d}}}}, \quad (28)$$

which compares the sorption flux limited by the Γ level to the diffusion-limited fluxes, the unknowns of interest are derived as

$$\tilde{C}_1|_{z=0} = -\frac{m}{N_\sigma \sqrt{s}} \frac{\tilde{E}_1}{s + m\sqrt{s} + 1}, \quad (29)$$

$$\tilde{\Gamma}_1 = -\left(\frac{m}{\sqrt{s}} + 1\right) \frac{\tilde{E}_1}{s + m\sqrt{s} + 1}. \quad (30)$$

Defining $n = \sqrt{m^2 - 4}$, it can be demonstrated if $n^2 \neq 0$:

- that the time-dependant bulk concentration at the vicinity of the interface writes:

$$C_1|_{z=0}(t) = \frac{-4m}{nN_\sigma \sqrt{\pi}} \int_0^t E_1(t-\tau) \times \int_0^\infty e^{-(u^2+mu\sqrt{\tau})} \text{sh}(nu\sqrt{\tau}) du d\tau, \quad (31)$$

- that the time-dependant surface concentration writes:

$$\Gamma_1(t) = \frac{-4}{n\sqrt{\pi}} \int_0^t E_1(t-\tau) \int_0^\infty \left(m + \frac{u}{\sqrt{\tau}}\right) \times e^{-(u^2+mu\sqrt{\tau})} \text{sh}(nu\sqrt{\tau}) du d\tau. \quad (32)$$

If $n^2 = 0$, the expressions for $C_1|_{z=0}$ and Γ_1 simplify to

$$C_1|_{z=0}(t) = \frac{-4m}{N_\sigma \sqrt{\pi}} \int_0^t \sqrt{\tau} E_1(t-\tau) \times \int_0^\infty u e^{-(u^2+mu\sqrt{\tau})} du d\tau, \quad (33)$$

$$\Gamma_1(t) = \frac{-4}{\sqrt{\pi}} \int_0^t (m\sqrt{\tau} + u) E_1(t-\tau) \times \int_0^\infty u e^{-(u^2+mu\sqrt{\tau})} du d\tau. \quad (34)$$

Replacing E_1 by (18), when $t \rightarrow \infty$, expressions (31)–(34) can be also considered as the imaginary part of Laplace transforms already found in (29) and (30). Consequently, the asymptotic expression of the concentrations $C_1|_{z=0}$ and Γ_1 write:

$$C_1^{t \rightarrow \infty}|_{z=0}(t) = -\text{Im} \frac{m J N_m^{\text{as}} e^{2iN_m^{\text{as}}}}{N_\sigma \sqrt{2iN_m^{\text{as}}} (2iN_m^{\text{as}} + m\sqrt{2iN_m^{\text{as}}} + 1)}, \quad (35)$$

$$\Gamma_1^{t \rightarrow \infty}(t) = -\text{Im} \frac{(m + \sqrt{2iN_m^{\text{as}}}) J N_m^{\text{as}} e^{2iN_m^{\text{as}}}}{N_\sigma \sqrt{2iN_m^{\text{as}}} (2iN_m^{\text{as}} + m\sqrt{2iN_m^{\text{as}}} + 1)}. \quad (36)$$

5. Time evolutions and discussion

It is now relevant to assess the influence of each non-dimensional number onto the time evolution of the concentrations Γ_1 and $C_1|_{z=0}$.

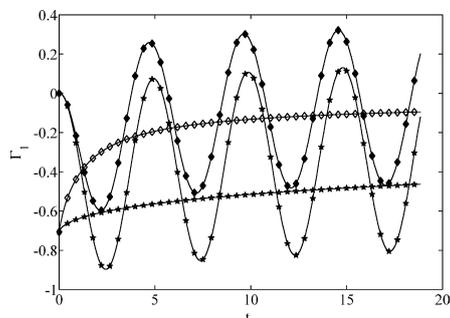


Fig. 3. Influence of m on $\Gamma_1(t)$ ($N_m^{\text{as}} = 2$ and $N_\sigma = 1$): (\circ) $m = 1$ and (\star) $m = 10$.

The number m controls the small frequency–kinetics evolution of Γ_1 during the transient regime i.e. the transient delay the heterogeneous system needs to reach the new thermodynamical equilibrium associated to the steady (wavy) regime. Typically, when m increases, the kinetics of the transient regime becomes slower (see Figs. 3 and 4).

The non-dimensional number N_m^{as} characterises the (high frequency) oscillating behaviour of Γ_1 . A look at the evolution of $C_1|_{z=0}$ tells us that the amplitude of the oscillations decreases for high values of N_m^{as} . This is consistent with the fact that, all things being equal, the quickest the oscillating surface deformation is, the slowest the response of the bulk concentration $C_1|_{z=0}$ to any change of interfacial area is (Fig. 5). The time evolution of the surface concentration is close to the one of a non-soluble surfactant.

It can be relevant to distinguish the diffusion-limited ageing from the sorption-limited ageing in order to classify surfactants. The Ward and Tordai equation is the well-known expression which models the diffusion-limited ageing of a freshly formed bubble interface at the tip of a tube. Here things are different because first, our interface is periodically perturbed around a pre-existing situation of thermodynamical equilibrium and second, the geometry of the surface deformation originates from standing waves. Relations

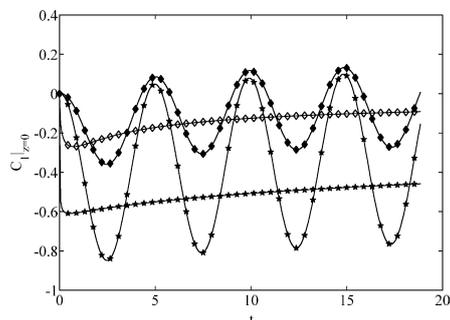


Fig. 4. Influence of m on $C_1|_{z=0}(t)$ ($N_m^{\text{as}} = 2$ and $N_\sigma = 1$): (\circ) $m = 1$ and (\star) $m = 10$.

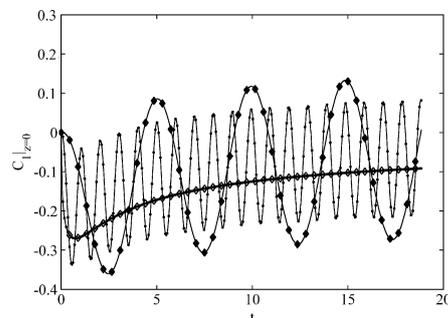


Fig. 5. Influence of N_m^{as} on $C_1|_{z=0}$ ($m = N_\sigma = 1$): (\circ) $N_m^{\text{as}} = 2$ and (\cdot) $N_m^{\text{as}} = 10$.

(32) and (33) have been demonstrated in a general manner. It is now worth regarding how they can be simplified when diffusion/sorption-limited ageings prevail.

5.1. Sorption-limited ageing

If diffusion kinetics within the bulk is supposed instantaneous, one can consider $N_{\text{ad}}^{\text{as}} \gg 1$. As a consequence, bulk concentration remains uniform: $C_1|_{z=0} = C_1(t, z) \equiv 0$. The corresponding mathematical model simplifies drastically to a linear first-order differential equation whose solution writes as

$$\Gamma_1(t) = -e^{-t} \int_0^t E_1(\tau) e^\tau d\tau. \quad (37)$$

5.2. Diffusion-limited ageing

The time scale t_{as} is no longer relevant and t_{ad} is now retained to derive a relevant non-dimensional mathematical model. For the classical hypothesis of diffusion-limited ageing, sorption phenomena are supposed to be instantaneous: $N_{\text{ad}}^{\text{as}} \rightarrow 0$. The final mathematical model for the diffusion-limited regime writes as

$$\frac{\partial \Gamma_1}{\partial t} = -\frac{\partial C_1}{\partial z} \Big|_{z=0} - E_1, \quad (38)$$

$$N_{\text{ad}}^{\text{d}} \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2}, \quad (39)$$

$$N_\sigma C_1|_{z=0} = \Gamma_1, \quad (40)$$

where the non-dimensional number, N_{ad}^{d} , is defined as the ratio between the two diffusion kinetics:

$$N_{\text{ad}}^{\text{d}} = \frac{t_{\text{d}}}{t_{\text{ad}}} = \frac{C_\infty \zeta_0}{\Gamma_\infty}. \quad (41)$$

Here again, by making use of the Laplace transform, it is possible to derive the two concentrations of interest as follows:

$$C_1|_{z=0}(t) = -\frac{1}{N_\sigma} \int_0^t E(t-\tau) e^{q^2 \tau} \text{erfc}(q\sqrt{\tau}) d\tau, \quad (42)$$

$$\Gamma_1(t) = - \int_0^t E(t-\tau) e^{q^2 \tau} \operatorname{erfc}(q\sqrt{\tau}) d\tau, \quad (43)$$

with the new non-dimensional number, m_{ad} , defined as the ratio:

$$q = \frac{\sqrt{N_{\text{ad}}^{\text{d}}}}{N_{\sigma}}. \quad (44)$$

By comparing the predictions of the diffusion-limited and generic models, one checks easily that agreement is achieved only when $N_{\text{ad}}^{\text{as}} \rightarrow 0$. As soon as this asymptotic criteria is no longer respected, a disagreement appears at the very beginning of the ageing as $t \rightarrow 0$. In agreement with Yariv and Frankel [1], at small times, sorption is shown to become the limiting phenomenon. A second limitation of the diffusion-

limited model arises when the frequency of the oscillating surface deformation becomes large enough compared to the sorption kinetics ($t_m \sim t_{\text{as}}$ or $t_m < t_{\text{as}}$): typically, when t_m is too small, the adsorption–desorption equilibrium is found no longer valid.

References

- [1] E. Yariv, I. Frankel, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 26.
- [2] J. Berthier, L. Davoust, *PCT Int. Appl. WO 03/00920*, French Patent EN 0203690 (2002).
- [3] L. Davoust, J.-L. Achard, A. Cartellier, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 115 (2000) 249.
- [4] M.G. Hegde, C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 35 (1971) 2.
- [5] R. Aris, *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, Prentice-Hall Inc., 1962.

Résumé : Quel que soit le contexte biotechnologique ou biomoléculaire, les biopuces se sont rapidement imposées comme système de détection de molécules biologiques. Le concept récent de biopuce fluide, qui consiste à capturer les molécules d'intérêt à une interface fluide fonctionnalisée, offre entre autres perspectives la possibilité d'utiliser, comme diagnostic micromécanique, les changements de rhéologie interfaciale induits par l'hybridation entre molécules cibles et molécules sondes. La pertinence d'un tel moyen de détection pour des séquences d'ADN, est étudiée expérimentalement. Un réseau d'ondes capillaires de ménisque est engendré à la surface d'une sous-phase aqueuse, contenue dans un récipient cylindrique agité verticalement. Le réseau d'ondes, dont la géométrie est caractérisée conjointement par deux techniques optiques non intrusives, montre à la fois une sensibilité à la tension de surface et aux propriétés rhéologiques interfaciales, qui subissent une évolution différente en présence de brins d'ADN hybridés ou non hybridés.

Mots-clés : Biopuce, ADN, hybridation, fonctionnalisation, rhéologie interfaciale, ondes capillaires, ondes de ménisque, transport chimique, interférométrie, réfractométrie.

Abstract : Whatever the context is (biotechnology, molecular biology) biochips are now considered as a relevant system to detect biological molecules. The recent idea of a fluid biochip, which relies on the capture of target molecules at a functionalized liquid interface, allows in particular the use of the rheological interfacial properties as a micromechanical diagnostic : a change in the surface rheology can be induced by the hybridization between probe and target molecules. The relevance of such a device in the field of DNA detection is studied experimentally. A meniscus capillary wave net is promoted at the surface of a water sub-phase contained in cylindrical cell submitted to vertical vibration. The geometry of the wave net, which is characterized by two optical techniques, demonstrates a sensitivity to the surface tension and to the rheological interfacial properties. The value of these micromechanical parameters depends on the fact the DNA is single-stranded or double-stranded.

Keywords : Biochip, DNA, hybridization, functionalization, surface rheology, capillary waves, meniscus waves, chemical transport, interferometry, refractometry.