



HAL
open science

Gouttes et champs électriques dans un système microfluidique

Laure Ménétrier-Deremble

► **To cite this version:**

Laure Ménétrier-Deremble. Gouttes et champs électriques dans un système microfluidique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00287107

HAL Id: tel-00287107

<https://theses.hal.science/tel-00287107>

Submitted on 10 Jun 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.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité
Physique des Liquides

Présentée par
Laure Ménétrier-Deremble

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris 6

Gouttes et champs électriques dans un système microfluidique

Soutenance prévue le 2 avril 2007 devant le jury composé de :

M. Dan Angelescu	
M. Christophe Clanet	Rapporteur
M. Patrick Huerre	
M. Jean-François Joanny	
M. Philippe Renaud	Rapporteur
M. Patrick Tabeling	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction générale	1
I Comportement d'une goutte à une jonction microfluidique	5
Introduction	7
1 Dispositif expérimental	9
2 Étude locale du comportement d'une goutte lorsqu'elle traverse une jonction microfluidique	13
2.1 Description des comportements d'une goutte lorsqu'elle atteint l'embranchement microfluidique	13
2.2 Deux variables suffisent à caractériser le système	15
2.3 Diagrammes de comportement	16
2.3.1 Frontière cassure directe/retardée : existence d'une longueur de doigt critique l_{cr}	18
2.3.2 Retrait total du doigt ou cassure : approche cinématique	22
2.3.3 Absence de points expérimentaux aux faibles vitesses : existence d'une vitesse capillaire	24
3 Conception de systèmes de manipulation d'émulsions en microfluidique	31
3.1 Variables de contrôle	31
3.2 Diagrammes de comportement dans l'espace des variables de contrôle adimensionnées $\{\lambda, C_a\}$	33
3.3 Application : extraction de la phase continue d'une émulsion dans un système microfluidique.	35
3.3.1 Principe de l'extracteur de phase	35
3.3.2 Réalisation pratique	37
Conclusion	40

II	Action d'un champ électrique sur une microgoutte	43
	Introduction	45
4	Comportement d'une goutte sous champ homogène : étude théorique	47
4.1	Action d'un champ électrique sur un milieu parfaitement diélectrique	48
4.1.1	Vision énergétique	48
4.1.2	Approche électro-mécanique	48
4.2	Action d'un champ électrique à l'interface entre deux fluides diélectriques	50
4.2.1	Discontinuité des contraintes électriques à l'interface	50
4.2.2	Équilibre mécanique d'une goutte sous champ : conditions aux interfaces .	51
4.2.3	Cas d'une goutte infiniment diélectrique	51
4.3	Effet du champ électrique sur une goutte en géométrie Hele-Shaw	52
4.3.1	Présentation générale du problème	52
4.3.2	Phénomènes électriques et bidimensionnalité	52
4.4	Étude analytique de la déformation d'une goutte bidimensionnelle sous champ électrique	54
4.4.1	Parallèle entre les problèmes hydrodynamique et électrique	55
4.4.2	Principe de la résolution du problème hydrodynamique	56
4.4.3	Solutions	57
5	Étude expérimentale de la forme d'une goutte sous champ homogène	61
5.1	Système expérimental	61
5.1.1	Dimensionnement du système	63
5.2	Caractérisation numérique du champ électrique	65
5.2.1	Resserrement des lignes de champ dans la troisième dimension	65
5.2.2	Effet de la géométrie du système	66
5.2.3	Facteur correctif global	68
5.3	Comparaison entre les prévisions théoriques et les profils expérimentaux	68
5.3.1	Système {eau-hexadécane pur}	69
5.3.2	Système {eau-hexadécane + SPAN80}	69
5.4	Discussion	69
6	Variation de vitesse des gouttes en présence d'un champ inhomogène	73
6.1	Analyse théorique	74
6.1.1	Expression des variations de vitesse induites par l'inhomogénéité du champ électrique	74
6.1.2	Prédictions de la vitesse diélectrique en fonction de la position de la goutte dans le canal	76
6.1.3	Vitesse diélectrique du système en fonction de la différence de potentiel imposé	77
6.2	Résultats expérimentaux	80

6.2.1	Caractérisation du système expérimental	82
6.2.2	Profils de vitesses expérimentaux	83
6.2.3	Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.	83
7	Applications microfluidiques impliquant un champ électrique	89
7.1	Vers une électrotensiométrie	90
7.1.1	Protocole de mesure	91
7.1.2	Résultats	91
7.1.3	Discussion sur la précision des mesures	97
7.1.4	Conclusion et perspectives	98
7.2	Contrôle d'une goutte à un embranchement	100
7.2.1	Dispositif expérimental	101
7.2.2	Analyse expérimentale du phénomène	102
7.2.3	Application : contrôle diélectrique d'une goutte traversant une intersection	106
7.2.4	Conclusion	108
7.3	Émission de gouttes contrôlée par un champ électrique	109
7.3.1	Système expérimental	110
7.3.2	Cadre d'analyse théorique	111
7.3.3	Émission des gouttes sous champ électrique	112
7.3.4	Émission de gouttes sous champ électrique modulé en amplitude	120
7.3.5	Exemples de production de gouttes contrôlée par un champ électrique . .	126
7.3.6	Conclusion	128
	Conclusion	129
	Conclusion	131
	Annexes	133
A	Fabrication des systèmes microfluidiques	135
A.1	Fabrication du canal	136
A.1.1	Fabrication du moule	136
A.1.2	Moulage du canal	136
A.2	Fabrication du substrat	137
A.2.1	Dépôt des électrodes	137
A.2.2	Dépôt de la couche d'isolation	138
A.3	Fermeture du canal	138
A.3.1	Substrat recouvert de PDMS : la simple réticulation	138
A.3.2	Substrat recouvert de SU8 : le collage au plasma oxygène	139
A.4	Résultat	139

B	Équivalence électrocinétique/hydrodynamique	141
B.1	Écoulement de Poiseuille dans un capillaire	141
B.2	Canal à section rectangulaire	143
B.3	Pressions et débits pour un canal à trois branches	143
C	Sphère et cylindre diélectriques dans un diélectrique	145
C.1	Effet du champ électrique sur une sphère diélectrique immergée dans un diélectrique	145
C.1.1	Champ électrique en tout point de l'espace	146
C.1.2	Champ électrique à la surface de la sphère	146
C.1.3	Sphère infiniment diélectrique	147
C.2	Effet du champ électrique sur un cylindre diélectrique immergé dans un diélectrique	148
C.2.1	Champ électrique en tout point de l'espace	148
C.2.2	Champ électrique à la surface du cylindre	148
C.2.3	Cylindre infiniment diélectrique	149
D	Forme d'une goutte sous champ : développement asymptotique	151

Introduction générale

La microfluidique est l'étude et la mise en oeuvre des écoulements dans des structures microfabriquées dont la plus petite dimension est inférieure à quelques centaines de microns [151]. La miniaturisation des écoulements entraîne de fait la diminution des quantités de produits nécessaires et permet un contrôle avancé des conditions expérimentales :

- au sein d'un microcanal, les écoulements sont laminaires et donc gouvernés par des équations linéaires ;
- le rapport surface sur volume augmente avec la diminution des tailles caractéristiques : les échanges thermiques et donc le contrôle de la température de l'écoulement sont favorisés.

Ce domaine scientifique est historiquement tourné vers ses applications : les premières réalisations microfluidiques sont une miniaturisation des méthodes de chimie analytique, comme la chromatographie en phase gazeuse ou l'électrophorèse capillaire. A présent, on peut distinguer deux grandes directions de ce domaine de recherche : la microfluidique « fondamentale » et la microfluidique « appliquée ».

Les techniques microfluidiques peuvent être mises efficacement au service de recherches fondamentales [122]. S'ajoutant à l'intérêt de la miniaturisation décrit plus haut, les petites dimensions permettent d'accéder à des conditions expérimentales uniques : par exemple, les phénomènes de surface prennent le pas sur les phénomènes en volumes et les cisaillements développés deviennent rapidement importants. Certains thèmes de recherche développés au laboratoire se situent dans cette catégorie : l'étude de phénomènes de glissement aux interfaces [70], de processus d'agrégation sous cisaillement [20] ou d'étirement de molécule [99]. Les caractéristiques des écoulements microfluidiques peuvent également être mises à profit pour concevoir des outils d'analyse fondamentale, telles l'étude de cinétiques chimiques rapides [13, 111], la rhéologie de systèmes complexes [30] ou l'exploration cinétique de diagrammes de phases [78].

L'autre branche de la microfluidique, en constante interaction avec la première, est la partie appliquée de cette science [147, 108, 10] : elle vise à concevoir des systèmes intégrés d'analyse sur puce, encore appelés « microtas » (Micro Total Analysis System) [85]. Ce domaine s'est tout d'abord attaché à démontrer la faisabilité des microtas en développant les fonctions de base [10] – injection [159, 154], vannes et pompes [144], mélangeurs [43, 128] – et les possibilités d'intégration [138]. Les réalisations pratiques se sont depuis multipliées : en particulier, le domaine de l'analyse biologique tire avantage de la réduction des quantités nécessaires. Ont par exemple été proposées

des puces réalisant la purification [59] ou le séquençage de l'ADN [129], l'analyse de protéines [81], le criblage de conditions expérimentales pour la recherche pharmaceutique [34] et la manipulation de cellules uniques [150, 40]. Le génie chimique utilise la thermalisation rapide des écoulements pour un contrôle accru des synthèses [33].

La microfluidique à gouttes, encore appelée microfluidique discrète ou digitale, est un champ de ce domaine en plein essor [1]. Elle possède de nombreux intérêts pratiques :

- chaque goutte peut être considérée comme un réacteur de quelques picolitres, parfaitement isolé de ses voisins par la phase continue [35] et produit à des fréquences pouvant atteindre plusieurs kilohertz : ces caractéristiques permettent de développer le criblage de conditions expérimentales ainsi que l'analyse haut débit.
- Les conditions expérimentales au sein de chacune de ces gouttes sont homogènes et contrôlées : l'absence de dispersion de long de l'écoulement permet d'établir une correspondance directe entre le temps de résidence de la goutte dans le microcanal et sa position. Ainsi, on peut contrôler les temps de réaction ou mesurer des cinétiques chimiques [121].

Pour être efficace, ce champ de la microfluidique a dû développer les outils de contrôle des populations de gouttes le long de leur écoulement [65, 132] : de nombreuses études ont été réalisées sur leur formation [47, 45], leur brisure [79, 87], leur fusion [104], leur mélange [120, 19, 52, 92], *etc...* Le caractère discret de la microfluidique digitale autorise de plus la maîtrise des gouttes de façon individuelle. Parmi les méthodes locales de manipulation des gouttes développées récemment, on peut citer :

- le contrôle optique, soit en jouant sur l'effet Marangoni [75, 14], soit en utilisant le principe des pinces optiques [84] ;
- l'application d'un champ magnétique [39] ;
- le contrôle par un champ électrique [80, 7, 91] comme nous allons l'étudier dans la deuxième partie de cette thèse.

Le développement de la microfluidique discrète est supporté par de multiples études numériques et théoriques sur la dynamique des gouttes [27, 56, 146, 57, 29] ou sur les recirculations qui y règnent [127, 93, 113]. Il a enfin motivé l'adaptation de techniques expérimentales précises, comme la microPIV sur goutte [74, 113].

Suivant ces efforts scientifiques et technologiques, les applications de la microfluidique digitale se sont multipliées. On peut principalement les classer en trois grandes catégories :

1. les systèmes d'analyse à haut débit : PCR [23], protéomique [90], cinétique chimique [19] ;
2. les systèmes permettant le criblage de conditions expérimentales : étude de diagrammes de cristallisation [77], cristallisation de protéines [161], chimie combinatoire [160] ;
3. la synthèse de produits, d'objets et de matériaux : particules et colloïdes anisotropes [89, 156] et à coques [145], émulsions monodisperses, gels [104], mousses [83], et doubles émulsions [97, 145].

Cette thèse sur l'étude des microgouttes, co-financée par le CNRS et Schlumberger, envisage les deux aspects de la microfluidique. Ainsi, j'ai d'une part utilisé des techniques microfluidiques pour étudier des phénomènes physiques d'un intérêt général. J'ai d'autre part conçu et étudié

des applications pratiques réalisant quelques unes des fonctions de base d'un laboratoire sur puce digital intégré. La première partie de ce manuscrit s'attache à définir, étudier puis prévoir le comportement d'une microgoutte lorsqu'elle traverse une intersection. La deuxième partie étudie l'effet d'un champ électrique sur une goutte fortement confinée. Comme je l'ai expliqué, les deux facettes de la microfluidique – le côté fondamental et le côté appliqué – sont envisagées dans chacune des deux parties de ce manuscrit.

Première partie

Comportement d'une goutte à une jonction microfluidique

Introduction

Le contrôle efficace des émulsions qui circulent dans un microsystème passe par la compréhension du comportement individuel de chacune des gouttes qui les composent. Cela rend ainsi nécessaire l'étude des conditions de formation et de brisure d'une goutte.

Ces deux évènements sont liés au fractionnement d'un cylindre liquide par le développement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Les premières mesures scientifiques de déstabilisation d'un jet sont dues à Savart en 1833. Plateau est le premier à émettre l'idée que le cylindre de fluide se déstabilise pour minimiser son énergie interfaciale [100]. Plus tard, Rayleigh réalise une étude théorique de la dynamique de la déstabilisation [106, 107] : il propose notamment que la longueur d'onde qui se déstabilise le plus vite dicte la taille finale des gouttes. Plus d'un siècle plus tard, la dynamique microscopique de la brisure, par l'intermédiaire d'une cascade autosimilaire de structure, est mise en évidence [117].

Vient ensuite l'étude de la stabilité d'une goutte sous écoulement [135, 136, 125]. Par exemple, suite aux travaux de Taylor [136], la déformation d'une goutte soumise à un écoulement élongationnel à faibles nombres de Reynolds a été largement étudiée [2, 94]. Dans ces conditions, elle possède une forme stable en dessous d'un taux de cisaillement critique. Au delà, il n'existe pas de solution à l'équation d'équilibre mécanique : sans l'intervention de l'instabilité de Rayleigh-Plateau, la goutte s'allongerait alors indéfiniment.

Ces études en milieu infini ont leur pendant en milieu confiné : le confinement d'un jet ralentit sa déstabilisation et réalise ainsi une stabilisation cinétique [56]. Sous cisaillement, une goutte est également stabilisée par le confinement et peut atteindre des longueurs très grandes devant la condition de stabilité en milieu libre [119].

En microfluidique, le confinement est extrême puisque que l'écoulement est dirigé par les quatre parois du canal. Si les phénomènes de stabilisation cinétique doivent être pris en compte, le confinement est pourtant souvent à l'origine de la formation ou de la brisure des gouttes : dans la mesure où la phase dispersée occupe toute la largeur du canal, il force la phase continue à pincer la phase dispersée de telle sorte que la brisure devient inévitable. C'est ainsi qu'on explique le plus souvent la formation de gouttes en microfluidique à nombre capillaire modéré dans une géométrie en T [45], en focalisation hydrodynamique [47] ou issue de la déstabilisation d'un écoulement co-courant [51]. Les modèles développés en milieu libre s'appliquent parfois aux microgouttes, si les

parois sont suffisamment éloignées, ou que l'on s'approche de l'universalité d'un point critique : ainsi, les conditions de brisure symétrique d'une goutte au sein d'un microcanal se rapprochent de celle d'une goutte libre [79].

Ces études trouvent de nombreux échos parmi les applications, soit dans la formation de gouttes, soit dans le contrôle de gouttes à une intersection. En microfluidique, il existe principalement deux types de géométrie pour la formation d'émulsions : la géométrie en T [139, 141, 45] et la géométrie de focalisation hydrodynamique [44, 8, 46, 155, 47]. Ces techniques permettent de former à une cadence élevée des émulsions monodisperses [155]. Comme nous l'avons vu, les différentes études des mécanismes de formation de gouttes montrent qu'elle est due au pincement de la phase continue par la phase dispersée [47, 45] : les caractéristiques des gouttes formées dépendent donc fortement de la géométrie de la jonction.

L'étude proposée par Link *et al* [79] démontre la faisabilité d'un contrôle passif des écoulements à gouttes. Si la goutte casse, elle se répartie en fonction des débits imposés dans chacune des branches [79]. Si la goutte ne casse pas, elle va soit toujours du même côté, soit d'un côté puis de l'autre de façon difficilement contrôlable [41, 71]. Il est alors toutefois possible de concevoir une jonction « à mémoire » pour que la répartition se fasse de façon homogène [28]. L'ensemble de ces études permet finalement de concevoir des systèmes microfluidiques discrets [132] : le fractionnement symétrique de gouttes sert par exemple à la réalisation de matrices de criblage en biologie [3].

Les embranchements asymétriques sont également largement utilisés, puisqu'ils permettent de jouer sur une gamme étendue de paramètres géométriques, comme la taille des canaux ou l'angle de la jonction. Ils sont en particulier mis en pratique de manière efficace dans des systèmes d'extraction de la phase continue [102] ou de séparation de phase [54]. Pourtant, la théorie de cassure symétrique ne peut être adaptée aisément à ce type d'intersection. Et, à ma connaissance, il n'existe pas d'étude raisonnée du comportement d'une goutte à une jonction asymétrique.

Ainsi, dans cette première partie, je propose une analyse de l'effet d'une jonction asymétrique sur les propriétés d'une émulsion. Après avoir décrit le système expérimental, je m'attache à décrire de façon locale le comportement individuel d'une goutte lorsqu'elle traverse un embranchement asymétrique, en décrivant les effets des paramètres géométriques de la jonction. Cela permet de mettre en évidence une condition suffisante de cassure indépendante des conditions d'écoulement. Je transpose ensuite cette connaissance à l'étude de l'effet global d'un embranchement sur les propriétés d'une émulsion – qui est une population de gouttes – en fonction des variables de contrôle du système. Cette étude est enfin appliquée à la conception d'un système d'extraction de phase dont je teste l'efficacité.

Une partie des résultats que je présente ici ont été publiés dans la référence [87].

Chapitre 1

Dispositif expérimental

On étudie le comportement de gouttes de solution aqueuse dans une phase organique à un embranchement microfluidique.

La solution aqueuse, désignée simplement par « eau » dans la suite du manuscrit, est une solution à $5 \cdot 10^{-4}$ en masse de fluorescéine¹ dans de l'eau ultra pure², ce qui correspond à une concentration de $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. La fluorescéine est un sel fluorescent qui possède un maximum d'excitation à $\lambda_{ex}=490\text{nm}$ et un maximum d'émission à $\lambda_{em}=514\text{nm}$. La phase organique, désignée simplement par « huile » dans la suite du manuscrit, est composée d'hexadécane³, additionné ou non de Span80⁴ à 0,5% en masse. Le Span80 est un surfactant non-ionique, de concentration miscellaire critique massique $2 \cdot 10^{-4}$ et de balance hydrophile/lipophile (HLB) $4,3 \pm 1$: cela signifie qu'il est beaucoup plus soluble dans l'huile que dans l'eau, et qu'il favorise les émulsions d'eau dans l'huile (selon la règle de Bancroft) [21]. La tension interfaciale entre les deux phases liquides varie de 3 à 25 mN/m, selon que l'on a ajouté ou non du Span80.

Le microcanal est fabriqué selon la technique de lithographie molle [32, 37]. Il est moulé dans du PolyDiMéthylSiloxane (PDMS)⁵, puis collé sur une lame de microscope recouverte d'une couche de PDMS d'une cinquantaine de micromètres. Cette technique de fabrication assure des canaux « tout PDMS », dont les quatre parois ont les mêmes propriétés de mouillage. Une coupe du canal est présentée sur la figure 1.1 et la fabrication du système est détaillée en annexe. Le PDMS a été choisi pour la facilité de sa mise en oeuvre et sa très grande hydrophobie : l'angle de contact entre une goutte d'eau dans l'air et une surface de PDMS est d'environ 110° à l'avancée. En présence d'hexadécane, cette goutte d'eau se décolle de la surface de PDMS : l'hexadécane mouille totalement le substrat. De même, lorsque la goutte coule dans le microcanal, la goutte d'eau est toujours isolée du PDMS par un film d'huile [18].

¹Fluorescein sodium salt, Fluka

²purificateur Synergy de Millipore à $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$

³n-Hexadecane 99%, Acros Organics

⁴Sorbitan monooleate, Aldrich

⁵Sylgard 184 Kit Silocone elastomer, Dow Corning

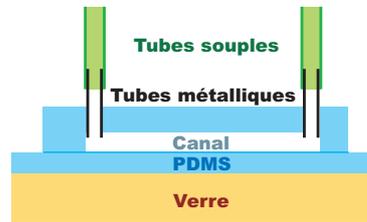


FIG. 1.1: Schéma en coupe du système microfluidique

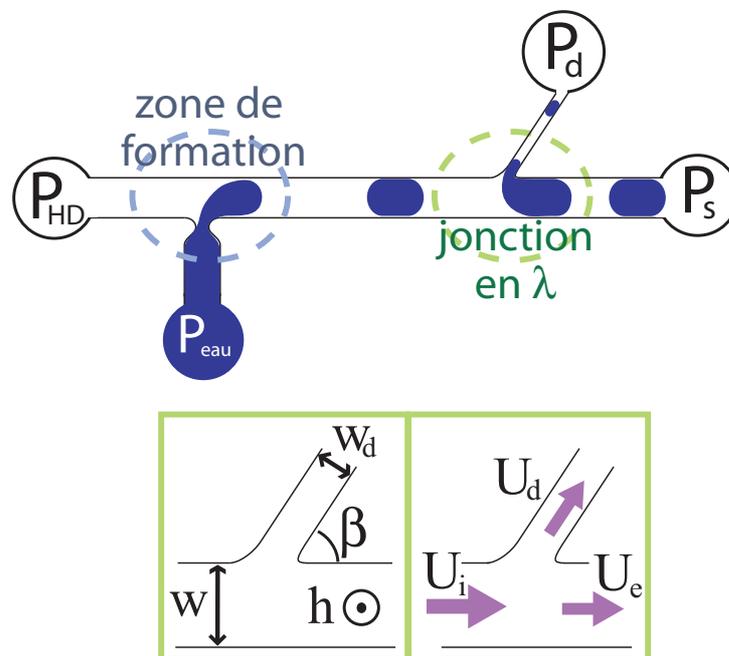


FIG. 1.2: Schéma du système microfluidique

système	huile	h (μm)	w (μm)	w_d (μm)	β
S1	HD+span80	53	144	55	$\pi/2$
Spur	HD pur	53	144	55	$\pi/2$
Sw	HD+span80	103	203	105	$\pi/2$
S45	HD+span80	43	144	53	$\pi/4$
S120	HD+span80	42,5	144	47	$2\pi/3$
S135	HD+span80	43,5	145	49	$3\pi/2$

TAB. 1.1: Description des systèmes microfluidiques étudiés.

Le système microfluidique est représenté sur la figure 1.2. Les gouttes sont formées au niveau d'une jonction en T [45]. Elles coulent le long du canal principal jusqu'à ce qu'elles atteignent un embranchement en λ : cet embranchement est constitué du canal principal de sortie, qui se situe dans la continuité du canal principal d'entrée, et d'un canal de dérivation, ou canal secondaire de sortie. L'angle β de l'embranchement varie de $\pi/4$ à $3\pi/4$. La largeur du canal principal w est comprise entre 100 et 200 μm ; celle du canal secondaire w_d varie de 30 à 100 μm . Les canaux d'entrées et de sorties ont la même profondeur h , comprise entre 30 et 100 μm . Le tableau 1.1 décrit les caractéristiques des systèmes microfluidiques étudiés.

Les écoulements sont contrôlés par pression hydrostatique : on relie les entrées et sorties du canal à des réservoirs dont on fait varier la hauteur relative. Les différences de pression sont alors comprises entre 1 et 100 mbar. Dans ces conditions, la fréquence d'émission des gouttes est comprise entre 0,1 et 5 Hz environ, la fraction volumique en eau est inférieure à 5% et la vitesse des écoulements varie de 0,1 à 20 mm/s. Cela correspond à des nombres de Reynolds compris entre $5 \cdot 10^{-3}$ et 1 et des nombres capillaires compris entre 10^{-3} et $2 \cdot 10^{-2}$.

L'observation se fait par l'intermédiaire d'un microscope en réflexion⁶ : l'échantillon est éclairé par la lumière d'une lampe à mercure filtrée par un cube GFP⁷ : ce cube possède un filtre d'excitation à une bande passante de 450 à 490 nm, un miroir dichroïque à 500 nm et un filtre d'émission à bande passante de 500 à 550 nm. Il est donc parfaitement adapté à la visualisation de la fluorescence de la fluorescéine. L'observation se fait par l'intermédiaire d'objectifs dont le grossissement est compris en 2,5X et 20X. Une caméra CCD⁸ acquiert les images de microscopie à une fréquence variant de 25 à 300 Hz et les transmet à un ordinateur PC. Elles sont alors traitées par l'intermédiaire de MATLAB 7.0. L'ensemble du montage expérimental est représenté sur la figure 1.3.

⁶Leica DMIRB

⁷<http://www.fluorescence-microscopy.com/LMSAccessories.nsf/showFilterlist>

⁸COHU ou MegaSpeed MS4K DHB

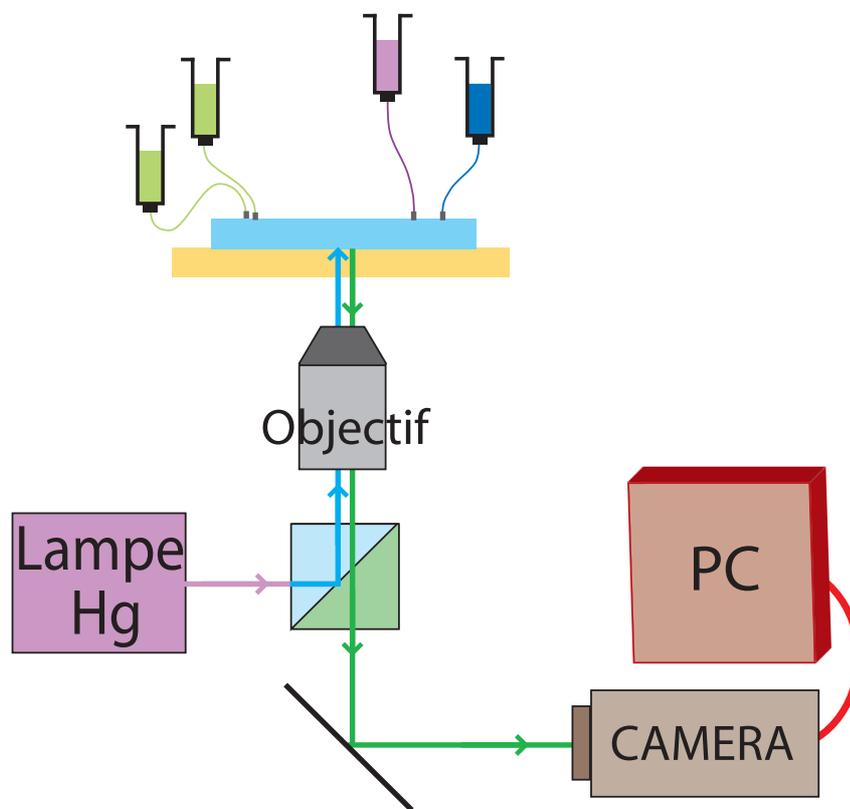


FIG. 1.3: Schéma du dispositif expérimental

Chapitre 2

Étude locale du comportement d'une goutte lorsqu'elle traverse une jonction microfluidique

Nous cherchons à caractériser les effets de la présence d'un embranchement au niveau du canal microfluidique sur les propriétés des émulsions qui y coulent. Pour cela, nous réalisons une étude à faibles nombres capillaires du comportement d'une goutte individuelle lorsqu'elle traverse cette jonction. Dans ce chapitre, après avoir décrit les évolutions possibles de cette goutte, nous proposons un cadre d'étude systématique pour la caractérisation de ces comportements, en fonction de variables locales des phénomènes observés.

2.1 Description des comportements d'une goutte lorsqu'elle atteint l'embranchement microfluidique

Lorsque la goutte atteint la jonction en λ , elle est partiellement aspirée dans le canal de dérivation. On observe alors trois types de comportements possibles, selon les conditions expérimentales imposées. La figure 2.1 présente des séquences de photographies illustrant ces trois possibilités.

(i) Cassure directe

Le premier scénario est représenté sur la figure 2.1-(i). Un long doigt d'eau se forme dans le canal de dérivation pendant que le reste de la goutte s'écoule dans le canal de sortie principal. Les deux parties de la goutte continuent leur course dans chacun des canaux de sortie. Le pont qui les relie s'amincit et finalement se casse, donnant naissance à deux gouttes filles. Ce processus

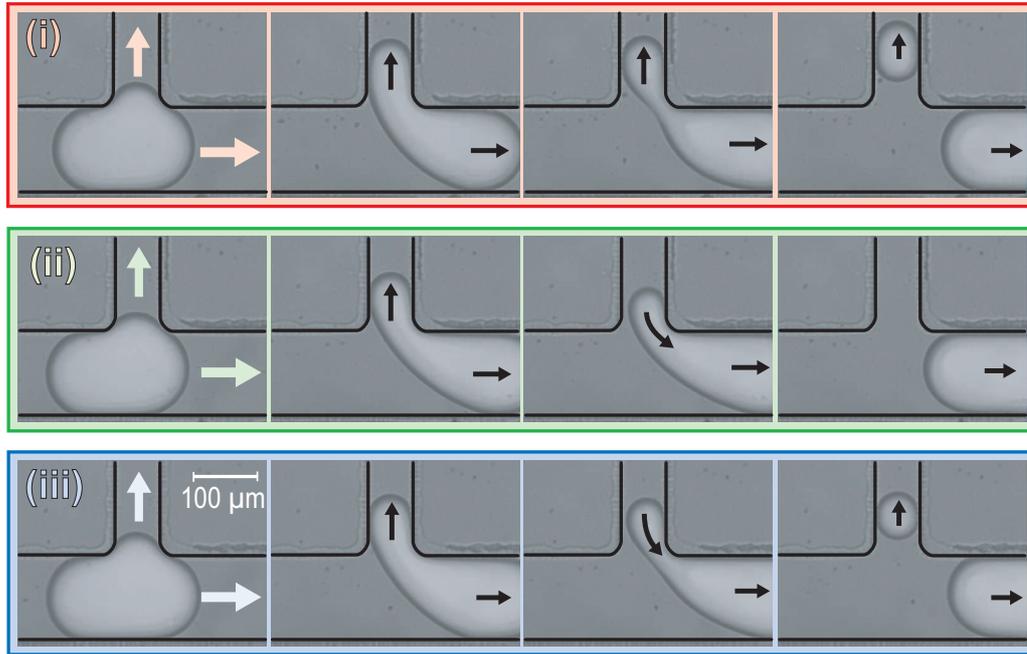


FIG. 2.1: Trois scénarios possibles : (i) Cassure directe ($V_e = 700\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $V_d = 550\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). (ii) Retrait du doigt ($V_e = 960\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $V_d = 600\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). (iii) Cassure retardée ($V_e = 1410\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $V_d = 850\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

de rupture est qualifié de « cassure directe ». Chacun des canaux de sortie contient une émulsion fille ayant des caractéristiques propres.

(ii) Retrait du doigt

Un deuxième scénario est représenté sur la figure 2.1-(ii). Un doigt d'eau beaucoup plus court se forme. Il s'allonge à mesure que la goutte traverse l'embranchement, jusqu'à ce qu'il se décolle de la paroi amont du canal de dérivation. La phase continue peut alors s'écouler dans le canal de dérivation, entre la goutte et cette paroi amont. La formation du tunnel de phase continue est immédiatement suivie du retrait complet du doigt vers la goutte mère. Ainsi, la goutte traverse la jonction en restant intacte. Dans ce cas, on obtient à partir de l'émulsion mère deux fluides de caractéristiques différentes :

- dans le canal principal de sortie : une émulsion fille ayant une taille caractéristique de gouttes identique à celle de l'émulsion mère mais enrichie en phase dispersée ;
- dans le canal de dérivation : un écoulement de phase continue pure.

(iii) Cassure retardée

Enfin, il arrive qu'un doigt de taille intermédiaire se forme, comme représenté sur la figure 2.1-(iii). Après son développement, le doigt d'eau se décolle de la paroi amont du canal de dérivation, permettant l'apparition d'un tunnel de phase dispersée. Il entame alors son retrait.

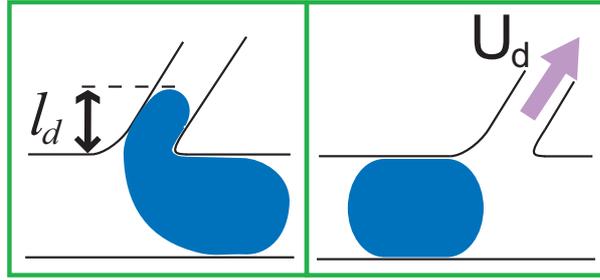


FIG. 2.2: Définition des variables locales. La longueur maximale de doigt l_d est la projection sur la perpendiculaire au canal principal de la longueur maximale du doigt d'eau qui visite la dérivation. Elle est mesurée soit avant la formation du tunnel de phase continue (dans le cas du retrait total et de la cassure retardée), soit avant la cassure directe. La vitesse d'écoulement dans la dérivation U_d est mesurée quand aucune goutte d'eau ne se trouve au niveau de l'intersection.

La séparation entre les deux parties de la goutte survient pendant le retrait de la goutte. Ce processus de rupture est qualifié de « cassure retardée ». Une fois séparées, chacune des deux gouttes est entraînée dans son canal de sortie : nous obtenons encore deux émulsions filles ayant des caractéristiques propres.

Remarquons qu'il existe un quatrième scénario, pour lequel l'intégralité de la goutte passe dans le canal de dérivation. Ce cas peut être considéré comme le symétrique du deuxième, et ne sera pas traité ici.

2.2 Deux variables suffisent à caractériser le système

Nous cherchons à décrire l'origine de ces différences de comportement. Nous montrons ici que deux variables expérimentales suffisent à caractériser le système : la longueur maximale de doigt et la vitesse dans le canal secondaire de sortie, représentées sur la figure 2.2.

La longueur l_d est la projection sur la perpendiculaire au canal principal de la longueur maximale du doigt. Dans le cas de la cassure directe, elle est mesurée juste avant que les deux parties de la goutte ne se séparent. Dans le cas du retrait et de la cassure retardée, elle est mesurée au moment de la formation du tunnel de phase continue, juste avant que le doigt ne se décolle de la paroi amont du canal de dérivation. La vitesse dans le canal de dérivation U_d est mesurée avant que la goutte n'atteigne la jonction en λ .

On explore l'espace des variables $\{l_d, U_d\}$ en changeant les conditions de débit dans chacune des branches. Une figure du type de la figure 2.3 permet de vérifier la généralité des situations étudiées : pour chaque condition expérimentale analysée, on reporte la vitesse dans le canal de dérivation U_d en fonction de la vitesse dans le canal principal de sortie U_s . On vérifie que l'occupation est homogène en dessous d'une droite qui passe par l'origine. Le demi-espace correspondant aux conditions expérimentales pour lesquelles la vitesse U_d est supérieure à celle définie

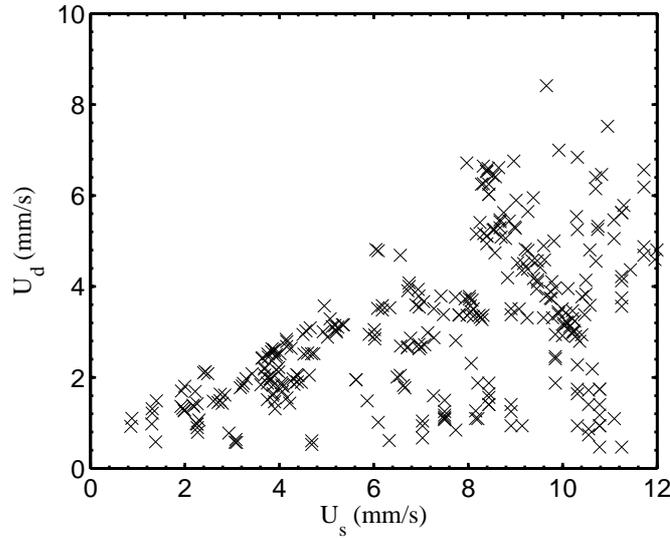


FIG. 2.3: Conditions d'écoulement de l'expérience : vitesse dans le canal de dérivation en fonction de la vitesse dans le canal principal de sortie pour les expériences analysées (système Sw).

par la droite est vide de points expérimentaux : il correspond aux conditions d'expériences « symétriques » de celles décrites ici, où les rôles des canaux principal et secondaire de sortie sont inversés. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, nous n'avons donc pas pris ces cas en considération.

2.3 Diagrammes de comportement

La figure 2.4 présente le diagramme de comportement des systèmes microfluidiques dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 1.1. On reporte pour chaque condition expérimentale retenue la vitesse U_d en fonction de la longueur de doigt l_d ; les différents symboles représentent les scénarios observés. On remarque que, dans cet espace de variables, chaque comportement s'étend sur un domaine propre. Dans la gamme de conditions explorée, la donnée du couple de variables $\{l_d, U_d\}$ détermine de façon unique ce qu'il advient de la goutte lorsqu'elle traverse l'embranchement en λ . En d'autres termes, ce système de variables suffit à décrire le comportement du système.

On remarque de plus que la structure du graphe est conservée d'un système à l'autre :

- les domaines correspondant aux deux types de cassures, directe et retardée, sont séparés par une droite verticale ;
- la zone correspondant au retrait total du doigt est séparée de la zone de cassure par une courbe de pente négative et de courbure positive ;
- il existe une zone vide de points expérimentaux, correspondant aux faibles valeurs de U_d .

Examinons l'origine de chacune de ces frontières pour en expliquer la forme.

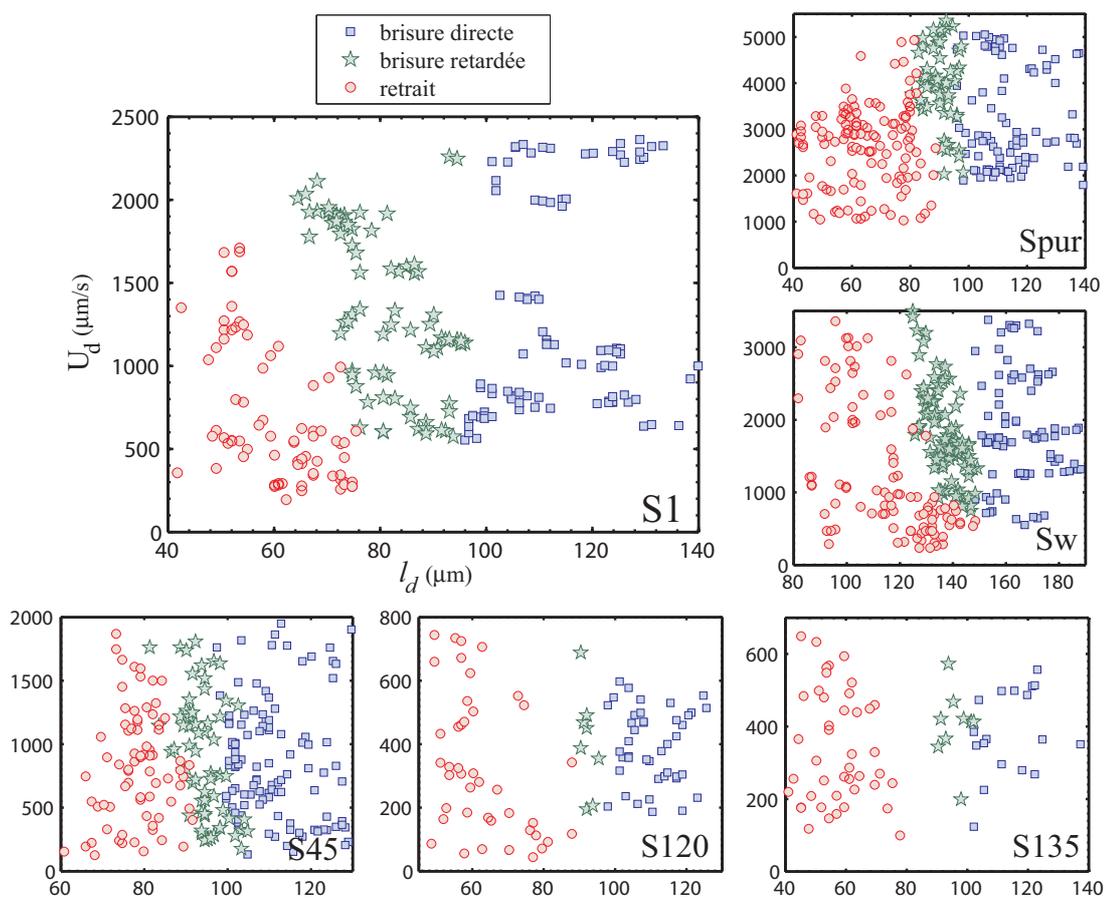


FIG. 2.4: Diagramme de comportement des différents systèmes microfluidiques. Les caractéristiques de ces systèmes sont présentés dans le tableau 1.1.

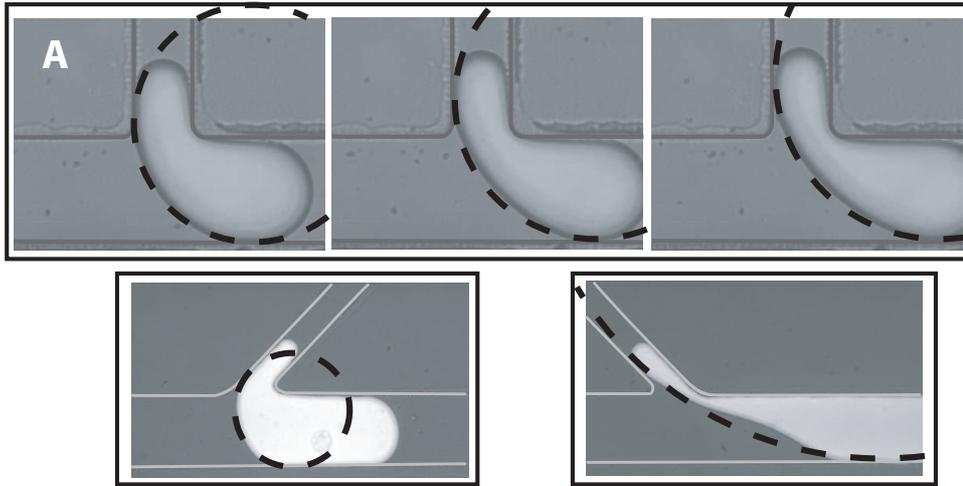


FIG. 2.5: À très faibles nombres capillaires, l'arrière de la goutte peut être assimilé à un arc de cercle.

2.3.1 Frontière cassure directe/retardée : existence d'une longueur de doigt critique l_{cr}

Intéressons-nous en premier lieu à la frontière entre les deux types de cassures : le domaine de la cassure directe est bornée en longueur l_d par une droite verticale. Cette droite délimite la zone d'ouverture d'un tunnel de phase continue entre la goutte et la paroi amont du canal de dérivation. Les doigts plus longs, à sa droite, occupent la totalité de la largeur du canal durant toute leur évolution. Les doigts plus courts, à sa gauche, se décolle de la paroi amont du canal de dérivation. Cette droite verticale définit une longueur critique l_{cr} , indépendante des conditions d'écoulement. On montre ici que, dans la gamme de conditions expérimentales étudiées, cette longueur critique est uniquement fonction de la géométrie de l'embranchement microfluidique.

Les interfaces ne sont pas déformées par l'écoulement

Nos expériences ont été menées à très faibles nombres capillaires : $Ca = \eta U / \gamma < 2.10^{-2}$. Ce nombre traduit le rapport des effets visqueux sur la tension superficielle. S'il est très inférieur à l'unité, cela signifie que la tension interfaciale domine : les interfaces ne sont pas significativement déformées par l'écoulement. La figure 2.5-A montre une goutte lorsque celle-ci traverse la jonction. À très faibles nombres capillaires, les interfaces eau-huile tendent à prendre la forme d'arc de cercle tangentant les parois du canal. L'arrière de la goutte, notamment, peut alors être assimilé à un arc de cercle. On vérifie également que cette forme ne dépend pas des conditions d'écoulement choisies : la figure 2.6 présente l'angle que forme la corde entre les points de tangence et la direction du canal principal à mesure que la goutte traverse l'embranchement, pour toutes les conditions expérimentales étudiées. Les points se rassemblent tous sur une courbe quasiment horizontale, confirmant le fait que la forme de la goutte ne dépend que de sa position

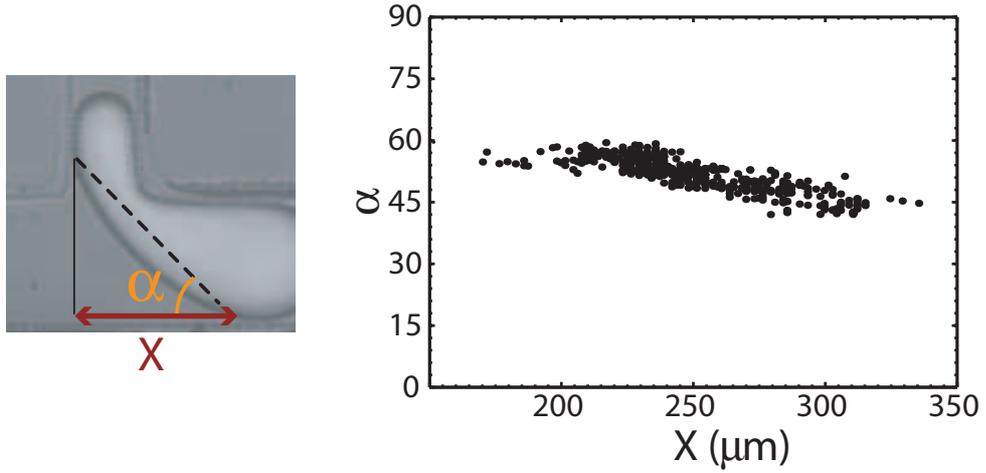


FIG. 2.6: L'angle formé par la corde entre les points de tangence et la direction du canal principal ne dépend pas des conditions d'écoulement (système Sw).

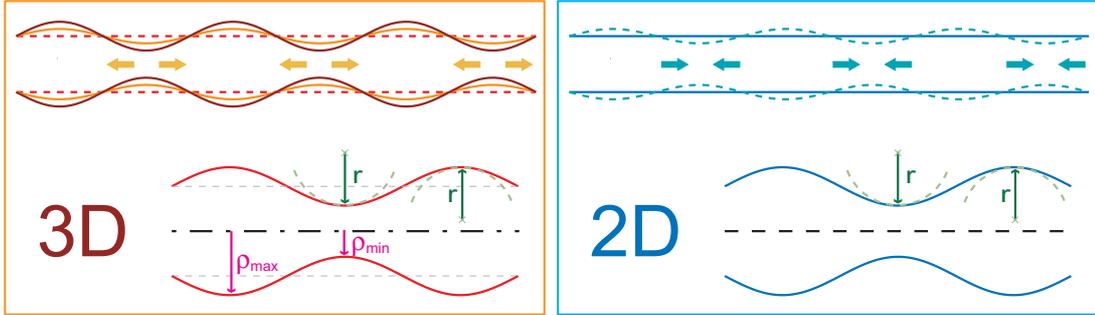


FIG. 2.7: L'instabilité de Rayleigh-Plateau ne se développe pas à deux dimensions.

dans le canal. L'angle α ainsi défini est égal à $\pi/2$ avec une précision de 15%, quelque soit les conditions d'écoulement.

L'instabilité de Rayleigh-Plateau ne peut pas de développer dans un système bidimensionnel

La cassure est initiée par l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Or, cette instabilité est par nature tridimensionnelle. Elle ne peut pas se développer si une des dimensions de la goutte est confinée.

La figure 2.7 explique la différence entre un jet tridimensionnel et un jet bidimensionnel. Regardons l'effet d'une perturbation sinusoïdale sur un jet cylindrique (2.7-3D). On note C_v la courbure des ventres et C_n la courbure des noeuds. À trois dimensions, le jet garde une symétrie axiale. Les deux courbures aux noeuds et aux ventres s'écrivent :

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{1}{\rho_{max}} + \frac{1}{r} \\ C_n &= \frac{1}{\rho_{min}} - \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (2.1)$$

r est le rayon de courbure au sommet d'une sinusoïde : $r = \lambda^2/(4\pi^2\epsilon)$, avec λ la longueur d'onde de la perturbation et ϵ son amplitude. Du fait de la capillarité, les zones de grande courbure se vident dans les zones de faible courbure. Il existe une longueur d'onde critique au-delà de laquelle la perturbation s'amplifie. En considérant que ρ le rayon du jet non-perturbé est très grand devant ϵ :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_v < \mathcal{C}_n &\Leftrightarrow \frac{1}{\rho + \epsilon} + \frac{4\pi^2\epsilon}{\lambda^2} < \frac{1}{\rho - \epsilon} - \frac{4\pi^2\epsilon}{\lambda^2} \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{1 + \epsilon/\rho} - \frac{1}{1 - \epsilon/\rho} \right) \approx_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{-2\epsilon}{\rho^2} < \frac{-8\pi^2\epsilon}{\lambda^2} \\ &\Leftrightarrow \lambda > 2\pi\rho \end{aligned} \quad (2.2)$$

Toute perturbation de longueur d'onde supérieure au périmètre du jet est amplifiée : un jet cylindrique est donc instable.

En revanche, lorsqu'on examine la perturbation sur un jet à deux dimensions, les ventres ont toujours une courbure plus faible que les noeuds :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_v &= +\frac{1}{r} \\ \mathcal{C}_n &= -\frac{1}{r} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Une perturbation est inhibée aussitôt qu'elle apparaît : le jet bidimensionnel est stable.

Le temps de développement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau peut être négligé

On estime la vitesse de développement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau par une loi de type Hagen-Poiseuille (voir annexe B) :

$$U_{RP} \approx \frac{\Delta P}{R_j S_j}$$

où S_j et R_j sont la section du jet et la résistance hydrodynamique sur une demi-longueur d'onde. La différence de pression ΔP est assimilée à la pression capillaire du jet :

$$\begin{aligned} U_{RP} &\approx \frac{\gamma}{8\pi\eta} \\ &\approx 50\text{mm/s} \end{aligned}$$

On compare cette vitesse à la vitesse d'avancée de la goutte dans le canal : $U_e \approx 1\text{mm/s} \ll U_{RP}$. On néglige donc le temps de développement de l'instabilité par rapport au temps caractéristique d'avancée d'une goutte : à partir du moment où les conditions sont réunies, la déstabilisation d'un cylindre est considéré comme immédiate.

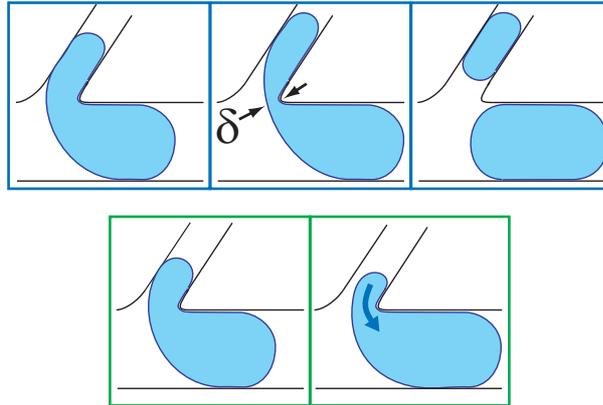


FIG. 2.8: L'ouverture d'un tunnel de phase continue avant que la goutte ne se sépare en deux est conditionnée à la longueur du doigt.

Définition de la longueur critique l_{cr} .

Appliquons les précédentes remarques à l'analyse des résultats expérimentaux. Comme illustré sur la figure 2.8, le pont qui relie les deux parties de la goutte est stable jusqu'à ce qu'il se rapproche suffisamment du coin aval de la jonction : sa largeur et sa hauteur sont alors comparables et il peut être considéré comme tridimensionnel. Une instabilité de type Rayleigh-Plateau se développe au niveau du pont de phase dispersée et la goutte se sépare en deux de façon quasi-immédiate.

En revanche, si le doigt est trop court (voir figure 2.8), il se décolle de la paroi amont du canal de dérivation avant que les conditions de l'instabilité ne soit réunies. Soumis à des forces de rappel capillaire importantes, il entame son retrait vers le canal principal.

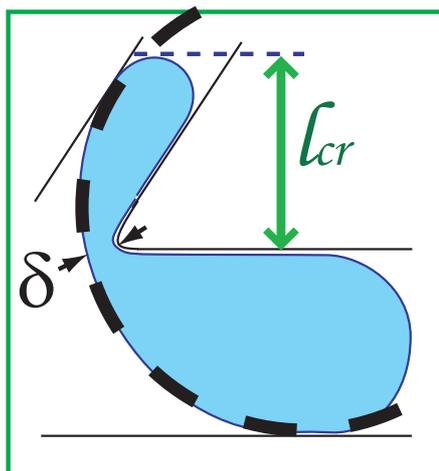
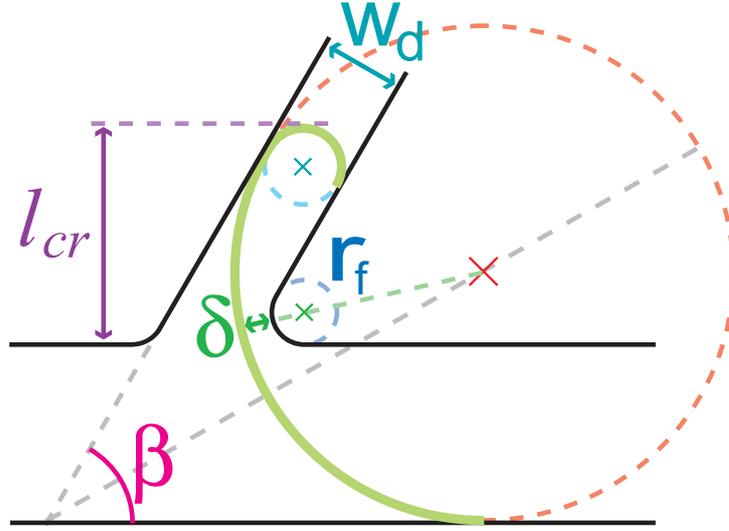


FIG. 2.9: Définition de la longueur critique : taille maximale du doigt sur le point de se décoller lorsque les conditions de l'instabilité sont réunies.

La longueur critique l_{cr} est alors définie comme la taille maximale du doigt sur le point de se décoller lorsque le pont qui relie les deux parties de la goutte a atteint sa largeur critique δ .

FIG. 2.10: Principe du calcul de la longueur de doigt critique l_{cr}

La figure 2.9 illustre cette définition. Comme la forme de la goutte ne dépend pas des conditions d'écoulement, cette condition est uniquement géométrique et ne dépend ni des conditions d'écoulement, ni de la nature des fluides. Cette remarque constitue le point central de notre analyse.

La figure détaille le calcul géométrique de la valeur de la longueur critique l_{cr} :

$$l_{cr} = 2 \left(r_f \cos^2 \frac{\beta}{2} - \delta \sin^2 \frac{\beta}{2} \right) + 2 \sin \frac{\beta}{2} \sqrt{(\delta - w)(\delta - w_d)} + \frac{w_d}{2} (3 - \cos \beta) \quad (2.4)$$

où r_f est le rayon minimum que permet la technique de fabrication utilisée¹.

Remarquons que la largeur du pont δ en dessous de laquelle l'instabilité se développe dépend uniquement de la profondeur : c'est la largeur pour laquelle le pont peut être considéré comme tridimensionnel. Dans les conditions expérimentales testées et en choisissant $\delta = 0,83h$, les prédictions théoriques et les données expérimentales sont en excellent accord. La figure 2.11 trace les verticales correspondantes, calculées à partir des caractéristiques géométriques des systèmes microfluidiques données dans le tableau 1.1.

2.3.2 Retrait total du doigt ou cassure : approche cinématique

Si on se place à des longueurs de doigt inférieures à la longueur critique, le doigt se décolle et commence à se rétracter. Il peut alors effectuer un retrait total vers la goutte mère ou se séparer de celle-ci durant son retrait, donnant lieu à ce que nous avons appelé la cassure retardée. Nous nous intéressons ici à la frontière entre ces deux phénomènes en nous appuyant sur une approche cinématique simple.

¹La valeur moyenne mesurée sur les systèmes réalisés est de $r_f = 10\mu\text{m}$.

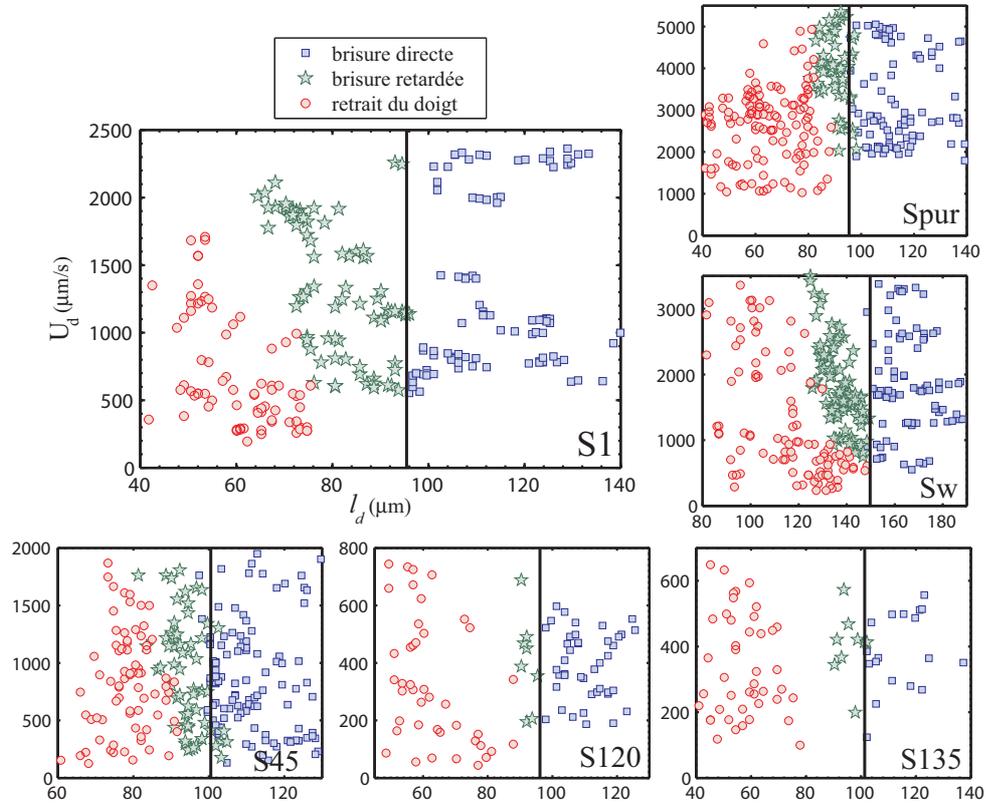


FIG. 2.11: Diagrammes de comportement des différents systèmes microfluidiques. Les lignes noires verticales présentent les prévisions de la longueur de doigt critique l_{cr} , calculées selon l'équation 2.4 et les paramètres géométriques donnés dans le tableau 1.1.

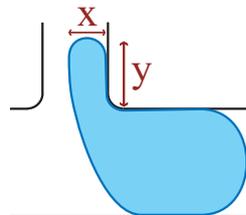


FIG. 2.12: Coordonnées du bout du doigt d'eau dans la dérivation après qu'il se soit décollé de la paroi amont du canal.

système	A (mm ² /s)	α
S1	$2 \cdot 10^{-1}$	0,54
Spur	$16 \cdot 10^{-1}$	0,54
Sw	$10 \cdot 10^{-1}$	0,64
S45	$9 \cdot 10^{-1}$	0,55
S120	$4,5 \cdot 10^{-1}$	0,49
S135	$1 \cdot 10^{-1}$	0,45

TAB. 2.1: Valeur des paramètres d'ajustement de l'équation 2.8 pour les systèmes étudiés.

On écrit l'équation du mouvement du bout du doigt :

$$\frac{dy}{dt} \propto -\frac{1}{xy} \quad (2.5)$$

$x(t)$ et $y(t)$ sont la largeur et la longueur du doigt, définies sur la figure 2.12. On suppose que la vitesse d'avancée de la goutte est constante et que le front arrière est entraîné avec la vitesse U_e .

$$x(t) = w_d - U_e t \quad (2.6)$$

On obtient alors l'équation pour $l(t)$, avec pour conditions initiales $y(t=0) = l_d$ et $x(t=0) = w_d$:

$$y^2(t) = l_d^2 + \frac{A}{U_e} \ln\left(\frac{x}{w_d}\right) \quad (2.7)$$

On détermine la longueur maximale de doigt \tilde{l}_d correspondant à la limite de cassure en écrivant que la largeur x atteint une largeur critique de rupture δ_r lorsque $y = 0$.

On suppose de plus que cette largeur critique est proportionnelle à la longueur initiale du doigt : $\delta_r = \alpha l_d$. On écrit enfin l'équation de conservation de la masse sur le volume de la goutte en supposant la taille de la goutte mère constante : $U_e l_d \propto U_d$

L'équation de la frontière prend alors la forme suivante :

$$\tilde{U}_d = \frac{A}{\tilde{l}_d} \ln\left(\frac{w_d}{\alpha \tilde{l}_d}\right) \quad (2.8)$$

A et α sont deux paramètres empiriques qui dépendent de la géométrie du système et des fluides utilisés. La figure 2.13 superpose aux diagrammes de comportement un tracé de cette frontière. La valeur des paramètres d'ajustement A et α est reportée dans le tableau 2.1.

2.3.3 Absence de points expérimentaux aux faibles vitesses : existence d'une vitesse capillaire

Les diagrammes de comportement présentent tous aux faibles valeurs de vitesse U_d une zone vide de points expérimentaux. Nous montrons ici que cela est dû choix de l'instant de mesure : les

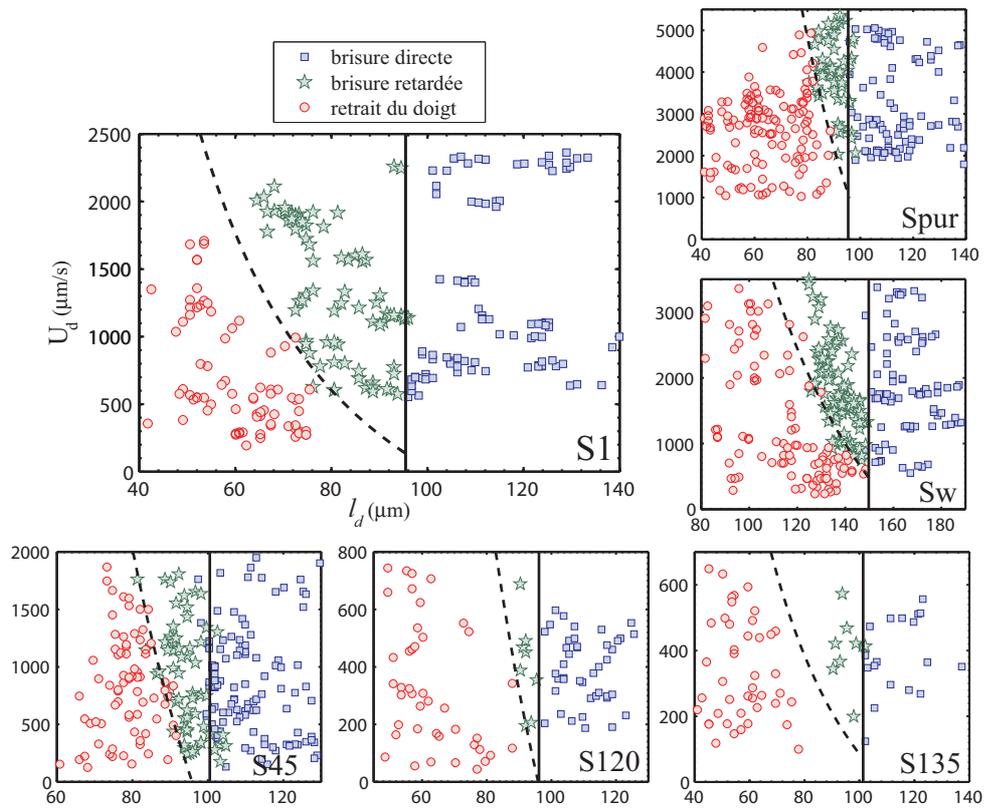


FIG. 2.13: Diagrammes de comportement des différents systèmes microfluidiques. La seconde frontière (en pointillés) est calculée à partir de l'équation 2.8. Les valeurs des paramètres d'ajustement A et α sont reportées dans le tableau 2.1

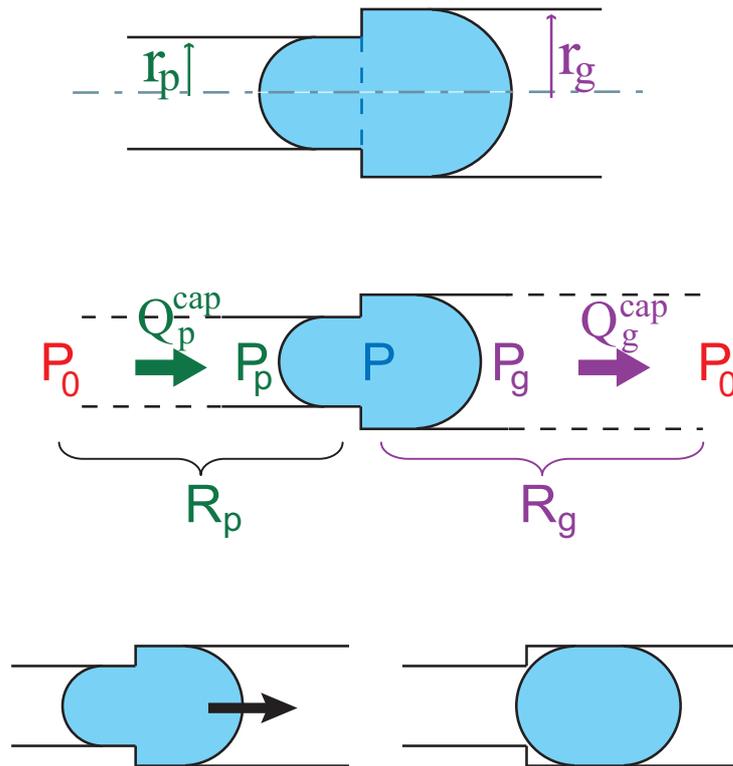


FIG. 2.14: Développement d'une vitesse capillaire due à l'asymétrie de la goutte.

vitesse sont mesurées avant que la goutte n'entre dans l'intersection. Or, du fait de l'asymétrie de l'embranchement, le champ des vitesses d'écoulement de chacune des branches est modifié dès lors qu'une goutte remplit l'intersection. Nous expliquons ce phénomène sur un exemple simple de « jonction à deux branches », puis nous appliquons cette notion à la géométrie de nos expériences.

Jonction à deux branches

Imaginons la situation représentée sur la figure 2.14. Dans un capillaire cylindrique, on place une goutte à cheval sur un épaulement à symétrie axiale : l'avant et l'arrière de la goutte n'ont pas le même rayon. On égalise les pressions en entrée et sortie du capillaire. Une vitesse d'origine capillaire va se développer jusqu'à ce que la goutte se retrouve entièrement dans la zone à large diamètre. Étant à faible nombre de Reynolds, on peut exprimer cette vitesse capillaire en utilisant le formalisme de la loi de Hagen-Poiseuille (voir annexe B). On reprend les notations de la figure 2.14, et on suppose que la pression à l'intérieur de la goutte est uniforme. L'équation de Laplace s'écrit :

$$\begin{aligned} P &= P_p + \gamma \mathcal{C}_p \\ &= P_g + \gamma \mathcal{C}_g \end{aligned} \quad (2.9)$$

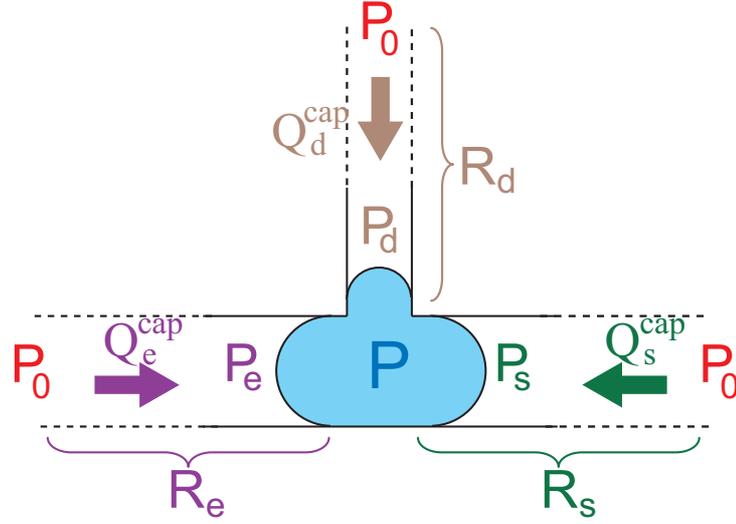


FIG. 2.15: Une goutte située au niveau d'une intersection asymétrique modifie le champ des vitesses.

où $\mathcal{C}_i = 2/r_i$ est la courbure du ménisque i de la goutte. L'équation de conservation des débits s'écrit :

$$\begin{aligned} Q_p^{cap} &= Q_g^{cap} \\ \frac{P_0 - P_p}{R_p} &= \frac{P_g - P_0}{R_g} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Finalement, nous obtenons

$$Q = \frac{\gamma (\mathcal{C}_p - \mathcal{C}_g)}{R_p + R_g} \quad (2.11)$$

Donc si une goutte se trouve placée au niveau d'une zone irrégulière, les forces capillaires engendrent un débit bien que les pressions d'entrée et de sortie soient équilibrées.

Jonction à trois branches

Raisonnons de même dans la configuration représentée sur la figure 2.15. On place la goutte au niveau de la jonction et on égalise les pressions aux entrées et sorties du canal. La largeur du canal de dérivation étant inférieure à celle du canal principal, les forces capillaires poussent la goutte jusqu'à ce qu'elle se retrouve entièrement dans le canal principal.

On écrit l'équation de Laplace :

$$\begin{aligned} P &= P_d + \gamma \mathcal{C}_d \\ &= P_e + \gamma \mathcal{C}_e \\ &= P_s + \gamma \mathcal{C}_s \end{aligned} \quad (2.12)$$

où \mathcal{C}_i est la courbure du ménisque i de la goutte. La conservation des débits s'écrit :

$$\begin{aligned} Q_d^{cap} + Q_e^{cap} + Q_s^{cap} &= 0 \\ \frac{P_0 - P_d}{R_d} + \frac{P_0 - P_e}{R_e} + \frac{P_0 - P_s}{R_s} &= 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

On pose

$$\begin{aligned} R_{||} &= \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_s} \right)^{-1} \\ \delta P_{cap} &= R_{||} \gamma \left(\frac{\mathcal{C}_d}{R_d} + \frac{\mathcal{C}_e}{R_e} + \frac{\mathcal{C}_s}{R_s} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

On résout le système des équations 2.12 et 2.13 :

$$\begin{aligned} Q_d^{cap} &= \frac{\gamma \mathcal{C}_d - \delta P_{cap}}{R_d} \\ Q_e^{cap} &= \frac{\gamma \mathcal{C}_e - \delta P_{cap}}{R_e} \\ Q_s^{cap} &= \frac{\gamma \mathcal{C}_s - \delta P_{cap}}{R_s} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Du fait de la linéarité des équations, ces débits capillaires s'ajoutent simplement aux débits présents lorsqu'aucune goutte n'est présente au niveau de l'embranchement (voir annexe B).

Application à l'analyse de nos expériences

Les expériences présentées dans cette partie sont réalisées dans une configuration équivalente à la jonction à trois branches présentée plus haut : en effet, l'existence d'un angle $\beta \neq \pi/2$ ne change rien au raisonnement sur les vitesses capillaires. Dans le cadre de nos expériences, les courbures s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_d &= \frac{1}{h} + \frac{1}{w_d} \\ \mathcal{C}_e = \mathcal{C}_s &= \frac{1}{h} + \frac{1}{w} \end{aligned} \quad (2.16)$$

On vérifie qu'avec $w_d < w$, le débit capillaire dans la branche de dérivation est positif et ceux dans les branches principales négatifs : si on égalise les pressions d'entrées et de sorties, la goutte se déplace jusqu'à se retrouver entièrement dans le canal principal. Si les pressions ne sont pas égales et que le canal est le siège d'un écoulement dans le sens conventionnel – c'est-à-dire de l'entrée vers les sorties –, les débits lorsqu'une goutte bouche la jonction q_i et lorsque la jonction est libre Q_i sont reliés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} q_e &= Q_e + Q_e^{cap} < Q_e \\ q_s &= Q_s - Q_s^{cap} > Q_s \\ q_d &= Q_d - Q_d^{cap} < Q_d \end{aligned} \quad (2.17)$$

système	U_d^{cap} calculée ($\mu\text{m/s}$)	U_d^{min} mesurée ($\mu\text{m/s}$)
S1	450	530
Spur	2500	1900
Sw	490	510
S45	200	150
S120	260	200
S135	220	200

TAB. 2.2: Vitesses capillaires dans la dérivation : comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs minimales de vitesse dans la dérivation relevées sur le graphe.

Ainsi, si la vitesse U_d mesurée pour une jonction libre est inférieure à la vitesse capillaire, aucun doigt ne peut se former dans la dérivation. Nous ne relevons donc pas de longueur de doigt, et cette zone est vide de points expérimentaux.

Le tableau 2.2 compare les valeurs calculées² pour les vitesses capillaires dans la dérivation pour chacun des systèmes étudiés aux valeurs minimales de vitesse relevées sur les diagrammes de comportement dans le domaine de cassure directe. Un accord raisonnable est trouvé entre ces deux valeurs : l'erreur est inférieure à 25%. Notons que cette théorie statique est binaire : elle considère qu'une goutte est soit absente de la jonction, soit suffisamment avancée pour que ses ménisques soient complètement développés dans les trois branches de l'intersection. Les cas intermédiaires de ménisques en cours de développement, très importants pour les faibles longueurs de doigts, ne sont pas pris en compte. Cela explique que la frontière ne soit pas une ligne verticale bien définie aux faibles longueurs de doigt.

Application à l'analyse de la taille des gouttes filles

Pour finir cette étude, nous réalisons une analyse rapide de la taille des gouttes qui se sont fractionnées en traversant l'intersection. On peut estimer la taille des gouttes filles en écrivant l'équation de conservation de la masse sur le volume d'une goutte lorsqu'elle se trouve à l'intersection :

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_e} = \frac{q_f}{q_e} \quad (2.18)$$

L'indice « f » désigne l'un ou l'autre des canaux de sortie.

La figure 2.16 donne pour différents systèmes et pour l'ensemble de nos expériences le rapport des volumes des gouttes en fonction du rapport des débits lorsque la goutte se trouve à l'intersection. L'ensemble des points expérimentaux se rejoignent sur une droite de pente 1 : 1, conformément à l'équation 2.18.

²Du fait de la faible fraction volumique en eau, on assimile la viscosité du système à celle de l'huile dans le calcul des résistances hydrodynamiques [4, 72].

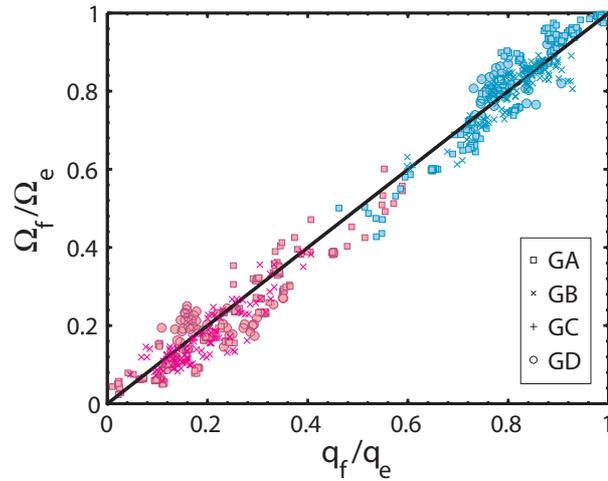


FIG. 2.16: L'équation de conservation du volume de la goutte lorsqu'elle traverse l'intersection permet de prévoir la taille des gouttes filles : rapport du volume des gouttes filles sur celui de la goutte mère en fonction du rapport des débits. Les points bleus correspondent aux gouttes filles se situant dans le canal de sortie principal, les points roses aux gouttes filles se trouvant dans la dérivation. Les caractéristiques des systèmes microfluidiques ici étudiés sont reportées dans le tableau 3.1.

Conclusion

Ainsi, nous avons caractérisé de manière quantitative le comportement d'une goutte lorsqu'elle traverse une intersection microfluidique. Après avoir dégagé les trois scénarios possibles, nous avons montré que l'espace de variables locales $\{l_d, U_d\}$ était pertinent pour la description de ces comportements. Il nous a permis d'analyser les frontières qui délimitent les domaines d'existence. Nous allons à présent transposer ces analyses dans un espace de variables de contrôle de l'expérience, afin de pouvoir utiliser cette connaissance du système pour prévoir les effets de la présence d'un embranchement au niveau du canal microfluidique sur les propriétés des émulsions qui y coulent.

Chapitre 3

Conception de systèmes de manipulation d'émulsions en microfluidique

Nous avons étudié les conditions de cassure d'une goutte individuelle lorsqu'elle traverse un embranchement microfluidique en construisant des critères à partir des variables locales de l'expérience l_d et U_d . On cherche maintenant à utiliser ces résultats pour manipuler des émulsions et en modifier les caractéristiques de façon contrôlée. Il faut alors pouvoir dimensionner un système pour se placer dans l'un ou l'autre de ces régimes. Il est donc important d'exprimer ces critères en terme de paramètres de contrôle de l'expérience que sont les pressions imposées aux bornes du dispositif et les caractéristiques de l'émulsion mère.

3.1 Variables de contrôle

On peut estimer la longueur du doigt en appliquant l'équation de conservation de la masse au volume de la goutte à l'intersection : le volume du doigt Ω_d est égal au volume de la goutte mère Ω_e pondéré par le rapport des débits lorsque la goutte est à l'intersection :

$$\begin{aligned}\Omega_d &= \Omega_e \frac{q_d}{q_e} \\ \implies l_d &= l_e \frac{w_d q_d}{w_e q_e}\end{aligned}\tag{3.1}$$

Dans les expériences réalisées, Q_e^{cap} (voir paragraphe 2.3.3) est plus de 50 fois inférieur à la moyenne des débits d'entrée et au moins 10 fois inférieur à la valeur minimale mesurée. On

assimile alors q_e à Q_e :

$$\begin{aligned} l_d &= L_e \frac{w q_d}{w_d Q_e} \\ &= L_e \frac{w (Q_d - Q_d^{cap})}{w_d Q_e} \end{aligned} \quad (3.2)$$

On pose

$$L_d = L_e \frac{w Q_d}{w_d Q_e} \quad (3.3)$$

L_d est une variable homogène à une longueur, construite à partir des paramètres de contrôle du système que sont les débits (que l'on peut relier aux pressions comme expliqué en annexe B) et la taille caractéristique de la goutte mère.

On cherche à exprimer le débit mesuré Q_d en fonction de cette variable L_d :

$$\begin{aligned} Q_d &= \frac{L_d w_d Q_e}{L_e w} \\ &= \frac{Q_d^{cap} L_d}{L_e \frac{w Q_d^{cap}}{w_d Q_e}} \\ &= \frac{Q_d^{cap} L_d}{L_d - l_d} \\ Q_d &= \frac{Q_d^{cap}}{1 - l_d/L_d} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Un couple $\{L_d, Q_d\}$ correspond donc à un unique couple $\{l_d, V_d\}$. L'espace de variables de contrôle $\{L_d, Q_d\}$ est pertinent pour la description du comportement d'une goutte à l'embranchement.

Dans ce nouvel espace de variables, la frontière entre les deux types de cassure, caractérisée par $l_d = l_{cr}$ (voir paragraphe 2.3.1), a pour équation :

$$Q_d = \frac{Q_d^{cap}}{1 - l_{cr}/L_d} \quad (3.5)$$

La seconde frontière s'écrit sous forme paramétrique, avec l_d comme paramètre :

$$\begin{aligned} Q_d &= \frac{A'}{l_d} \ln \left(\frac{w_d}{\alpha l_d} \right) \\ L_d &= \frac{l_d}{1 - Q_d^{cap}/Q_d} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Pour travailler avec des grandeurs sans dimension, on normalise les débits par le débit capillaire Q_d^{cap} et les longueurs par la longueur de doigt critique l_{cr} . On définit ainsi un nouveau jeu de variables de contrôle sans dimension $\{\lambda, C_a\}$:

$$\lambda = \frac{L_d}{l_{cr}} \text{ et } C_a = \frac{Q_d}{Q_d^{cap}} \quad (3.7)$$

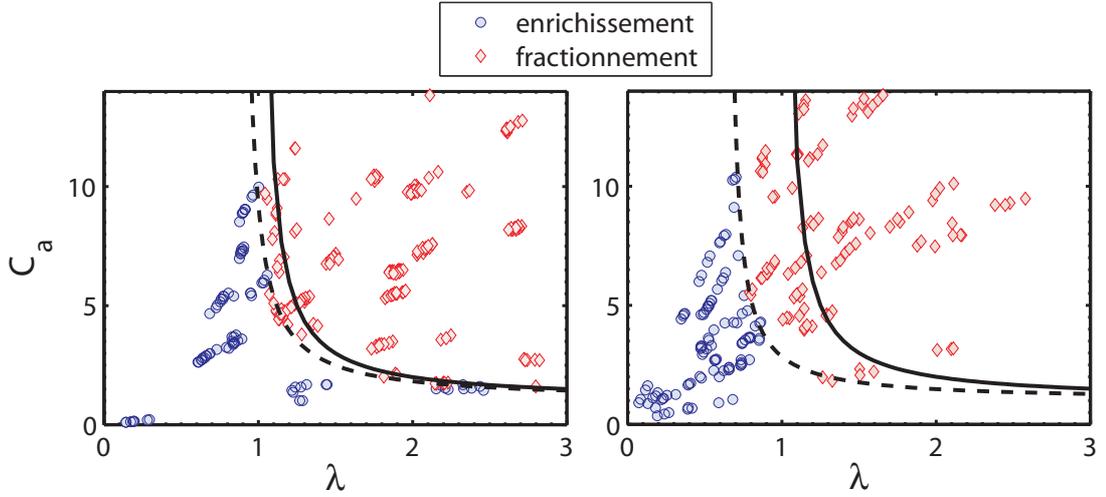


FIG. 3.1: Diagrammes de comportement de gouttes d'eau (à gauche) et de mélange équimassique d'eau et de glycérol dans l'hexadécane pour une géométrie de jonction GA (voir tableau 3.1). Les deux frontières sont tracées à partir des équations 3.8 et 3.6.

Dans cet espace, la condition de cassure directe s'écrit :

$$C_a > \frac{1}{1 - 1/\lambda} \quad (3.8)$$

Elle détermine une condition suffisante de cassure universelle.

3.2 Diagrammes de comportement dans l'espace des variables de contrôle adimensionnées $\{\lambda, C_a\}$

Dans les expériences présentées ici, les pressions d'entrées et de sorties sont fixées. On mesure les vitesses d'écoulement ainsi que la taille des gouttes formées. On relève si la goutte casse ou reste entière lorsqu'elle traverse l'intersection. Si la goutte casse, comme expliqué au paragraphe 2.1, les canaux de sortie contiennent deux émulsions dont les tailles caractéristiques sont inférieures à celle de l'émulsion mère : cela correspond à un régime de fractionnement de l'émulsion. Si la goutte traverse l'embranchement en restant intacte, on obtient dans le canal principal une émulsion enrichie en phase dispersée : nous qualifions ce régime d'« enrichissement » de l'émulsion mère.

La figure 3.1 présente deux exemples de diagrammes de comportement dans l'espace $\{\lambda, C_a\}$. La frontière théorique entre les deux types de cassure est reportée en trait plein, selon l'équation 3.8. L'ajustement de la deuxième frontière est tracé en pointillés. Les deux systèmes ont les mêmes dimensions et la même phase continue. En revanche, les gouttes du système B sont six fois plus visqueuses que celles du système A : elles sont composées d'un mélange à 50% en masse de glycérol et de la solution de fluorescéine. On remarque que la zone de cassure retardée est étendue : un doigt de même longueur mais plus visqueux a besoin de plus de temps pour

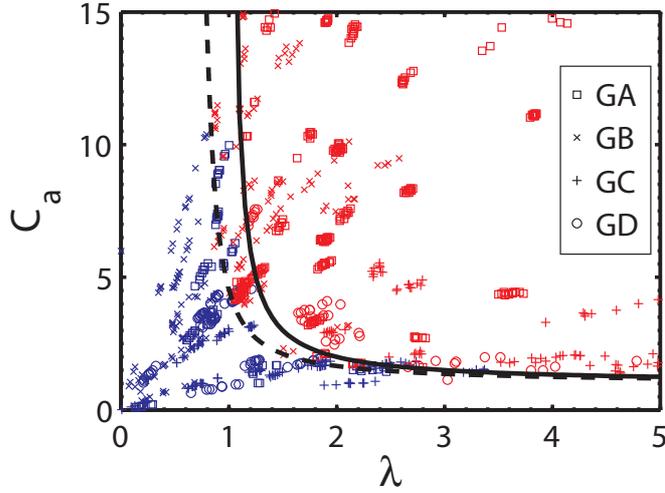


FIG. 3.2: Superposition des diagrammes de comportement de goutte d'eau dans l'hexadécane pour différentes géométries décrites dans le tableau 3.1. La ligne pleine est tracée à partir de l'équation 3.8 : elle définit une condition suffisante de fractionnement. La ligne pointillée est tracée à partir d'une valeur moyenne pour les paramètres d'ajustement de l'équation 3.6 et sert de guide visuel.

Géométrie	h (μm)	w (μm)	w_d (μm)	β
GA	50	132	54	$\pi/2$
GB	32	134	55	$\pi/2$
GC	70	130	74	$\pi/2$
GD	30	132	32	$\pi/2$

TAB. 3.1: Description de la géométrie des embranchements microfluidiques étudiés.

se rétracter entièrement. Il casse donc pour des vitesses d'entraînement moindres. À L_d fixé, la frontière entre les régimes de fractionnement et d'enrichissement est décalée vers les faibles vitesses.

La figure 3.2 superpose les diagrammes de comportement de l'ensemble des expériences réalisées pour des gouttes d'eau sans glycerol. La hauteur des canaux est comprise entre 30 et 50 μm , la largeur du canal principal vaut 130 μm , celle du canal de dérivation varie de 30 à 70 μm . La limite de l'ouverture d'un tunnel de phase continue est reportée en trait plein. Faisant office de guide visuel, une valeur extrême de la deuxième frontière est reportée en traits pointillés. On vérifie sur ce diagramme que la première limite est bien une condition suffisante de cassure : toutes les expériences situées dans le demi-espace supérieur donnent naissances à deux émulsions filles. On voit également qu'aux nombres capillaires de nos expériences, cette première frontière et la seconde sont relativement proches : on peut prendre le critère géométrique $l_d = l_{cr}$ comme critère de cassure approximatif.

Nous allons à présent utiliser ces résultats pour dimensionner un système permettant de

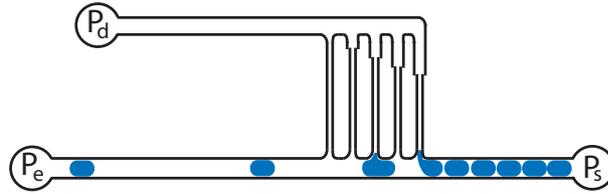


FIG. 3.3: Schéma de l'extracteur de phase continue

réaliser une extraction de phase continue sur une puce microfluidique simple.

3.3 Application : extraction de la phase continue d'une émulsion dans un système microfluidique.

3.3.1 Principe de l'extracteur de phase

Nous disposons à présent de diagrammes de comportement en fonction des paramètres de contrôle. Si on connaît les pressions imposées, on peut prédire les caractéristiques des fluides contenus dans chacune des branches de sortie. En effectuant le raisonnement inverse, un tel diagramme nous permet de dimensionner un système qui a pour fonction soit de fractionner l'émulsion de façon contrôlée, soit de l'enrichir en phase dispersée.

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 2.1, la zone d'enrichissement du diagramme comporte une caractéristique intéressante : le canal de dérivation ne contient que de la phase continue. L'embranchement fait alors office d'extracteur de phase. Pour augmenter l'efficacité de l'extraction, on peut répéter l'opération en associant en série plusieurs intersections. La contrainte à respecter est de se situer, pour chaque dérivation, sous la courbe de rupture. Dans la référence [53], Günther *et al.* présentent un extracteur de phase basé sur un principe similaire. Sans l'exprimer dans ces termes, ils choisissent de se situer pour chaque intersection en dessous de l'asymptote horizontale $Ca = 1$. Nous allons pour notre part illustrer l'intérêt de l'étude précédente en choisissant un mode d'extraction optimisée, permettant une extraction uniforme pour une large gamme de débits.

Nous choisissons de réaliser un extracteur à cinq branches de dérivations perpendiculaires au canal principal, comme schématisé sur la figure 3.3. Nous imposons de plus les deux caractéristiques suivantes :

1. la géométrie de l'intersection est maintenue d'un embranchement à l'autre : $w_{d,n} = w_d$,
2. la fraction de débit extraite a est identique à chaque jonction : $Q_{d,n} = aQ_{e,n}$.

Au bout de n étages d'extraction, le débit extrait vaut $Q_d = (1 - (1 - a)^n) Q_e$. La caractéristique 1 permet que la goutte obéisse au même diagramme de comportement lorsqu'elle traverse chaque intersection. La caractéristique 2 impose la position du système dans l'espace des variables de contrôle $\{L_d, Q_d\}$: tous les embranchements se situent sur une droite verticale L_d constante. À

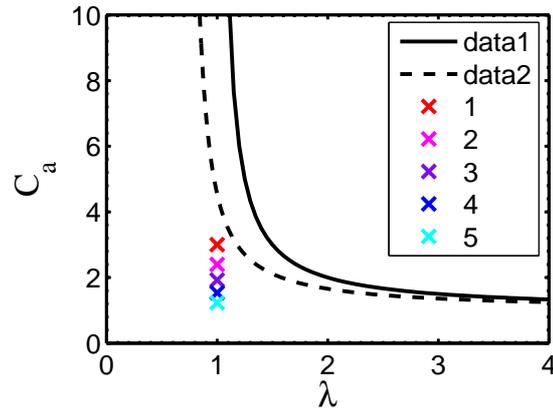


FIG. 3.4: Au fur et à mesure des jonctions, la goutte décrit une droite λ constant dans le sens des C_a décroissants.

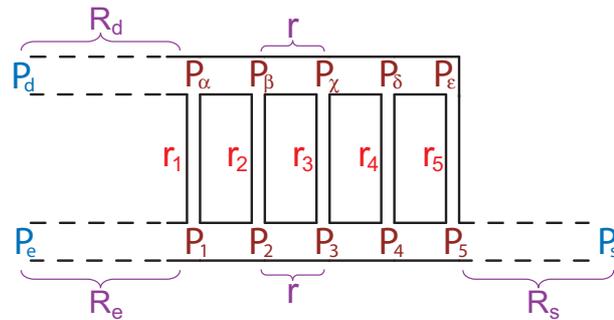


FIG. 3.5: Définition des pressions et des résistances hydrodynamiques dans le système d'extraction de phase continue.

mesure que la goutte passe les jonctions, sa position dans le diagramme de comportement décrit cette droite dans le sens des débits extraits Q_d décroissants, comme décrit sur la figure 3.4 : si une goutte ne casse pas à la première jonction, elle ne cassera pas aux suivantes¹.

Principe du dimensionnement du dispositif microfluidique d'extraction de phase continue

Concevoir un tel dispositif revient à déterminer la valeur des résistances hydrodynamiques de chacune des cinq branches de dérivation, comme définies sur la figure 3.5. Pour cela, on détermine d'abord les pressions à chaque noeud du système fluide. On résout le système composé des

¹Ce choix de trajectoire n'est bien sûr pas unique.

dix lois des noeuds :

$$\begin{aligned}
 \frac{P - P_1}{R_\epsilon} &= \frac{P_1 - P_\alpha}{r_1} + \frac{P_1 - P_2}{r} \\
 \frac{P_1 - P_2}{r} &= \frac{P_2 - P_\beta}{r_2} + \frac{P_2 - P_3}{r} \\
 \frac{P_2 - P_3}{r} &= \frac{P_3 - P_\chi}{r_3} + \frac{P_3 - P_4}{r} \\
 \frac{P_3 - P_4}{r} &= \frac{P_4 - P_\delta}{r_4} + \frac{P_4 - P_5}{r} \\
 \frac{P_4 - P_5}{r} &= \frac{P_5 - P_\epsilon}{r_5} + \frac{P_5 - P_0}{R_s} \\
 \\
 \frac{P_5 - P_\epsilon}{r_5} &= \frac{P_\epsilon - P_\delta}{r} \\
 \frac{P_4 - P_\delta}{r_4} + \frac{P_\epsilon - P_\delta}{r} &= \frac{P_\delta - P_\chi}{r} \\
 \frac{P_3 - P_\chi}{r_3} + \frac{P_\delta - P_\chi}{r} &= \frac{P_\chi - P_\beta}{r} \\
 \frac{P_2 - P_\beta}{r_2} + \frac{P_\chi - P_\beta}{r} &= \frac{P_\beta - P_\alpha}{r} \\
 \frac{P_1 - P_\alpha}{r_1} + \frac{P_\beta - P_\alpha}{r} &= \frac{P_\alpha - P_0}{R_\delta}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

On injecte ensuite les valeurs des pressions calculées dans le système d'équation écrivant le rapport des débits à chaque jonction :

$$\begin{aligned}
 \frac{P_1 - P_\alpha}{r_1} &= a \frac{P - P_1}{R_\epsilon} \\
 \frac{P_2 - P_\beta}{r_2} &= a \frac{P_1 - P_2}{r} \\
 \frac{P_3 - P_\chi}{r_3} &= a \frac{P_2 - P_3}{r} \\
 \frac{P_4 - P_d}{r_4} &= a \frac{P_3 - P_4}{r} \\
 \frac{P_5 - P_\epsilon}{r_5} &= a \frac{P_4 - P_5}{r}
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

On en déduit la valeur des résistances r_i . Pour pouvoir moduler les résistances des branches de dérivation tout en gardant leur largeur à l'embranchement w_d et leur longueur constantes, ces portions de canal ont deux largeurs possibles : w_d au niveau de l'intersection avec le canal principal, et $w_d^* > w_d$ au niveau du canal secondaire, comme représenté sur la figure 3.6. La résistance hydrodynamique est modulée en faisant varier la proportion de canal « large » sur « étroit ».

3.3.2 Réalisation pratique

On impose au système les caractéristiques suivantes, définies sur la figure 3.6 :

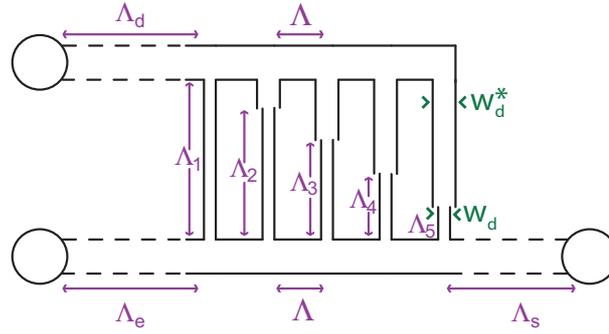


FIG. 3.6: Définition des longueurs pour le dispositif d'extraction de phase continue

- $P_s = P_d$
- $w = w_d^* = 150\mu\text{m}$ et $w_d = 75\mu\text{m}$
- $\Lambda_e = \Lambda_s = 10\text{mm}$ et $\Lambda_d = 20\text{mm}$
- $\Lambda = 200\mu\text{m}$

Ces dimensions correspondent à une longueur critique d'environ $l_{cr} \approx 165\mu\text{m}$. On choisit de se placer à proximité de $\lambda = 1$, comme présenté sur la figure 3.4 : dans le diagramme de comportement $\{L_d, Q_d\}$, les jonctions se placent sur la droite $\lambda_m = (L_e w Q_d) / (l_{cr} w_d Q_e) \approx 1$. Le débit d'extraction de la première branche $C_{a,1}$ dépend de la pression d'entrée P_e .

Si la longueur initiale de la goutte vaut deux à trois fois la largeur du canal, la fraction de débit extrait sur le débit total vaut alors environ $a = 0.2$.

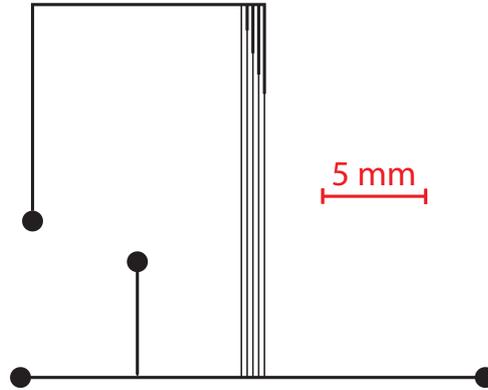


FIG. 3.7: Dessin du masque servant à fabriquer le système microfluidique d'extraction de phase continue (voire annexe)

Nous résolvons les systèmes 3.9 puis 3.10 en incluant les contraintes géométriques définies ci-dessus. Cela nous permet de dimensionner le système dont le dessin est présenté sur la figure 3.7.

La figure 3.8 présente quatre photographies de cet extracteur en fonctionnement. La figure 3.8-a montre le filtre dans les conditions pour lequel il a été conçu : les deux pressions de sortie sont égales. En mesurant l'espacement des gouttes, on mesure une extraction de 76% du débit

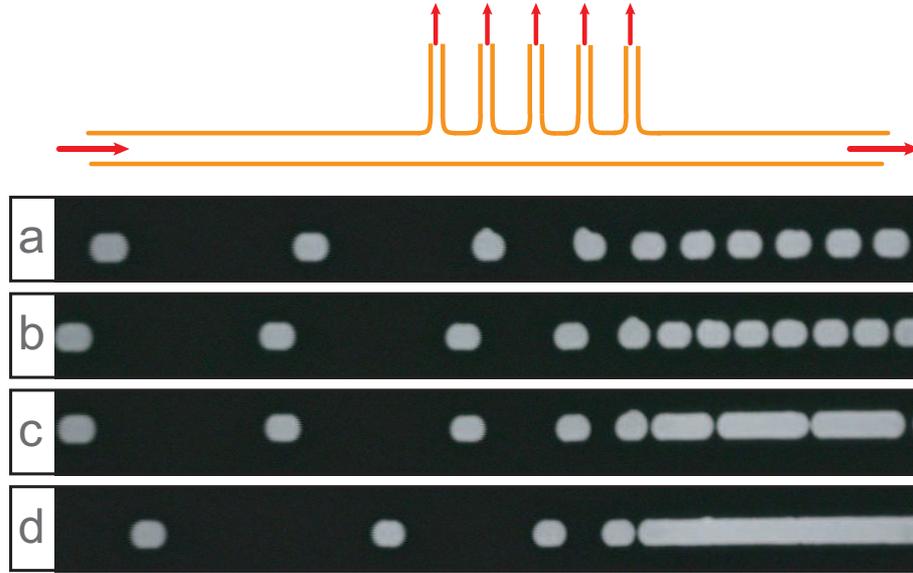


FIG. 3.8: Photographies en fluorescence de l'extracteur à cinq branches. (a) : $P_d = P_s$. (b)-(d) : $P_d < P_s$.

total. Pour une émulsion du type de celle étudiée, cela correspond à une extraction de la phase continue d'environ 90%. Le système a été conçu pour extraire $(1 - 0.8^5) = 67\%$ du débit total : l'écart entre la valeur mesurée et la valeur de consigne est inférieur à 12%. Cette valeur est très satisfaisante, puisque les dimensions du système ont été calculées pour un fluide de viscosité constante. Or la branche de sortie contient une trop grande quantité de gouttes pour que cette approximation soit quantitativement justifiée [72].

Les photographies suivantes (figure 3.8-d à 3.8-d) correspondent à des situations où $P_d < P_s$. En diminuant progressivement la pression d'extraction, on améliore l'efficacité de l'extracteur : 81, 85 et 88% du débit total, ce qui correspond dans les cas étudiés à 95, 98 et quasiment 100%. Notons que la situation correspondant à la figure 3.8-d n'est pas stable : des gouttes d'eau passent dans l'extracteur à la moindre variation de pression : en effet, si les gouttes coalescent avant la dernière dérivation, la longueur de la goutte L_e est multipliée par deux, entraînant un changement dans le λ de l'expérience. La limite de fractionnement peut alors être franchie.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons transposé l'étude des comportements d'une goutte à une intersection à l'étude de l'effet d'un embranchement sur une émulsion circulant dans un canal microfluidique. Nous avons ainsi défini, en fonction des variables de contrôle du système, les régimes d'enrichissement et de fractionnement de l'émulsion. Nous nous sommes servi des critères ainsi dégagés pour réaliser un système efficace d'extraction de phase continue, pouvant aller jusqu'à la séparation de phases.

Conclusion

Dans cette partie, j'ai étudié le comportement individuel d'une goutte lorsqu'elle traverse une jonction microfluidique asymétrique. J'ai commencé par une étude phénoménologique, dégageant les types de comportements possibles. Cela a notamment permis de mettre en avant deux mécanismes de cassure de la goutte, selon qu'elle intervient lorsque la goutte est entièrement confinée par les parois du canal ou non. J'ai ensuite proposé une caractérisation quantitative des conditions expérimentales régissant ces comportements : j'ai alors décrit en fonction des variables locales du système les domaines d'existence de ces différents comportements. Cette analyse a notamment permis :

- de dégager une notion de « longueur critique » : cette longueur définit une condition suffisante de cassure qui ne dépend pas des conditions d'écoulement ;
- d'étudier la taille des gouttes filles issues de la cassure.

J'ai dans un deuxième temps changé de point de vue. Après avoir analysé en termes de variables locales le comportement d'une unique goutte, j'ai transposé les conclusions du modèle résultant : l'étude collective de l'effet d'un embranchement microfluidique sur une émulsion a été réalisée et exprimée en termes de paramètres de contrôle du système. Cette analyse permet la prédiction en fonction des débits de la composition des émulsions qui sont passées à travers une intersection microfluidique. Les résultats de cette étude ont enfin été mis en oeuvre à travers la conception d'un système microfluidique d'extraction de la phase continue, dont j'ai exploré les possibilités.

En conclusion, cette étude sur les jonctions asymétriques complète la gamme d'analyses disponibles sur le contrôle passif des propriétés des émulsions en microfluidique. Elle peut en particulier assister la conception et le dimensionnement de systèmes microfluidiques discrets sans avoir recours à des techniques lourdes de simulation numérique.

Pour compléter cette approche, il serait intéressant :

- de connaître le domaine de validité de l'approche géométrique supportant le concept de longueur de doigt critique, *a priori* limitée aux faibles nombres capillaires ;
- de raffiner la théorie cinétique prédisant les limites du retrait total du doigt.

Deuxième partie

Action d'un champ électrique sur une microgoutte

Introduction

Il est connu que le champ électrique agit sur les interfaces fluides : une goutte soumise à un champ électrique est déformée. Si de plus le champ est inhomogène, la goutte est attirée dans les zones de champ élevé.

La déformation d'une goutte libre, induite par un champ électrique, a été étudiée par Taylor dans les années soixante [133, 134]. Il a notamment relevé une intensité critique du champ au-delà de laquelle une singularité apparaît [133, 126] : le pôle de la goutte devient conique, se déstabilise et forme un jet. Ce phénomène est à présent connu sous le nom de « cône de Taylor ». Selon les propriétés électriques des fluides en présence, on peut également observer des recirculations au sein de la goutte [134] qui entraînent des déviations dans les trajectoires des gouttes [157] et des interactions hydrodynamiques avec les objets environnants [15]. Les phénomènes d'électrocapillarité ont quant à eux été décrits par Lippmann en 1875. Ils englobent le changement de l'angle de contact apparent d'une goutte dont on impose le potentiel et les phénomènes de migrations électrocapillaires. Il existe des applications courantes de ces phénomènes de déformation d'interfaces, comme l'électrospray et électrocoalescence [118]. Les phénomènes électrocapillaires se retrouvent dans les dispositifs de pompage par montée électrocapillaire [105], les lentilles liquides modulables [17] et l'électroformation d'émulsions à travers une membrane [58].

On retrouve l'utilisation des champs électriques jusqu'aux origines de la microfluidique : l'électrophorèse [129, 42, 108, 10, 147] est l'une des premières réalisations de cette science telle que nous la connaissons. Les applications du champ électrique en microfluidique à flux continu sont aujourd'hui nombreuses et variées. Par exemple :

- l'application d'un champ électrique permet de mettre en oeuvre les écoulements par l'intermédiaire de l'électroosmose [112, 122, 151] ;
- les instabilités qui se développent à l'« interface » entre deux fluides miscibles mais de propriétés électriques différentes entraînent le mélange des solutions aqueuses [96] ou organiques [143] ;
- la diélectrophorèse [101, 130] est utilisée pour la manipulation et la séparation d'objets [62] tels que des particules [63], des cellules [60], ou de l'ADN [9].

Du fait de son action sur une goutte, le champ électrique est également d'une grande utilité en microfluidique digitale. L'application la plus communément répandue est la manipulation de

gouttes par le principe de l'électromouillage [91, 66, 68, 73] : les gouttes de solutions aqueuses à l'air libre ou immergées dans l'huile sont individuellement déplacées d'une électrode à une autre. Elles peuvent ainsi réaliser des trajectoires ajustables sur un plan pavé d'électrodes. Utilisant une mise en oeuvre similaire, la diélectrophorèse liquide [158, 5] permet la manipulation de gouttes non-conductrices, formées d'eau pure [49] ou de solvants organiques [25]. La mise en pratique de ces techniques [26] a permis par exemple de réaliser des puces microfluidiques pour l'analyse de protéines [90], le diagnostic clinique sur des fluides biologiques [123] ou la synthèse contrôlée de particules anisotropes [89].

Malgré l'intérêt démontré de ces techniques, la manipulation individuelle de gouttes limite le débit des puces ainsi conçues. Cette contrainte a accéléré le développement récent de la microfluidique digitale à flux continu, s'opérant au sein d'un canal microfluidique traditionnel. Les champs électriques y ont dernièrement trouvé de nombreuses applications : la formation contrôlée de gouttes par la déstabilisation d'un écoulement co-courant [98], l'électrocoalescence [24, 6, 131, 103, 114] ou l'aiguillage de gouttes par des forces électriques [80] ou diélectriques [7].

Si la microfluidique possède un intérêt pratique et industriel, elle permet aussi, par une grande maîtrise des conditions expérimentales, d'étudier des phénomènes physiques complexes et d'en valider expérimentalement des approches théoriques. Dans le cas de l'interaction entre un champ électrique et une goutte fortement confinée, cette opportunité n'a pas encore été saisie et l'objectif des travaux présentés ici est de s'en emparer. Dans cette partie, j'étudie donc l'effet d'un champ électrique sur une goutte d'eau fortement confinée. Tout d'abord, je propose une approche théorique bidimensionnelle de ce problème en m'inspirant des travaux de Shankar [115]. Puis j'expose deux séries d'expériences modèles qui valident ces résultats théoriques. Enfin, nous exploitons les conclusions de ce modèle pour concevoir trois applications pratiques utilisant les propriétés des champs électriques en microfluidique digitale : une mesure de tension interfaciale liquide/liquide, un procédé d'aiguillage et une formation maîtrisée de gouttes.

Chapitre 4

Comportement d'une goutte sous champ homogène : étude théorique

L'application d'un champ électrique sur un milieu matériel entraîne différentes perturbations dans ce milieu. Il polarise la matière, et ce d'autant plus que la permittivité diélectrique du matériau est élevée. Le champ induit alors une force sur les matériaux polarisables proportionnelle au gradient du champ au carré. On trouve plusieurs exemples d'applications de ces forces diélectrophorétiques [101] en microfluidique, et notamment le piégeage de particules diélectriques en suspension [63], de cellules [63, 60] et de molécules d'ADN [9].

Dans le cas d'un milieu conducteur, les charges libres du matériau sont déplacées par l'action du champ qui exerce sur elles des forces de type coulombiennes. Dans les liquides, ce mouvement des porteurs de charges se traduit en volume différemment selon la nature du milieu qui contient le liquide conducteur. Par exemple, une goutte de liquide conducteur dans un liquide isolant sur un substrat solide mis sous champ présentera des phénomènes d'électromouillage [91].

Dans ce qui suit, nous allons soumettre des liquides à des champs électriques oscillants. Nous supposons ces milieux parfaitement diélectriques. Ce critère correspond à la limite hautes fréquences d'un milieu quelconque ([66, 68, 69, 15]) : si la fréquence du champ électrique imposé est supérieure à la fréquence diélectrique $f_{diel} \simeq \sigma/2\pi\varepsilon$, le liquide se comporte comme un diélectrique pur. Le tableau 4.1 donne les valeurs des fréquences diélectriques pour les liquides que nous allons être amenés à utiliser.

Nous étudions ici l'effet d'un champ électrique homogène sur un milieu purement diélectrique composé de deux phases de permittivités diélectriques différentes : l'une de ces phases forme la goutte, et l'autre la phase continue du système. Dans le cas où la goutte a une permittivité diélectrique infinie, et pour une géométrie de fort rapport d'aspect, nous présentons une formulation analytique approchée qui permet de calculer la forme d'équilibre ainsi que le saut de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte sous champ.

matériau	σ (S/m)	ε	f_{diel}
Eau ultra-pure	5.10^{-5}	80	1000 Hz
Fluorescéine à $10^{-4} mol/L$	$\approx 10^{-2}$	80	2 MHz
Hexadécane pur	$> 10^{-12}$	2	0.01 Hz
Hexadécane+Span80 à 0,5% en masse	8.10^{-9}	2	70 Hz

TAB. 4.1: Fréquences diélectriques de quelques matériaux. Les mesures de conductivités pour les phases organiques sont extraites de la référence [38]. Celle de l'eau désionisée vient de la notice du purificateur d'eau. Celle de la solution de fluorescéine est estimée à partir de la conductivité des ions sodium Na^+ .

4.1 Action d'un champ électrique sur un milieu parfaitement diélectrique

4.1.1 Vision énergétique

Afin de déterminer le comportement d'un système sous champ, on cherche à écrire le potentiel thermodynamique d'un matériau diélectrique plongé dans un champ électrique. À potentiel imposé, l'action du champ électrique ajoute à l'expression de l'énergie libre le terme diélectrique suivant¹[76] :

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \cdot d\Omega$$

où \mathbf{D} et \mathbf{E} sont les vecteurs déplacement électrique et champ électrique locaux.

Pour des milieux linéaires et isotropes, $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$, où ε est la permittivité diélectrique du milieu. On peut écrire :

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} \varepsilon E^2 \cdot d\Omega \quad (4.1)$$

Si on travaille à potentiel imposé, l'évolution naturelle d'un système fluide multiphasique tend à placer les milieux les plus polarisables (de haute permittivité diélectrique) dans les zones de champ électrique élevé.

4.1.2 Approche électro-mécanique

On cherche à déterminer l'action mécanique d'un champ sur un milieu. La méthode la plus générale pour déterminer le tenseur des contraintes électromécaniques, dit tenseur de Maxwell, est décrite par Landau et Lifshitz [76]. Nous décrivons rapidement les étapes du raisonnement :

¹Lorsqu'on écrit le potentiel thermodynamique d'un système faisant intervenir des phénomènes électriques, le signe devant la contribution électrique de l'énergie libre dépend des conditions aux limites. Ici, nous imposons le potentiel aux bornes des électrodes, ce qui impose le signe « - ». Pour un travail à charge imposée, la contribution électrique au potentiel thermodynamique est précédée d'un signe « + ».

on place un fluide diélectrique entre deux plaques conductrices maintenues à potentiel constant. Les plaques sont alors soumises à un déplacement virtuel isotherme, qui entraîne une déformation homogène du diélectrique. Le travail réalisé sur les plaques est égal à la variation de l'énergie libre du diélectrique. On en déduit l'expression du tenseur des contraintes mécaniques qui, dans le cas d'un milieu linéaire et homogène, prend la forme symétrique suivante :

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \sum_k E_k^2 \delta_{ij} + \varepsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \sum_k E_k^2 \right) \quad (4.2)$$

P est le terme de pression lorsque le champ électrique est nul. Le deuxième terme correspond au phénomène d'électrostriction et peut être négligé dans le cas de fluides incompressibles [109, 148]. En ne prenant en compte que les effets d'origine électrique et en négligeant l'électrostriction, nous obtenons la formulation du tenseur de Maxwell suivante :

$$\mathbf{T}^{(e)} = \varepsilon \left(\mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{2} E^2 \mathbf{I} \right) \quad (4.3)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité. Chacun des éléments de ce tenseur s'écrit :

$$T_{ij}^{(e)} = \varepsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \sum_k E_k^2 \right)$$

avec i et j des coordonnées cartésiennes de l'espace. Si on considère une brique de fluide, $T_{ij}^{(e)}$ est la contrainte appliquée sur la face normale à la direction i suivant la direction j . Prenons par exemple un champ électrique dirigé selon la première coordonnée x : $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$.

$$\begin{aligned} T_{xx}^{(e)} &= \frac{\varepsilon E^2}{2} \\ T_{yy}^{(e)} &= T_{zz}^{(e)} = -T_{xx}^{(e)} \\ T_{i,j \neq i}^{(e)} &= 0 \end{aligned}$$

La force qu'exerce le champ électrique sur un élément de fluide s'écrit comme l'intégrale sur la surface délimitant ce volume du flux du tenseur de Maxwell, ou bien, conséquence de la conservation des moments, comme l'intégrale sur le volume de la divergence de ce tenseur :

$$\begin{aligned} F^{(e)} &= \oint_S \mathbf{T}^{(e)} \cdot d\vec{S} \\ &= \int_{\Omega} \operatorname{div} \mathbf{T} \cdot d\Omega \end{aligned} \quad (4.4)$$

Cela nous permet de définir une force volumique électromécanique :

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_V^{(e)} &= \operatorname{div} \mathbf{T} \\ f_{vi}^{(e)} &= \frac{\partial T_{ij}^{(e)}}{\partial j} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dans le cas d'un milieu neutre, il apparaît que cette force est nulle partout sauf à l'interface entre les deux milieux, région que nous allons à présent étudier en détail.

4.2 Action d'un champ électrique à l'interface entre deux fluides diélectriques

4.2.1 Discontinuité des contraintes électriques à l'interface

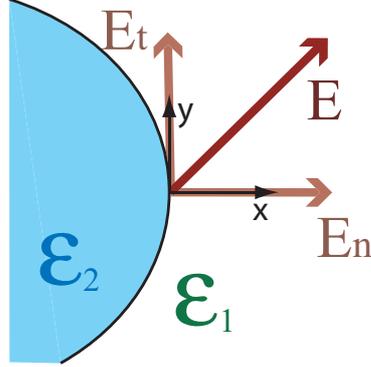


FIG. 4.1: Interface soumise à un champ électrique.

Étudions l'action d'un champ électrique à la frontière entre deux fluides diélectriques représentée sur la figure 4.1. On suppose que les phases 1 et 2 ont des permittivités diélectriques ε_1 et ε_2 . L'interface est orientée de 2 vers 1. Notons x la direction de la normale à l'interface et xy le plan qui porte le champ incident : $\mathbf{E} = E_n \mathbf{e}_x + E_t \mathbf{e}_y$. Pour le milieu 1, les termes diagonaux du tenseur de Maxwell s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} T_{xx}^{(e)} &= \frac{\varepsilon_1}{2} (E_n^2 - E_t^2) \\ T_{yy}^{(e)} &= \frac{\varepsilon_1}{2} (E_t^2 - E_n^2) \\ T_{zz}^{(e)} &= -\frac{\varepsilon_1}{2} (E_t^2 + E_n^2) \end{aligned} \quad (4.6)$$

et les termes non-diagonaux :

$$\begin{aligned} T_{xy}^{(e)} &= T_{yx}^{(e)} = \varepsilon_1 E_n E_t \\ T_{iz}^{(e)} &= T_{zi}^{(e)} = 0 \end{aligned} \quad (4.7)$$

À la traversée de l'interface, la discontinuité des propriétés diélectriques implique une discontinuité dans le tenseur des contraintes électriques. On note cette discontinuité :

$$\left\| \mathbf{T}^{(e)} \right\| = \mathbf{T}^{(e)}_1 - \mathbf{T}^{(e)}_2 \quad (4.8)$$

À la traversée de l'interface, le déplacement électrique normal et le champ électrique tangentiel sont conservés :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{n1} &= \mathbf{D}_{n2} \\ \mathbf{E}_{t1} &= \mathbf{E}_{t2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

L'indice « n » (respectivement « t ») indique la projection sur la normale (resp. sur le plan tangent) à l'interface. Dans le cas de milieux linéaires, homogènes et isotropes, ces relations de passage à l'interface s'écrivent :

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 \mathbf{E}_{n1} &= \varepsilon_2 \mathbf{E}_{n2} \\ \mathbf{E}_{t1} &= \mathbf{E}_{t2}\end{aligned}\tag{4.10}$$

Les termes diagonaux de la discontinuité des contraintes électriques prennent alors la forme suivante :

$$\begin{aligned}\|T_{xx}^{(e)}\| &= T_{xx1}^{(e)} - T_{xx2}^{(e)} \\ &= \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \left(E_{n1}^2 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} E_{t1}^2 \right) \\ \|T_{yy}^{(e)}\| &= -\|T_{xx}^{(e)}\| \\ \|T_{zz}^{(e)}\| &= \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \left(E_{t1}^2 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} E_{n1}^2 \right)\end{aligned}\tag{4.11}$$

et les termes non-diagonaux s'annulent.

4.2.2 Équilibre mécanique d'une goutte sous champ : conditions aux interfaces

On considère une goutte du milieu 2 immergée dans le milieu 1. L'équilibre mécanique est atteint lorsque la tension de surface compense la discontinuité des contraintes mécaniques (d'origine hydrodynamique et électrique). Si la goutte est à l'arrêt, la condition d'équilibre s'écrit :

$$\begin{aligned}\gamma \mathcal{C} &= \|\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}^{(e)} - P\| \\ &= \|T_{xx}^{(e)} - P\|\end{aligned}\tag{4.12}$$

avec

- $\|\cdot\|$ signifiant « extérieur – intérieur » à la goutte
- \mathcal{C} la courbure (comptée positive pour une goutte convexe)
- P la pression hydrostatique

4.2.3 Cas d'une goutte infiniment diélectrique

Prenons le cas où la goutte est infiniment diélectrique : $\varepsilon_2 \rightarrow \infty$. Le champ électrique qui y règne est alors nul : $E_2/E_1 \simeq \varepsilon_1/\varepsilon_2$. L'interface est donc une équipotentielle et le champ électrique lui est normal : $E_t/E_n \simeq \varepsilon_1/\varepsilon_2$.²

²La démonstration de ces résultats est rappelée dans l'annexe C

La discontinuité des contraintes électriques à l'interface s'écrit :

$$\begin{aligned}\left\|T^{(e)}\right\|_{xx} &= \frac{\varepsilon_1}{2} E_1^2 \\ \left\|T^{(e)}\right\|_{yy} &= -\left\|T^{(e)}\right\|_{xx} \\ \left\|T^{(e)}\right\|_{zz} &= -\left\|T^{(e)}\right\|_{xx}\end{aligned}\tag{4.13}$$

et l'équation traduisant l'équilibre mécanique d'une goutte de 2 dans 1 :

$$\gamma\mathcal{C} = P_2 - P_1 + \frac{\varepsilon_1}{2} E_1^2\tag{4.14}$$

4.3 Effet du champ électrique sur une goutte en géométrie Hele-Shaw

Nous allons voir dans ce paragraphe les conditions nécessaires pour traiter le problème du comportement d'une goutte sous champ en géométrie Hele-Shaw comme un problème bidimensionnel.

4.3.1 Présentation générale du problème

Une cellule de Hele-Shaw est un canal de rapport d'aspect grand devant l'unité, c'est à dire dont la largeur est très grande devant la profondeur : $l \gg h$. Dans cette géométrie, on montre notamment qu'un écoulement monophasique peut être considéré comme dérivant d'un potentiel³ si on moyenne les grandeurs (telles que le champ de vitesse) dans la profondeur [55]. Pour les écoulements diphasiques, on se ramène de façon similaire à un problème bidimensionnel en moyennant les grandeurs sur la profondeur [110]. En invoquant la séparation d'échelle, on montre que la courbure dans la profondeur est constante et vaut $\mathcal{C}_p = 2/h$, alors qu'elle varie dans le plan horizontal.

On soumet maintenant une goutte en géométrie Hele-Shaw à un champ électrique uniforme. Les matériaux sont neutres et non-conducteurs. La forme de l'équation qui régit l'écoulement et les simplifications dues à la géométrie du système restent valides. Le champ électrique modifie par contre les conditions aux interfaces, comme le montre l'équation 4.14.

4.3.2 Phénomènes électriques et bidimensionnalité

La discontinuité des propriétés diélectriques du milieu induit une distorsion des lignes de champ⁴. Compte tenu de la séparation d'échelle, on peut considérer que cette distorsion comprend deux composantes : l'une s'étend sur des échelles comparables à la largeur du canal,

³modélisé par un écoulement à deux dimensions non visqueux

⁴Une résolution analytique de ce problème est proposée dans l'annexe C pour le cas d'une sphère diélectrique.

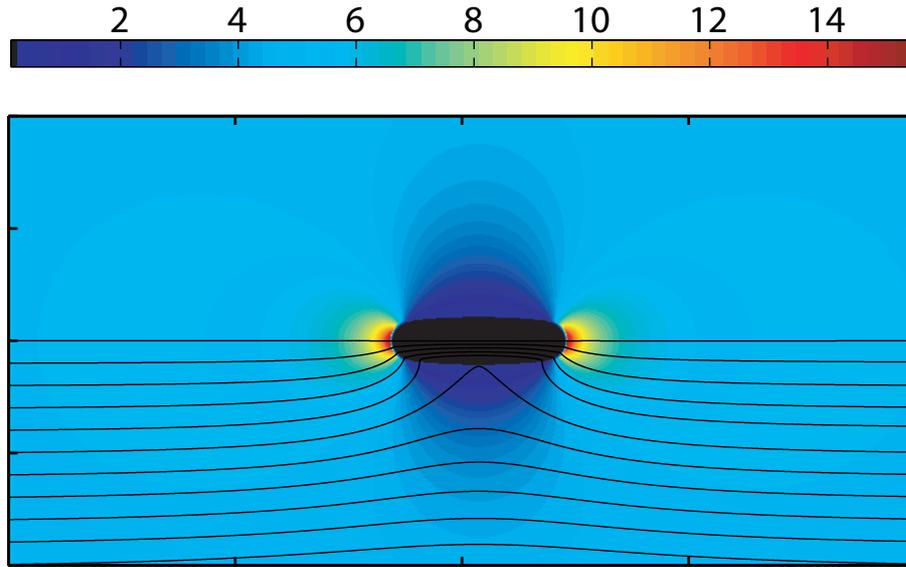


FIG. 4.2: Distorsion des lignes de champ à proximité d'une tranche A de permittivité diélectrique infinie. La norme du champ électrique est représentée en fausses couleurs et les lignes de champ sont tracées sur la partie inférieure de la figure.

l'autre sur des échelles comparables à la profondeur. Nous étudions ici le resserrement des lignes de champ dans la troisième dimension, c'est-à-dire dans la petite dimension de la cellule. Nous analysons notamment l'influence de ce phénomène sur la vision bidimensionnelle que l'on peut avoir du problème.

Par analogie avec le traitement hydrodynamique des cellules de Hele-Shaw, nous décomposons le problème en deux sous-problèmes :

- (L) un problème « local », où les échelles prises en compte sont de l'ordre de l'épaisseur entre les plaques : à ces échelles, on peut négliger la courbure du champ et de l'interface dans le plan horizontal.
- (G) un problème « global », où les échelles prises en compte sont de l'ordre de la largeur du canal : à ces échelles, on peut travailler avec des quantités moyennées suivant la hauteur du canal.

Ainsi, pour le problème (L), on étudie dans un espace à deux dimensions la perturbation du champ engendrée par une tranche A de permittivité diélectrique infinie semblable à celle représentée sur la figure 4.2⁵. On note \mathbf{E}_∞ le champ non-perturbé. À l'infini, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_\infty$. Près de l'interface, les lignes de champ se resserrent pour pénétrer dans A perpendiculairement à l'interface. Le champ électrique y est donc localement plus intense.

On note χ le facteur de proportionnalité entre le champ électrique non perturbé E_∞ et le champ à l'interface du ménisque. χ dépend de la géométrie du système, et notamment du rapport d'aspect de A et de la forme de son ménisque. Par exemple, on calcule dans l'annexe C

⁵Remarquons que le milieu étant infini, le champ E est porté par toute coupe dans la profondeur normale à l'interface

la moyenne du champ électrique sur le ménisque pour une tranche circulaire :

$$\chi = \frac{\langle E \rangle}{E_\infty} = \frac{4}{\pi} \quad (4.15)$$

Dans le cas de géométries arbitraires, pour lesquelles il n'existe pas de solution analytique quant à l'expression du champ, on en détermine numériquement les valeurs à l'interface et on les moyenne sur l'épaisseur du ménisque.

Ainsi, il est possible d'étudier le comportement d'une goutte de permittivité diélectrique infinie en géométrie Hele-Shaw en considérant qu'elle est bidimensionnelle. Il faut simplement remplacer E_∞ , le champ calculé pour un système purement bidimensionnel, par $E_0 = \chi E_\infty$, le champ perturbé dans la troisième dimension.

4.4 Étude analytique de la déformation d'une goutte bidimensionnelle sous champ électrique

Une goutte de permittivité diélectrique ε_2 dans un liquide de permittivité diélectrique ε_1 est soumise à un champ électrique homogène à l'infini. On cherche à exprimer la forme de la goutte, la surpression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, ainsi que la valeur du champ à l'interface. La physique du problème est décrite par l'équation d'équilibre mécanique 4.12, l'équation de Laplace appliquée au potentiel électrique $\Delta V = 0$, les relations de passages pour le champ électrique (voir équation 4.10) et les conditions aux limites (pression et champ électrique à l'infini).

Dans le cas général, ce problème n'a pas de solution analytique et doit être résolu numériquement [153, 88]. Il est également possible de faire des hypothèses simplificatrices et d'en vérifier la validité *a posteriori*. Par exemple, il est fréquent de considérer une goutte sphéroïdale dans un problème axisymétrique ([133, 116]) et de limiter tout le problème aux deux paramètres géométriques de l'ellipse. Cette hypothèse est acceptable aux champs faibles mais ne rend pas compte des distorsions importantes de la forme de la goutte aux champs élevés.

Nous cherchons pour notre part à rendre compte des conditions expérimentales usuelles en microfluidique digitale : les gouttes d'eau, de constante diélectrique bien supérieure à celle de la phase continue, sont fortement confinées dans des systèmes dont les petites dimensions peuvent impliquer des champs électriques élevés. Nous nous référons au travail publié par P.N. Shankar en 1992 [115]. Cet article analyse le problème d'une goutte bidimensionnelle immobile immergée dans un écoulement potentiel.

Après avoir exposé les similitudes entre le problème hydrodynamique résolu par Shankar et le problème électrique qui fait l'objet de notre étude, j'exposerai le principe de la résolution pour décrire enfin les solutions proposées.

4.4.1 Parallèle entre les problèmes hydrodynamique et électrique

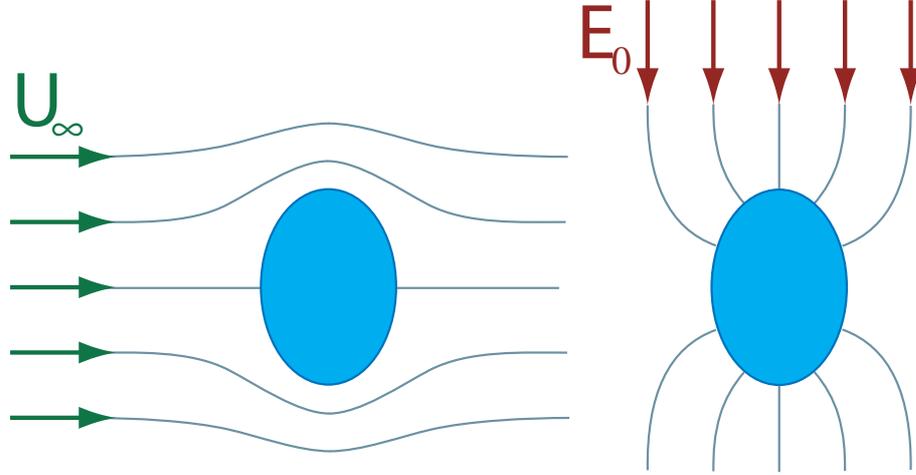


FIG. 4.3: Parallèle entre les problèmes hydrodynamique (à gauche) et électrique (à droite).

Goutte immobile soumise à un écoulement potentiel.

La partie gauche de la figure 4.3 schématise le problème hydrodynamique suivant. Une goutte immobile est soumise à un écoulement bidimensionnel et non-visqueux. On note $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ la vitesse locale du fluide externe. \mathbf{U} dérive d'un potentiel. À l'infini, le champ de vitesse est uniforme et vaut $\mathbf{U}_\infty = U_\infty \cdot \mathbf{e}_x$. À la surface de la goutte, la vitesse du fluide externe est notée $\hat{\mathbf{q}}$. Cette vitesse est tangente à l'interface.

$$\hat{q}_n = 0 \quad (4.16)$$

Le fluide exerce une surpression sur la goutte qui est fonction de la vitesse à l'infini. En appliquant l'équation de Bernouilli :

$$p = p_\infty + \frac{\rho U_\infty^2 - \hat{q}^2}{2} \quad (4.17)$$

avec p la pression à la surface externe de la goutte. La différence de pression entre l'intérieur de la goutte et l'infini vaut donc :

$$\Delta p = p_b - p_\infty = \frac{\rho(U_\infty^2 - \hat{q}^2)}{2} + \gamma \hat{\mathcal{C}} \quad (4.18)$$

où γ est la tension interfaciale et $\hat{\mathcal{C}}$ la courbure comptée comme positive pour une goutte convexe.

En introduisant une pression adimensionnée $\Gamma = 2\Delta p / \rho U_\infty^2 - 1$, en normalisant les vitesses par U_∞ et les longueurs par $2\gamma / \rho U_\infty^2$, on obtient l'équation sans dimension suivante :

$$\mathcal{C} = U^2 + \Gamma \quad (4.19)$$

Goutte de permittivité diélectrique infinie soumise à un champ électrique

La partie droite de la figure 4.3 schématise le problème bidimensionnel suivant. Une goutte immobile de permittivité diélectrique infinie est soumise à un champ électrique E . De par sa nature, E dérive d'un potentiel. À l'infini, le champ électrique est uniforme et vaut $\mathbf{E}_0 = E_0 \cdot \mathbf{e}_y$. À la surface externe de la goutte, le champ vaut \mathbf{E}_s . Dans le cas d'une goutte infiniment diélectrique, il est normal à l'interface :

$$E_{st} = 0 \quad (4.20)$$

Ce champ exerce une force par unité de surface de l'interface qui vaut (voir paragraphe 4.2.3)

$$T_{nn} = \frac{1}{2} \varepsilon E_s^2 \quad (4.21)$$

ε est la permittivité diélectrique du milieu continu. Cette force est dirigée de l'intérieur vers l'extérieur de la goutte. L'équilibre mécanique de la goutte se traduit donc par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta p &= p_b - p_e \\ &= -\frac{1}{2} \varepsilon E_s^2 + \gamma \hat{C} \end{aligned} \quad (4.22)$$

D'où

$$\frac{2\Delta p}{\varepsilon E_0^2} = -\frac{E_s^2}{E_0^2} + \frac{2\gamma \hat{C}}{\varepsilon E_0^2} \quad (4.23)$$

où γ est la tension interfaciale et \hat{C} la courbure comptée comme positive pour une goutte concave.

En introduisant la pression adimensionnée $\Gamma = 2\Delta p / \varepsilon E_0^2$, en normalisant les champs par E_0 et les longueurs par $l_{ec} = 2\gamma / \varepsilon E_0^2$, on obtient l'équation sans dimension suivante :

$$\mathcal{C} = E^2 + \Gamma \quad (4.24)$$

Les deux problèmes ont des équations maîtresses adimensionnées et des conditions aux limites similaires : ils auront donc le même type de solutions.

4.4.2 Principe de la résolution du problème hydrodynamique

Ce problème comporte trois inconnues :

- le saut de pression adimensionné Γ
- la vitesse à l'interface adimensionnée U
- la courbure adimensionnée \mathcal{C}

Γ est une constante du problème et n'est donc fonction que des grandeurs de contrôle : U_∞ , γ et R le rayon de la goutte non perturbée. Les deux autres varient selon la position sur l'interface : $U = U(\theta)$, $\mathcal{C} = \mathcal{C}(\theta)$ (avec θ la coordonnée angulaire en polaire).

Shankar exprime ces deux dernières en fonction de Γ . Pour cela, il utilise le principe des transformations conformes [55], et fait correspondre la forme de la goutte à un cercle, comme

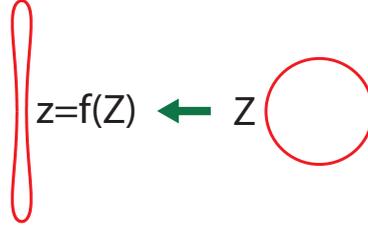


FIG. 4.4: Transformation conforme

illustré sur la figure 4.4. Dans le plan complexe Z , le potentiel complexe des vitesses d'un écoulement autour d'un obstacle circulaire de rayon R s'écrit :

$$w(Z) = Z + \frac{R^2}{Z} \quad (4.25)$$

Shankar propose une transformation conforme qui fait correspondre un cercle de rayon R avec la forme de la goutte du type :

$$z = f(Z) = Z + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R^{n+1} a_n}{Z^n} \quad (4.26)$$

Les deux équations 4.25 et 4.26 permettent d'exprimer U et \mathcal{C} en fonction de R et des coefficients a_n . En insérant ces expressions dans l'équation 4.19, on obtient un système d'équations non-linéaires de paramètre Γ vérifiées par R et a_n . La résolution de ce système permet de développer ces coefficients en puissance de Γ .

Il exprime ainsi la vitesse et l'équation de la forme de la goutte en série de Γ^{-1} pour un développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow \infty$ et en série de Γ pour un développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow 0$. Il résout le développement asymptotique en $+\infty$ à l'ordre 5. Pour celui en 0, le principe de la résolution et les coefficients sont donnés pour l'ordre 1 mais les résultats qu'il commente ont été menés jusqu'à l'ordre 6. J'ai donc résolu l'équation jusqu'à cet ordre ; les résultats sont donnés en annexe D.

4.4.3 Solutions

Shankar en déduit notamment une équation paramétrique de l'interface : $x(\theta)$ et $y(\theta)$. Il vérifie qu'elle est confondue avec les simulations numériques pour les valeurs de $\Gamma > 1,5$ (développement en $+\infty$) et $-0,45 < \Gamma < 1$ (développement en 0). Ces limites de validité définissent notre domaine d'étude.

À chaque Γ correspond une unique équation de l'interface. La figure 4.5 donne quelques exemples de formes de gouttes dans l'espace adimensionné :

- Pour $\Gamma \rightarrow \infty$, cette forme tend vers un cercle dont le rayon, en longueur adimensionnée, tend vers 0.
- A $\Gamma = 0$, la courbure s'annule à l'équateur de la goutte.

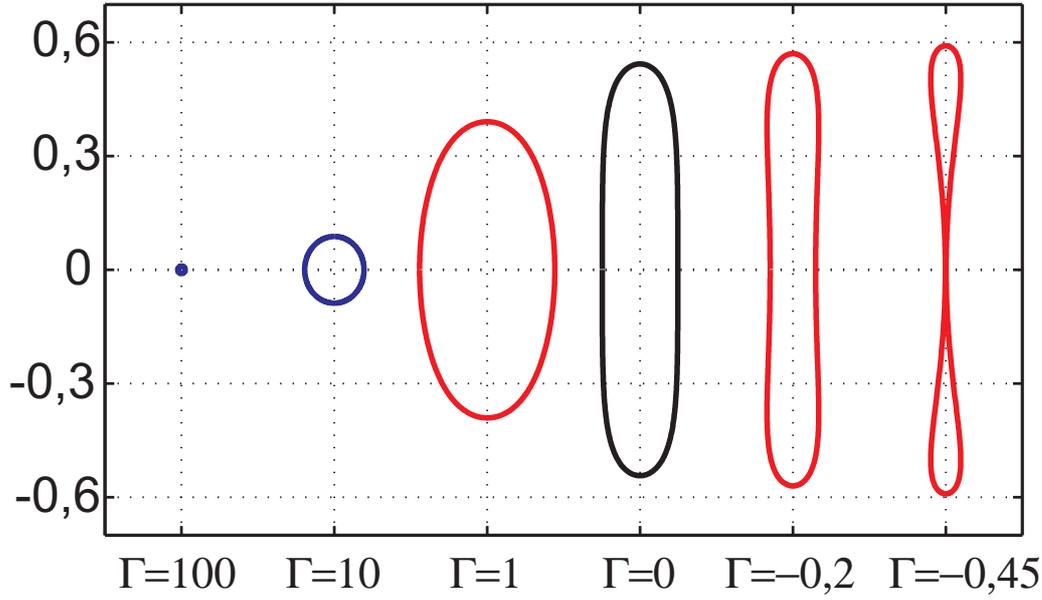


FIG. 4.5: Formes de la goutte pour différents Γ dans l'espace adimensionné. En bleu : formes calculées à partir du développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow \infty$; en rouge : formes calculées à partir du développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow 0$; en noir : solution exacte pour $\Gamma = 0$

- Pour $\Gamma < 0$, cette courbure devient négative.
- Pour $\Gamma \simeq -0,45$, la largeur de la goutte à l'équateur s'annule : la goutte devient instable et se sépare en deux.

On voit également que, dans notre intervalle d'étude, la demi-largeur de la goutte, notée y_m , est bijective avec Γ (voir figure 9 de la référence [115] et figure 4.6). La donnée de cette longueur est donc suffisante pour définir la forme de la goutte. De plus, si, dans l'espace physique, la largeur Y_m est fixée, y_m représente le nombre sans dimension construit à partir des paramètres de contrôles de l'expérience et qui dicte le comportement du système :

$$\begin{aligned} y_m &= \frac{Y_m}{l_{ec}} \\ &= \frac{\varepsilon Y_m E_0^2}{2\gamma} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un champ électrique homogène sur une goutte de permittivité diélectrique infinie plongée dans un milieu fluide parfaitement diélectrique. Nous avons notamment montré qu'en géométrie de fort rapport d'aspect, le problème pouvait être considéré comme bidimensionnel. Nous avons enfin analysé les similitudes entre ce problème et celui d'une goutte plongée dans un écoulement potentiel. Ce problème ayant été résolu de façon analytique par P.N. Shankar, les solutions proposées ont été présentées. Nous allons confronter dans les chapitres suivants cette théorie bidimensionnelle aux expériences microfluidiques de

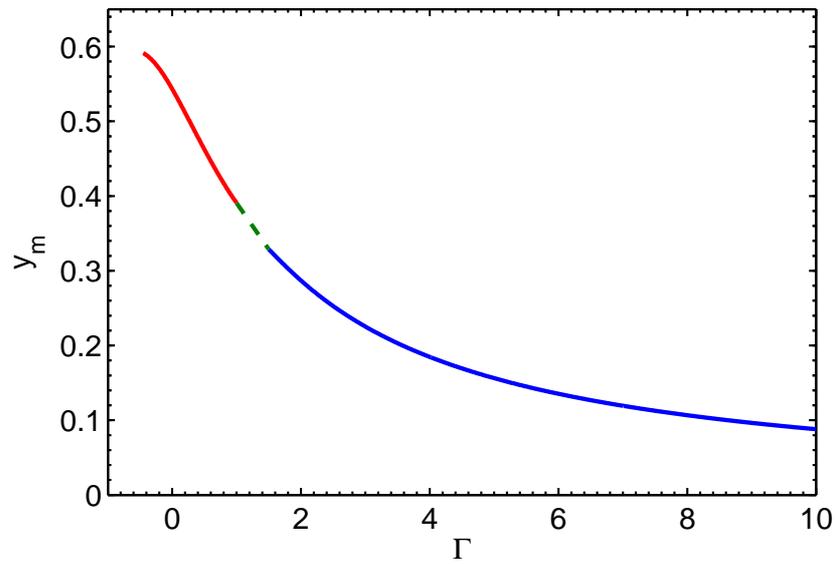


FIG. 4.6: Largeur de la goutte y_m en fonction de Γ . En bleu les largeurs calculées à partir du développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow \infty$. En rouge celles calculées à partir du développement asymptotique en $\Gamma \rightarrow 0$. En pointillés verts : interpolation linéaire entre les deux développements.

gouttes sous champ. Nous étudierons tout particulièrement deux paramètres remarquables : la forme des gouttes et la surpression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte.

Chapitre 5

Étude expérimentale de la forme d'une goutte sous champ homogène

J'ai présenté au chapitre précédent une analyse inspirée de la référence [115] : elle permet un traitement analytique de la forme d'une goutte infiniment diélectrique et bidimensionnelle soumise à un champ électrique. Dans le présent chapitre, je présente une série d'expériences qui confirme l'applicabilité de cette théorie en microfluidique digitale.

On s'intéresse à la déformation par un champ électrique homogène d'une goutte à l'arrêt, confinée dans un microcanal. Après avoir brièvement présenté le dispositif expérimental ainsi que sa caractérisation quantitative, je présenterai les profils de gouttes obtenus expérimentalement et je les comparerai avec les profils prédits par la théorie.

5.1 Système expérimental

La figure 5.1 représente un schéma du système microfluidique à électrodes. Ce système est composé de quatre couches, dont le schéma en coupe est présenté sur la figure 5.2 :

1. une lame de microscope en verre (1mm d'épaisseur)
2. une couche métallique qui forme les électrodes (10 nm de chrome et 200 nm d'or)
3. une fine couche de PDMS qui forme le dessous du canal ($7 \mu\text{m}$)
4. une couche de PDMS épaisse dans laquelle est moulé le canal (5-7mm)

Les processus de fabrication sont détaillés en annexe.

Les écoulements sont contrôlés en imposant la pression aux entrées et à la sortie par pression hydrostatique. La goutte d'eau dans l'huile est formée au niveau d'une jonction en T où sont mises en contact les deux phases : la phase aqueuse est composée uniquement d'eau ultra-pure et la phase organique est composée d'hexadécane pur ou additionné de SPAN80 à 0,5%. Elle coule

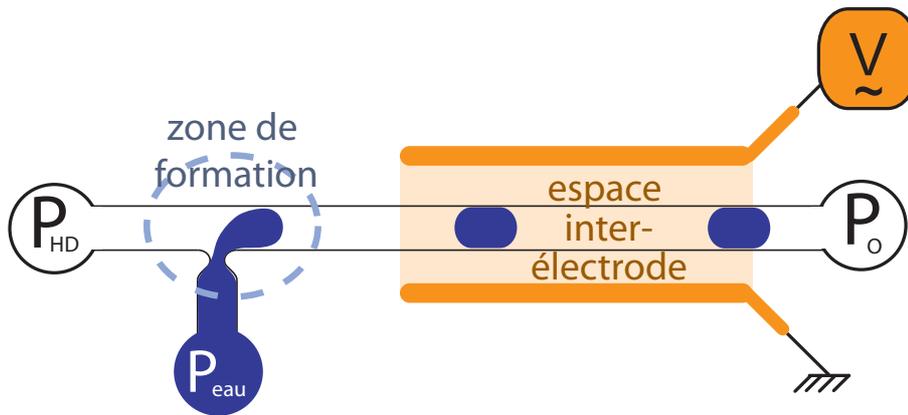


FIG. 5.1: Schéma du dispositif microfluidique.



FIG. 5.2: Schéma en coupe du système microfluidique.

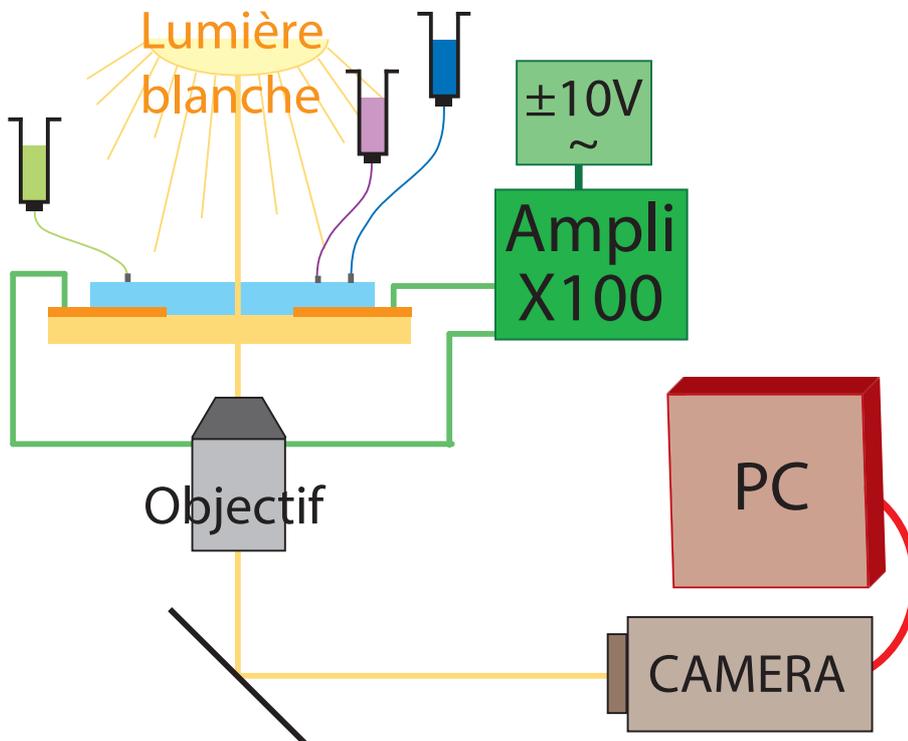


FIG. 5.3: Schéma du système expérimental.

ensuite jusqu'à l'espace interélectrode où on l'immobilise en équilibrant les pressions d'entrée et de sortie.

Elle est alors soumise à un champ électrique : on relie l'une des deux électrodes à la masse et l'autre à un potentiel alternatif variable. Ce potentiel est imposé par un amplificateur¹ X100 commandé par un générateur de fonction². Il peut prendre des valeurs allant de 0 à 1000V. Le signal est carré et a une fréquence de 1500 Hz. On confond par la suite le potentiel et sa valeur effective que l'on note V .

L'observation se fait par l'intermédiaire d'un microscope³ : l'échantillon est éclairé en transmission et la lumière est collectée par un objectif 20X ou 40X. Une caméra Pixelink permet de recueillir l'image des gouttes et de la transmettre vers un ordinateur PC. La figure 5.3 présente un schéma de l'ensemble du montage expérimental. La figure 5.4 montre des exemples d'images de gouttes pour différents potentiels appliqués.

5.1.1 Dimensionnement du système

Il faut à présent vérifier que les dimensions et les propriétés physiques du système sont compatibles avec la théorie énoncée dans le paragraphe 4.4. Rappelons-en ici les conditions d'application :

1. Les matériaux mis en jeu doivent être purement diélectriques, c'est à dire isolants.
2. La goutte doit avoir une permittivité diélectrique infinie.
3. Les fluides doivent être confinés en géométrie Hele-Shaw.
4. Le champ électrique doit être homogène.

Nous allons analyser la validité de ces points un à un.

1- Les deux phases en présence sont de l'eau ultra-pure et de l'hexadécane. La fréquence diélectrique de ces matériaux, présentée en introduction du chapitre 4, se situe à $f_{diel}^{eau} \approx 1000$ Hz et $f_{diel}^{HD} < 70$ Hz comme indiquée dans le tableau 4.1. Nous opèrerons à $f_{exp} = 1500$ Hz, ce qui place l'expérience dans la zone de comportements purement diélectriques.

2- La permittivité diélectrique de l'eau est $\varepsilon_{eau} = 80\varepsilon_0$, celle de l'hexadécane est 40 fois plus faible que celle de l'eau : $\varepsilon_{HD} = 2\varepsilon_0$. Dans ces conditions, si on reprend les résultats développés en annexe C, le champ intérieur est négligeable devant le champ extérieur sauf autour de l'équateur de la goutte. On peut négliger le champ tangent devant le champ normal dans la même limite de validité.

3- Le choix du PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) comme matériau de fabrication est motivé par ses propriétés de surface et la facilité de sa mise en oeuvre. Il présente l'inconvénient d'être relativement mou, et d'être gonflé par l'hexadécane. Ces deux propriétés impliquent notamment

¹BOP 1000M, KEPCO

²AM300, Rohde & Schwarz

³Leica DMIRB

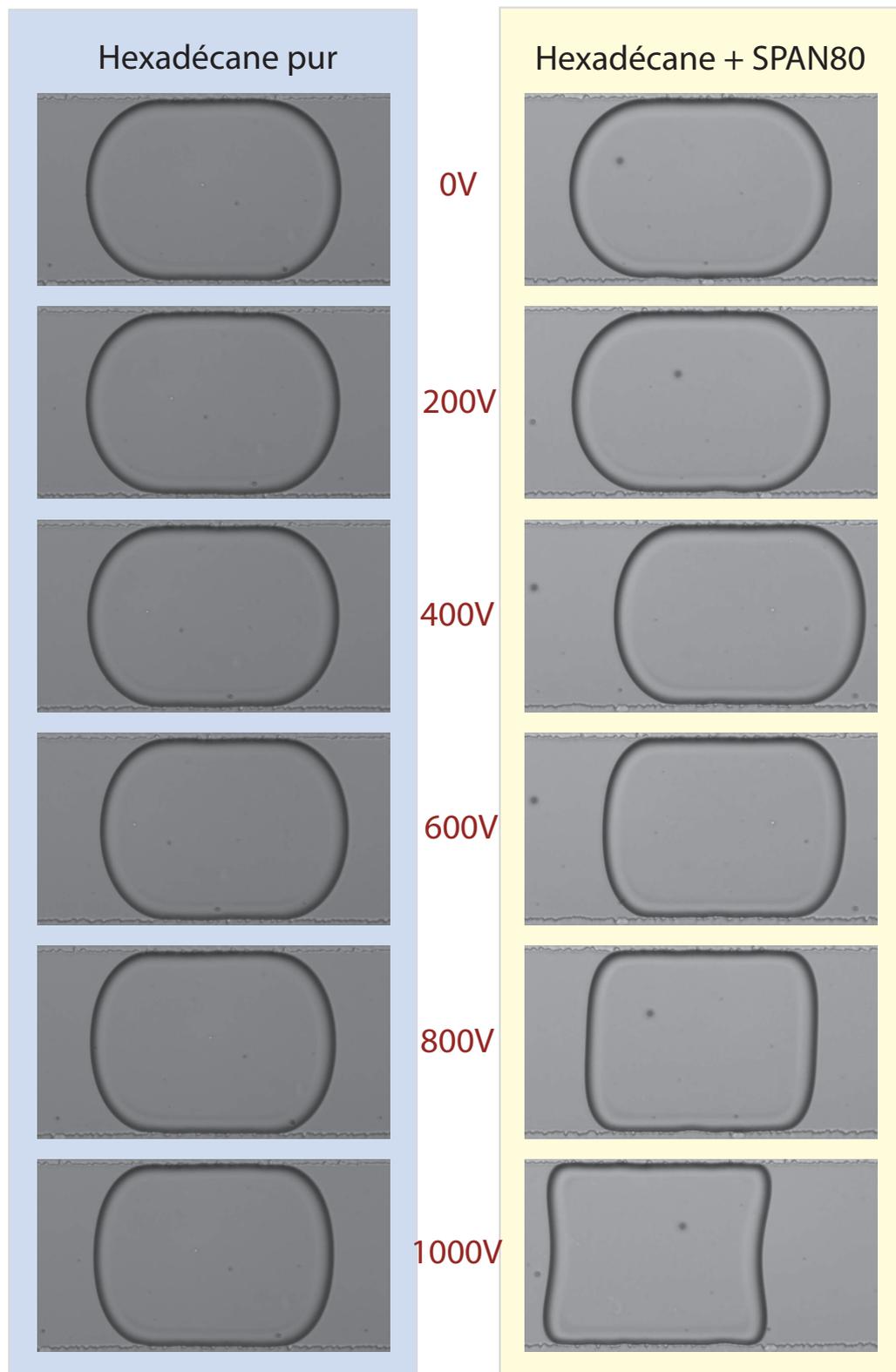


FIG. 5.4: Photographies de gouttes d'eau dans l'huile pour différentes différences de potentiel

qu'un canal beaucoup plus large que profond peut s'affaisser légèrement en son milieu. D'autre part, la formation de gouttes de fort rapport d'aspect est délicate : en effet, la goutte se détache de la colonne d'eau du fait de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Or, comme nous l'avons rappelé dans la partie I, cette instabilité n'intervient qu'en géométrie tridimensionnelle. Ces contraintes technologique et physique limitent le grand rapport d'aspect sous-jacent à l'hypothèse Hele-Shaw. Pour ces raisons, nous choisissons d'opérer avec un rapport d'aspect de 5. Les canaux mesurent $w=160\mu\text{m}$ de large et $h=34\mu\text{m}$ de profondeur.

4- Enfin, le champ électrique est imposé par un système d'électrodes évaporées sur la surface de la lame de verre qui sert de support au canal microfluidique. Nous disposons d'une source de tension alternative qui peut délivrer jusqu'à 1000 V avec une bande passante de 2500 Hz. Sachant que l'on veut pouvoir observer l'inversion de courbure, il faut pouvoir atteindre des pressions adimensionnées $\Gamma < 0$, c'est à dire des largeurs adimensionnées de goutte $y_m > 0,5$ (voir figure 4.6) :

$$y_m = \frac{Y_m}{l_{ec}} = \frac{Y_m \varepsilon_{HD} E^2}{2\gamma} > 0,5$$

Si on choisit $Y_m = w/2$ la demi-largeur du canal et $\gamma = 10 \text{ mN/m}$, il nous faut imposer un champ de $E = 2,6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Cela revient à espacer les électrodes d'environ $400\mu\text{m}$ pour une différence de potentiel de 1000V. Dans nos expériences, l'espace interélectrode est fixé à $d=500\mu\text{m}$. Une résolution numérique du champ électrique, comme celle représentée sur la figure 5.7, permet de vérifier que, dans cette configuration, le champ est homogène à 4,5% dans l'espace du canal.

5.2 Caractérisation numérique du champ électrique

Le champ engendré par le système d'électrodes au niveau du canal est proportionnel à la différence de potentiel imposée mais dépend de la géométrie du système. Nous définissons un facteur de proportionnalité entre le champ imposé dans un espace à deux dimensions et le champ qu'il faut effectivement prendre en compte :

$$E_0^{manip} = \chi \cdot \frac{V}{d} \quad (5.1)$$

Ce facteur a deux origines, toutes les deux issues d'effets tridimensionnels :

- l'effet de resserrement des lignes de champ à proximité de la tranche de haute permittivité diélectrique, discuté dans le paragraphe 4.3.
- le fait que les électrodes soient quasiment bidimensionnelles et portées par un plan différent de celui du canal microfluidique.

Nous allons examiner la contribution de chacun de ces phénomènes au facteur correctif total.

5.2.1 Resserrement des lignes de champ dans la troisième dimension

Comme expliqué au paragraphe 4.3, nous comparons le champ non-perturbé avec le champ moyen sur le ménisque de la tranche de diélectrique. Cet effet dépend uniquement du rapport

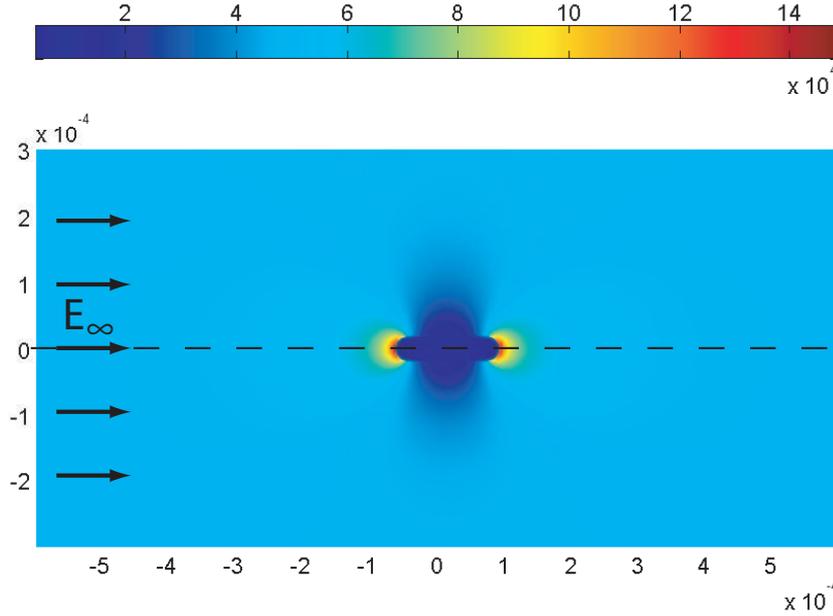


FIG. 5.5: Effet du resserrement des lignes de champ pour la géométrie de canal étudiée. La norme du champ électrique est présentée en fausse couleur (unité arbitraire) et les axes sont gradués en mètres.

d'aspect du canal, de la forme du ménisque et du contraste de permittivité diélectrique des matériaux. Nous calculons cette correction pour une tranche de fluide rapport d'aspect 5, à ménisque circulaire, de permittivité diélectrique $\varepsilon_{eau}=80\varepsilon_0$, plongée dans un milieu de permittivité diélectrique $\varepsilon_{PDMS}=2,65\varepsilon_0$. Le résultat du calcul du champ électrique sur ce système est présenté sur la figure 5.5.

On moyenne ensuite ce champ sur l'épaisseur du ménisque le long de l'axe parallèle au champ incident (voir figure 5.6) : cette analyse nous donne le facteur correctif pour cet effet dans la géométrie de canal étudiée :

$$\chi_{canal} = 2,47 \quad (5.2)$$

5.2.2 Effet de la géométrie du système

Pour quantifier cet effet, on détermine numériquement le champ au sein du canal dans la configuration d'électrodes étudiée et lorsque ce canal est vide⁴. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 5.7. Dans la configuration de notre système microfluidique, on évalue ainsi :

$$\chi_{electrode} = 0,51 \quad (5.3)$$

⁴sinon, nous risquons de compter deux fois l'effet de la tranche d'eau

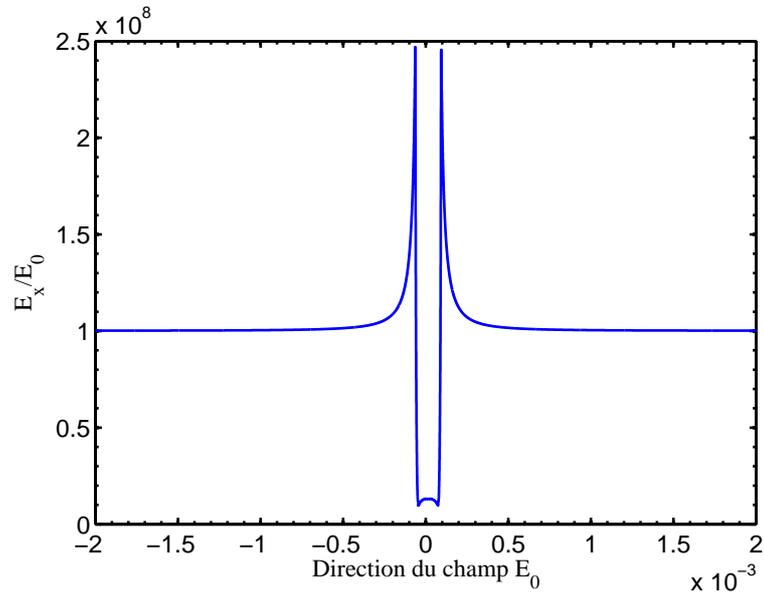


FIG. 5.6: Moyenne du champ sur l'épaisseur du ménisque pour une tranche d'eau plongée dans du PDMS. L'axe des abscisses est gradué en mètres.

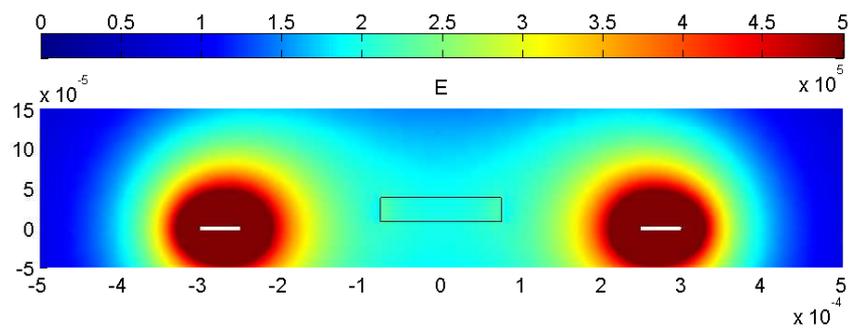


FIG. 5.7: Champ présent dans le canal lorsqu'il est vide d'eau pour une différence de potentiel de 200V. Les électrodes sont représentées en blanc, l'espace du canal est délimité par un trait noir. La norme du champ est présentée en fausse couleur. Toutes les unités sont celles du système international.

Ce calcul nous apprend en outre que le champ est bien homogène, à 4,5%, sur l'espace du canal.

5.2.3 Facteur correctif global

Le produit des facteurs correctifs partiels donne le facteur correctif global. Pour notre système, nous l'évaluons à

$$\chi_{tot} = \chi_{canal} \cdot \chi_{electrode} = 1,25 \quad (5.4)$$

Le champ électrique « à l'infini » de la théorie du paragraphe 4.4 doit alors être pris égal à

$$E_0 = \chi_{tot} \frac{V}{d} \quad (5.5)$$

avec $d = 500\mu\text{m}$.

Le calcul du paramètre χ_{tot} présenté ci-dessus donne un bon ordre de grandeur de la correction à apporter mais ne prétend pas à être exact. Pour plus de précision, il nous faudrait l'étalonner pour chaque système. Par la suite, χ_{tot} est assimilé à un paramètre libre du système dont la valeur doit rester proche de 1,3.

5.3 Comparaison entre les prévisions théoriques et les profils expérimentaux

Dans ce qui suit, nous allons comparer les formes mesurées et celles prédites par l'analyse de Shankar. Pour ce faire, on calcule la longueur électrocapillaire à partir des paramètres de contrôle. On en déduit, à travers la détermination de Γ , une équation paramétrique de l'interface dans l'espace sans dimension. On compare ensuite cette forme, redimensionnée, à celle des photographies de gouttes sous champ.

En résumé :

$$\begin{aligned} \{E_0, \gamma\} &\rightarrow l_{ec} = \frac{2\gamma}{\varepsilon E_0^2} & (5.6) \\ &\rightarrow \Gamma \\ &\rightarrow \{x(\theta), y(\theta)\} \\ &\rightarrow \{X(\theta) = x(\theta).l_{ec}, Y(\theta) = y(\theta).l_{ec}\} \end{aligned}$$

La largeur de la goutte est imposée par les parois latérales du canal. Comme nous l'avons fait remarquer au paragraphe 4.4.3, la longueur électrocapillaire l_{ec} est alors bijective avec la largeur dans l'espace adimensionné y_m . y_m peut alors se concevoir comme le nombre électrocapillaire de l'expérience : c'est un nombre sans dimension, construit à partir des paramètres de contrôle de l'expérience, et qui détermine entièrement le comportement du système.

5.3.1 Système {eau-hexadécane pur}

On analyse d'abord la forme sous champ de goutte d'eau désionisée dans de l'hexadécane pur. La tension interfaciale entre ces deux liquides a été mesurée au préalable à $\gamma=25\text{mN/m}$ grâce à la méthode de la goutte pendante et à $\gamma=29\text{mN/m}$ grâce à la méthode de l'anneau.

En prenant comme facteur $\chi=1,1$ et comme tension interfaciale $\gamma=27\text{ mN/m}$, nous pouvons estimer la longueur électrocapillaire l_{ec} de l'expérience pour différentes valeurs de potentiel V :

$$l_{ec} = \frac{2\gamma}{\varepsilon E^2} = \frac{2\gamma d^2}{\varepsilon \chi^2 V^2} \quad (5.7)$$

À partir de l_{ec} , on évalue Γ en fonction du potentiel imposé. Ces deux courbes sont portées sur la figure 5.8. On peut alors comparer les formes obtenues par les prévisions théoriques avec les profils de gouttes expérimentaux. La figure 5.9 présente la superposition de photographies de gouttes et de profils théoriques.

5.3.2 Système {eau-hexadécane + SPAN80}

On réalise la même analyse pour des gouttes d'eau dans une solution de SPAN80 à 0,5% en masse dans de l'hexadécane. La tension interfaciale entre ces deux liquides a été mesurée au préalable à $\gamma=3,6\text{ mN/m}$ grâce à la méthode de l'anneau. La référence [7] donne une mesure de 5 mN/m , pour une concentration en surfactant à 3% en masse et avec la même méthode.

La figure 5.10 présente les valeurs calculées pour la longueur électrocapillaire et la pression adimensionnée Γ en prenant comme valeur de tension interfaciale $\gamma=4,3\text{mN/m}$ et le même facteur de correction que dans l'étude précédente ($\chi=1,1$). La figure 5.11 superpose les profils de gouttes expérimentaux et des profils calculés à partir du Γ théorique.

5.4 Discussion

La comparaison des profils expérimentaux et théoriques présentée sur les figures 5.9 et 5.11 montre que la théorie utilisée permet de décrire les changements de forme de la goutte lorsqu'elle est soumise à un champ électrique. Au fur et à mesure qu'on augmente le potentiel imposé, les interfaces se raidissent et semblent s'aligner avec le champ. Lorsqu'on impose un champ électrique critique, que nous avons réussi à atteindre pour le système {eau-hexadécane + SPAN80}, la courbure à l'équateur de la goutte s'annule ; au-delà, elle s'inverse et induit des gouttes concaves en forme d'osselets : ce phénomène est bien visible sur la figure 5.11, pour la photo correspondant à une différence de potentiel de $V=900\text{V}$.

La comparaison des figures 5.9 et 5.11 indique que la théorie prend correctement en compte l'effet de la tension de surface sur les formes : plus celle-ci est élevée, plus elle va résister aux

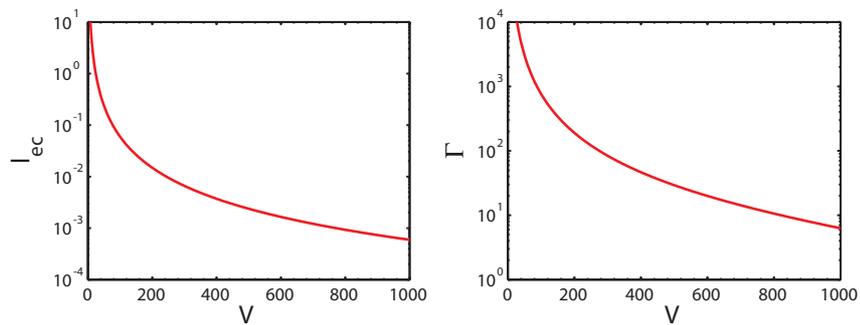


FIG. 5.8: Longueur électrocapillaire l_{ec} et Γ en fonction du potentiel imposé V pour le système {eau-hexadécane pur}

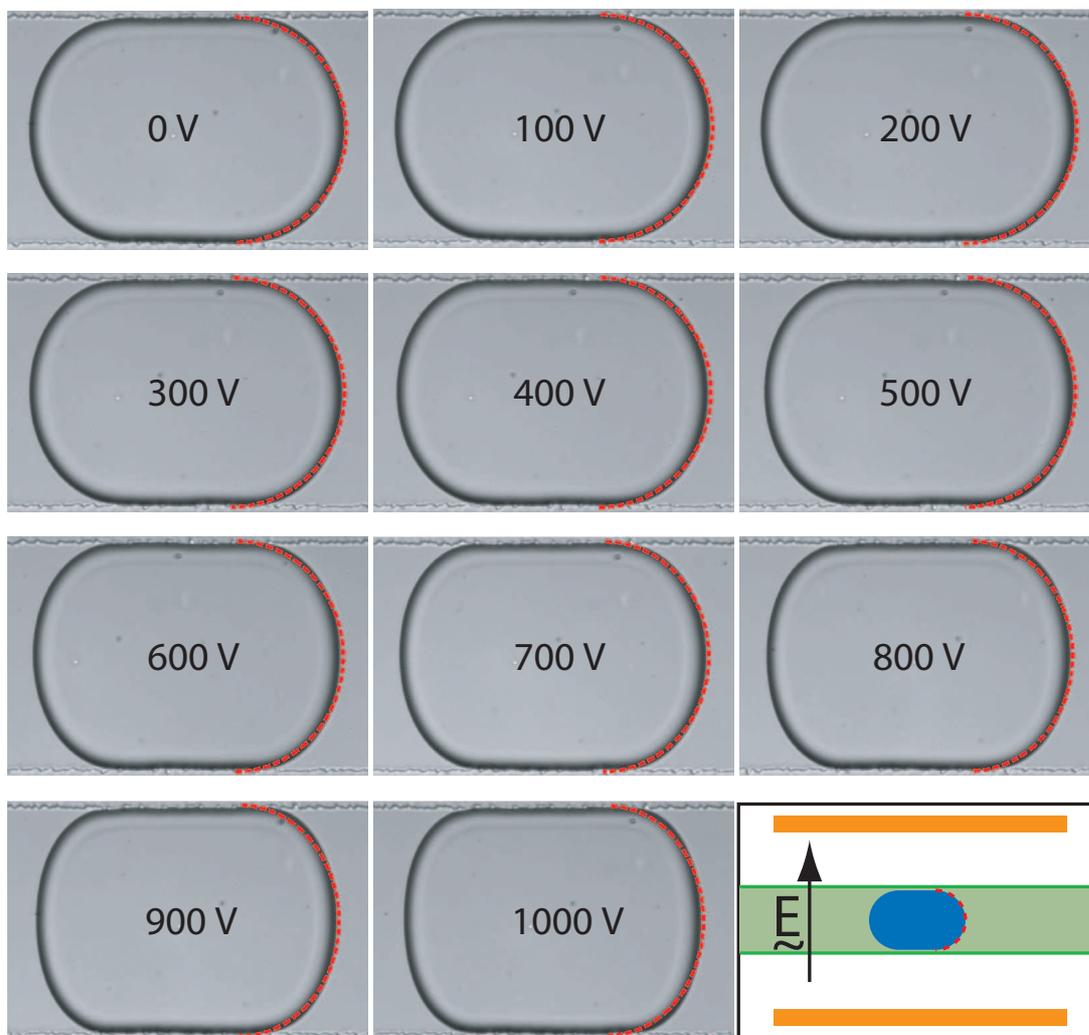


FIG. 5.9: Système {eau-hexadécane pur} : profils de gouttes expérimentaux et théoriques pour différentes valeurs de potentiel imposé V .

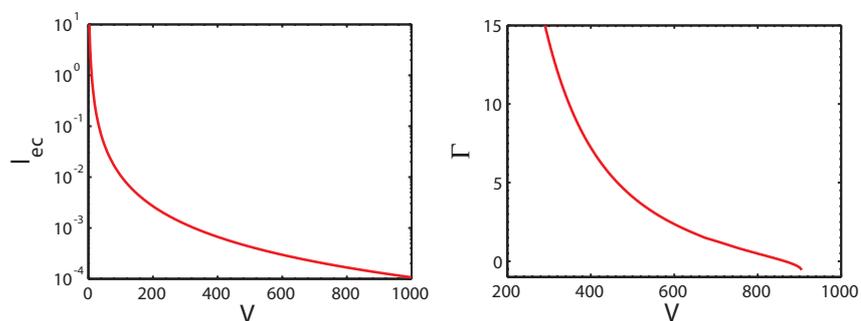


FIG. 5.10: Longueur électrocapillaire l_{ec} et Γ en fonction du potentiel imposé V pour le système {eau-hexadécane+Span80}

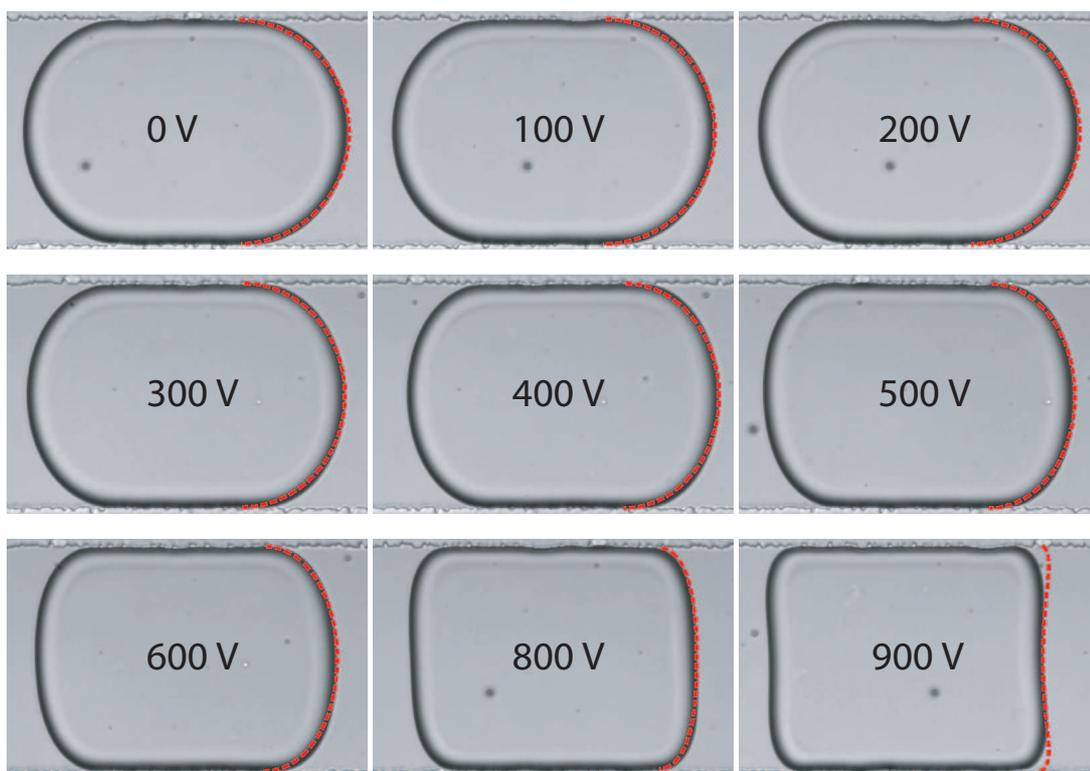


FIG. 5.11: Système {eau-hexadécane + SPAN80} : profils de gouttes expérimentaux et théoriques pour différentes valeurs de potentiel imposé V . Les Γ correspondants aux différences de potentiel $V=600, 900$ et $1000V$ sortent du domaine de validité de l'étude asymptotique.

effets du champ électrique. Ainsi, à potentiel donné, le système avec surfactant est beaucoup plus déformé que le système sans surfactant.

On remarque pourtant que les profils expérimentaux et théoriques ne se superposent pas exactement, et ce même à potentiel imposé nul : sans champ, le profil du nez d'une goutte au repos n'est pas un demi-cercle. Ceci indique que, malgré nos précautions, le centre du canal s'est légèrement affaissé. De ce fait, la forme d'équilibre à champ nul ne peut pas être celle prévue par la théorie, et cet effet se répercute évidemment sur les formes d'équilibres à champ fini. Notons que dans le paragraphe 7.1, nous prenons en compte ce phénomène de façon semi-empirique pour essayer de rendre cette étude quantitative.

Chapitre 6

Variation de vitesse des gouttes en présence d'un champ inhomogène

Nous étudions à présent l'influence d'un champ inhomogène sur la vitesse des gouttes lorsque les écoulements sont contrôlés par la pression. Pour réaliser cette étude, nous utilisons le montage expérimental du chapitre précédent et nous analysons la vitesse d'une goutte dans un canal droit lorsqu'elle rentre et sort de l'espace interélectrode (voir figure 5.1).

Un raisonnement énergétique rapide prédit que les gouttes d'eau, fortement polarisables, sont attirées dans les zones de champ électrique élevé. On comprend alors qu'elles soient accélérées en entrant dans la zone de fort champ électrique. Leur vitesse n'est pas modifiée lorsqu'elles coulent dans l'espace interélectrode, où règne un champ homogène. Elles sont enfin décélérées lorsqu'elles sortent de cet espace.

L'analyse peut être également réalisée en terme de pression. Sous champ inhomogène, les interfaces avant et arrière de la goutte ne sont pas soumises à la même discontinuité de contrainte. Pour un écoulement contrôlé en pression, la vitesse est alors modifiée du fait de l'inhomogénéité de ce champ. On introduit ainsi une « vitesse diélectrique », fonction de la répartition spatiale du champ et des paramètres physiques du système.

Dans ce paragraphe, après l'avoir définie, nous déduisons cette vitesse diélectrique des lois de l'hydrodynamique à bas nombres de Reynolds et de la théorie dérivée de l'analyse de Shankar (voir référence [115] et paragraphe 4.4). Nous comparerons ensuite nos prédictions aux mesures expérimentales de variation de vitesse le long du canal.

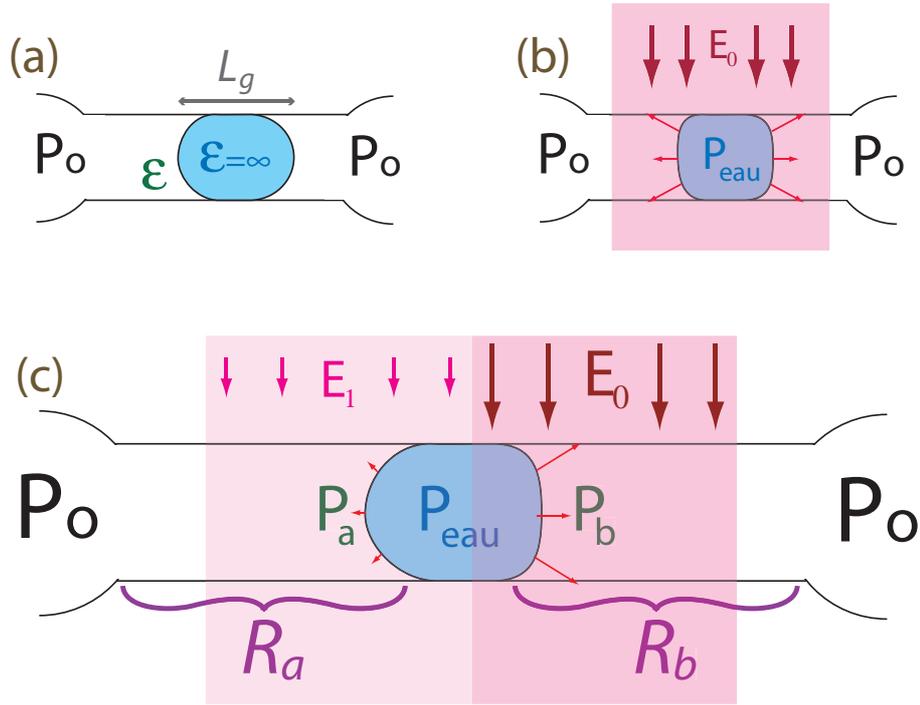


FIG. 6.1: Vitesse diélectrique : schéma de principe

6.1 Analyse théorique

6.1.1 Expression des variations de vitesse induites par l'inhomogénéité du champ électrique

Regardons tout d'abord comment une goutte d'eau placée dans un champ électrique inhomogène peut induire un écoulement.

Le schéma 6.1 explique l'origine de la vitesse diélectrique par un raisonnement sur les pressions. La figure 6.1-(a) représente une goutte de permittivité diélectrique infinie à l'arrêt dans un canal, immergée dans un liquide de permittivité diélectrique ϵ . On suppose qu'elle occupe toute la largeur du canal (sa longueur L_g est supérieure à la largeur du canal w). Si on place cette goutte dans un champ électrique homogène (6.1-(b)), l'interface de la goutte est soumise à des contraintes supplémentaires, que l'on peut exprimer grâce au tenseur de Maxwell. Mais, du fait de la symétrie du problème, la goutte reste à l'arrêt. On se retrouve alors exactement dans la configuration étudiée dans le chapitre 5 : la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, fonction du champ électrique imposé, peut être exprimée en utilisant le formalisme de Shankar [115] :

$$\Delta P(E_0) = P_{eau} - P_0 = \Gamma(E_0) \frac{\epsilon E_0^2}{2} \quad (6.1)$$

Si maintenant, on place la goutte dans un champ inhomogène (6.1-(c)), les contraintes des deux côtés de la goutte ne se compensent pas et l'ensemble de la goutte est soumis à une force qui la

déplace vers la zone de champ électrique élevé.

Pour exprimer la vitesse résultant de cette action, on considère que la distance caractéristique de variation du champ est petite devant la longueur de la goutte L_g mais grande devant la demi-largeur du canal $w/2$, qui représente l'extension du ménisque. On peut alors concevoir chacune des faces de la goutte (avant et arrière) comme faisant partie d'une goutte plongée dans un champ homogène. Cela revient à imposer à l'infini un champ qui prend deux valeurs $E_1 < E_0$, semblable à celui représenté sur la figure (6.1-(c)). Nous nous ramenons donc pour chaque demi-goutte à l'étude définie précédemment. De plus, nous supposons le nombre capillaire très petit devant l'unité. La perte de charge dans la goutte est alors négligeable devant le saut de pression aux interfaces : cela nous permet de considérer que la goutte n'est pas déformée par l'écoulement et que sa pression interne est uniforme.

Nous cherchons à exprimer la vitesse de la goutte en fonction des paramètres de contrôle de l'expérience que sont les champs électriques imposés E_0 et E_1 , les propriétés physiques des fluides et les dimensions du système microfluidique. Avant l'application d'un champ électrique, la goutte est à l'arrêt : la pression dans la phase continue est uniforme et vaut P_0 . Lorsqu'on applique un champ différent entre la gauche et la droite de la goutte, la discontinuité de pression, qui est dépendante du champ, n'est pas la même des deux côtés. En reprenant les notations de la figure 6.1-(c), on peut mettre en équation la modification du champ de pression :

$$\begin{aligned} P_{eau} &= P_a + \Delta P(E_1) \\ &= P_b + \Delta P(E_0) \end{aligned} \quad (6.2)$$

où $\Delta P(E)$ est le saut de pression à la traversée d'une interface soumise à un champ électrique E , et E_0 et E_1 les champs électriques comme définis sur la figure 6.1-(c). En utilisant le formalisme des résistances hydrodynamiques rappelé dans l'annexe B, on exprime les débits en fonction du nouveau champ de pression :

$$\begin{aligned} Q_a &= \frac{P_0 - P_a}{R_a} \\ Q_b &= \frac{P_b - P_0}{R_b} \end{aligned} \quad (6.3)$$

On écrit enfin la loi de conservation des débits ;

$$\begin{aligned} Q_a &= Q_b = Q \\ \frac{P_0 - P_a}{R_a} &= \frac{P_b - P_0}{R_b} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} P_0 (R_a + R_b) &= P_b R_a + P_a R_b \\ &= P_b (R_a + R_b) + (P_a - P_b) R_b \end{aligned} \quad (6.5)$$

On a donc comme expression du débit :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{P_b - P_0}{R_b} \\ &= \frac{P_b - P_a}{R_a + R_b} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Si on note R la résistance hydrodynamique totale du canal et S sa section, la goutte se déplace à une vitesse (comptée positive de gauche à droite) :

$$\Delta U(E_0, E_1) = \frac{\Delta P(E_0) - \Delta P(E_1)}{SR} \quad (6.7)$$

Les expériences sont réalisées à petits nombres capillaires et faibles nombres de Reynolds. Dans de telles conditions, les équations sont linéaires. Le raisonnement reste donc valable pour une vitesse finie à champ nul, c'est à dire si les pressions d'entrée et de sortie ne sont pas équilibrées : la vitesse diélectrique s'ajoute de façon algébrique à la vitesse d'écoulement à champ nul.

6.1.2 Prédications de la vitesse diélectrique en fonction de la position de la goutte dans le canal

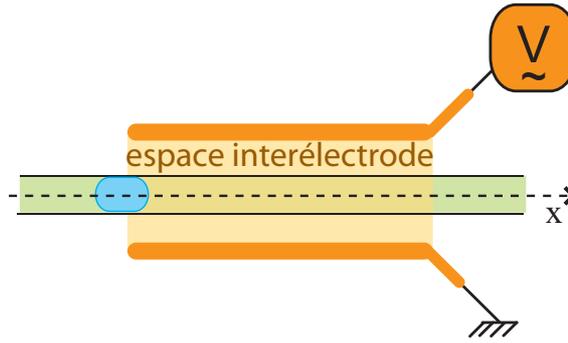


FIG. 6.2: Schéma des géométries étudiées.

On s'intéresse à la vitesse diélectrique pour un système dont la géométrie est schématisée sur la figure 6.2. Pour une différence de potentiel V fixée, afin de prédire la vitesse diélectrique de la goutte en fonction de sa place dans le canal, on procède de la façon suivante :

1. x étant la direction du canal, on évalue le champ électrique $E(x)$ le long de cet axe, lorsqu'il n'y a pas de goutte. Il sert de champ de référence dans les calculs du paragraphe 4.4. La figure 6.3 présente une évolution typique du champ électrique le long du canal.
2. À partir de cette donnée, on calcule numériquement le paramètre $\Gamma(E(x)) = \Gamma(x)$. Γ étant un saut de pression adimensionnée entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, on peut alors calculer $\Delta P(E(x)) = \Delta P(x)$, comme représenté sur la figure 6.4.
3. À partir de l'évaluation de la taille de la goutte L_g et de la résistance hydrodynamique du canal R , on calcule la différence de saut de pression entre l'avant et l'arrière de la goutte (voir figure 6.5). On peut alors estimer la vitesse diélectrique :

$$\Delta U(x) = \frac{\Delta P(x - L_g) - \Delta P(x)}{SR}$$

Les calculs présentés sont réalisés pour des valeurs typiques de paramètres expérimentaux (voir paragraphe 6.2). La vitesse diélectrique ainsi calculée est représentée sur la figure 6.6. On observe une variation de vitesse de la goutte le long du canal conforme à ce que prévoit le raisonnement énergétique : la vitesse diélectrique est positive à l'entrée des électrodes et négative à la sortie. La goutte est donc attirée et retenue dans la zone de champ électrique élevé.

6.1.3 Vitesse diélectrique du système en fonction de la différence de potentiel imposé

Nous étudions ici l'influence du potentiel imposé sur cette vitesse diélectrique. Pour caractériser la vitesse diélectrique d'une expérience, on exprime sa moyenne $\langle \Delta U \rangle$ sur la zone d'entrée dans l'espace interélectrode. On définit comme la « zone d'entrée dans l'espace interélectrode » la partie du canal que décrit l'avant de la goutte lorsque celle-ci est à cheval entre l'espace interélectrode et l'espace hors électrode. Cette zone est en d'autres termes l'ensemble des lieux de forte inhomogénéité de champ sur l'extension de la goutte. Elle est délimitée par les pointillés verts sur les figures 6.5 et 6.6.

On réalise le calcul précédent pour différents potentiels imposés V . Les résultats de ce calcul sont reportés sur sur la figure 6.7. Ce graphique confirme que la vitesse diélectrique est une fonction croissante du potentiel. Aux faibles valeurs de V , la courbe $\langle \Delta U \rangle (V)$ est portée par une parabole $\Delta \tilde{U} = \alpha V^2$, où $\alpha \simeq 1,4 \cdot 10^{-9} m / (sV^2)$. Cet ajustement est tracé sur la figure 6.7. Cela traduit la nature diélectrique de la variation de vitesse engendrée par l'inhomogénéité du champ. On cherche à retrouver ce résultat à l'aide d'arguments simples. À faible potentiel imposé, la longueur électrocapillaire est très grande devant celle du canal : la goutte est peu déformée par le champ. On peut donc considérer que les formes à l'avant et à l'arrière de la goutte sont identiques : les deux ménisques sont alors supposés rigides et circulaires. La résultante des contraintes sur un hémisphère est dans ce cas proportionnelle au carré du champ (voir annexe C). En première approximation, on peut considérer le champ nul sur l'une des faces de la goutte. On exprime alors la vitesse diélectrique en fonction du potentiel V :

$$\begin{aligned} \Delta U &\simeq \frac{\varepsilon E^2}{2RS} \\ &\simeq \frac{\varepsilon \chi^2 V^2}{2RSd^2} \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \alpha &\simeq \frac{\varepsilon \chi^2}{2RSd^2} \\ &\simeq 1,1 \cdot 10^{-9} m / (sV^2) \end{aligned}$$

ce qui est en accord qualitatif avec la valeur mesurée ($1,4 \cdot 10^{-9} m / (sV^2)$).

Avant de comparer ces prévisions aux résultats expérimentaux, nous pouvons finir l'étude en observant l'effet de différents paramètres dont la connaissance précise n'est pas aisée, comme la tension interfaciale γ ou la taille de la goutte.

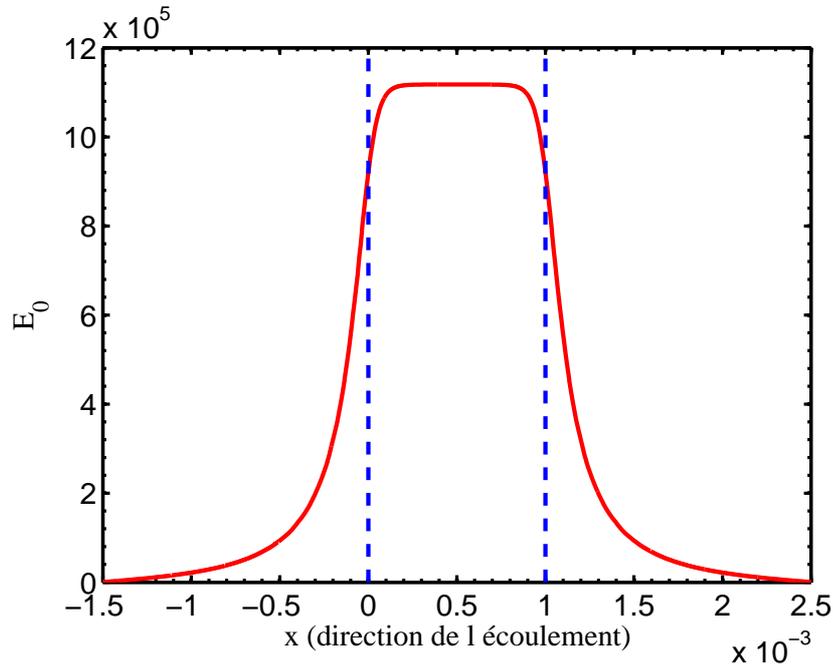


FIG. 6.3: Champ E_0 sur l'axe du canal. Ce calcul a été réalisé pour des électrodes espacées de $250 \mu m$ et pour une différence de potentiel de $V=200V$. Les verticales pointillées représentent la position des extrémités des électrodes.

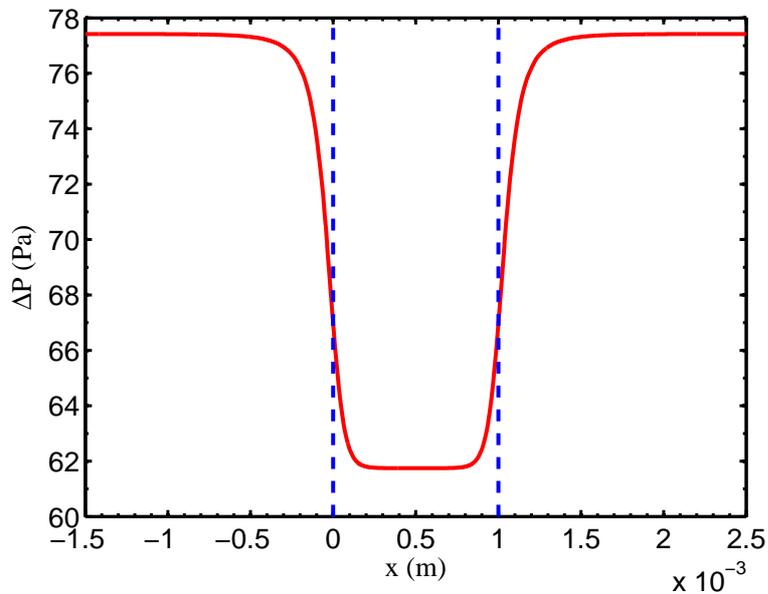


FIG. 6.4: Saut de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte en fonction de la position dans le canal. Ce calcul a été réalisé à partir du champ électrique précédent pour une tension interfaciale de 6 mN/m et une résistance de canal de $2,3 \cdot 10^{13} \text{ Pa.s/m}^3$. Les verticales pointillées représentent la position des extrémités des électrodes.

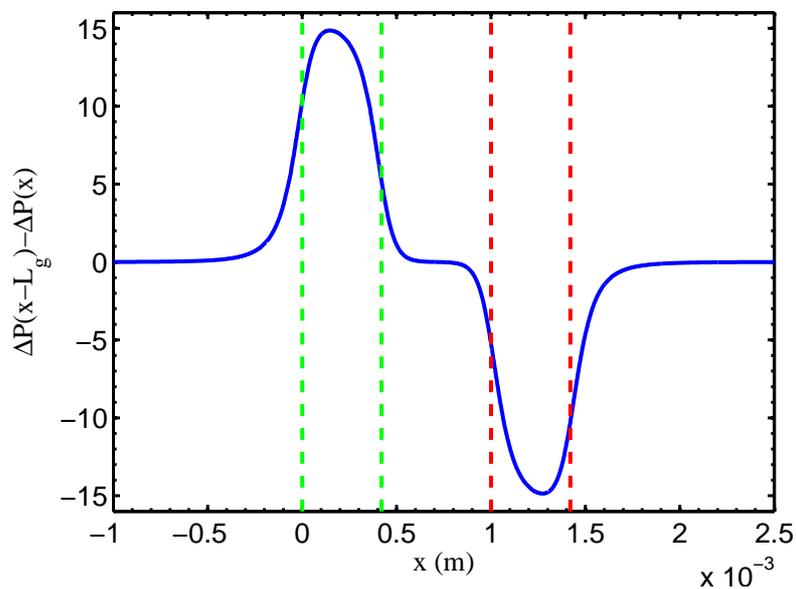


FIG. 6.5: Différence de saut de pression entre l'avant et l'arrière de la goutte. Ce calcul a été réalisé en prenant comme longueur de goutte $L_g=420 \mu\text{m}$. Les lignes pointillées vertes délimitent la zone d'entrée de la goutte dans l'espace interélectrode, les lignes pointillées rouges la zone de sortie.

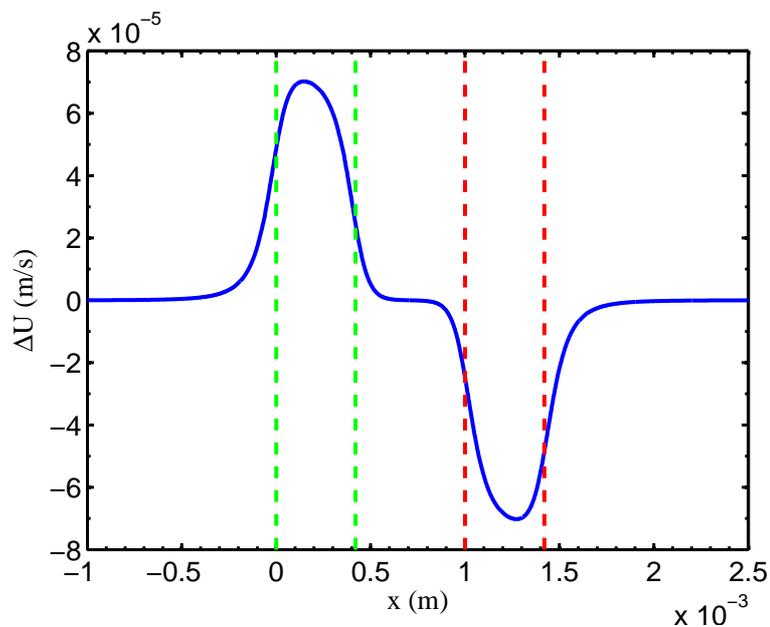


FIG. 6.6: Vitesse diélectrique en fonction de la position de la goutte dans le canal. Les lignes pointillées vertes délimitent la zone d'entrée de la goutte dans l'espace interélectrode, les lignes pointillées rouges la zone de sortie.

Effet de la tension interfaciale

La figure 6.8 de gauche représente les courbes $\langle \Delta U \rangle (V)$ pour différentes valeurs de la tension interfaciale. Toutes ces courbes se superposent aux faibles valeurs de V . Elles se décrochent de cette courbe maîtresse pour des valeurs de V croissantes avec γ . Pour les très grandes valeurs de tension interfaciale ($\gamma = 1N/m$), la courbe $\langle \Delta U \rangle (V)$ se superpose exactement avec l'ajustement parabolique : $\langle \Delta U \rangle (V)_{\gamma \rightarrow \infty} = \alpha V^2$. Ainsi, plus la tension interfaciale est grande, plus la goutte résiste à la déformation induite par un même champ. On peut donc la considérer comme non-déformable sur une plus grande gamme de potentiels imposés. L'expression parabolique de $\langle \Delta U \rangle (V)_{\gamma \rightarrow \infty}$ confirme encore que, dans le cas de gouttes que l'on peut considérer comme rigides, la vitesse diélectrique est une fonction analytique du champ imposé.

La figure 6.8 de droite confirme ces explications : toutes ces courbes se rassemblent sur une courbe maîtresse dans l'espace de variables sans dimension formé du nombre électrocapillaire y_m et de la vitesse diélectrique adimensionnée C :

$$y_m = \frac{w\varepsilon E_0^2}{2\gamma}$$

$$C = \frac{\eta_{HD} \langle \Delta U \rangle}{\gamma}$$

Effet de la taille de la goutte

On vérifie ici que l'évaluation de la taille de la goutte n'est pas critique quant à l'analyse du phénomène de vitesse diélectrique. La figure 6.9 représente les courbes $\langle \Delta U \rangle (V)$ pour différentes valeurs de taille de goutte L_g . On y lit que passer d'une goutte de $300 \mu\text{m}$ à 1 mm – ce qui correspond à une augmentation de plus de 230% – occasionne une augmentation de la vitesse diélectrique de moins de 25%. De plus, on atteint assez rapidement une saturation : passer d'une goutte de $660 \mu\text{m}$ à 1 mm (+50%) augmente la vitesse diélectrique de moins de 2%. L'hypothèse de forte variation du champ sur la longueur de la goutte s'avère donc raisonnable.

6.2 Résultats expérimentaux

La géométrie du système microfluidique utilisé diffère de celle du paragraphe précédent par deux points :

1. Les électrodes sont espacées de $250 \mu\text{m}$ et non plus de $500 \mu\text{m}$.
2. Les canaux fluidiques ont une profondeur de $60 \mu\text{m}$ pour une largeur de $155 \mu\text{m}$, ce qui porte le rapport d'aspect à 2,6.

On peut penser que, dans ce contexte, l'approche Hele-Shaw est peu précise. Malgré cela, nous utilisons le formalisme dérivé de Shankar décrit précédemment pour l'analyse du phénomène.

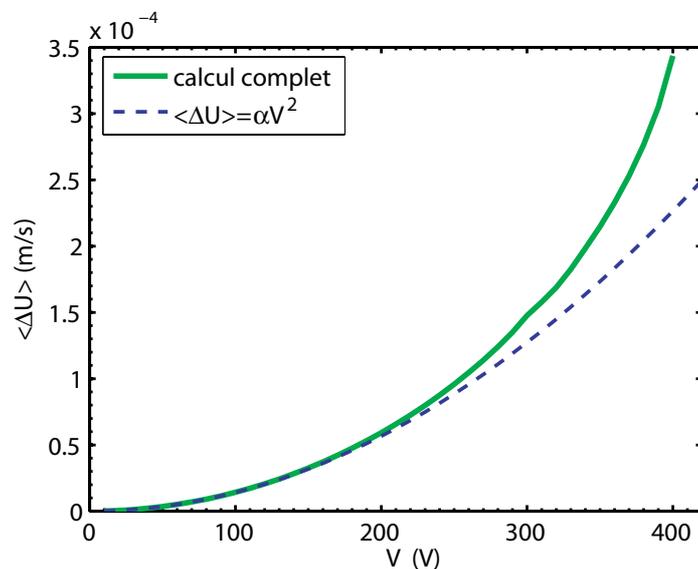


FIG. 6.7: Vitesse diélectrique et ajustement parabolique ($\alpha=1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}/(\text{sV}^2)$). Les valeurs de potentiels V accessibles au calcul sont bornées par la limite de validité des approximations de l'approche de Shankar (voir paragraphe 4.4.3).

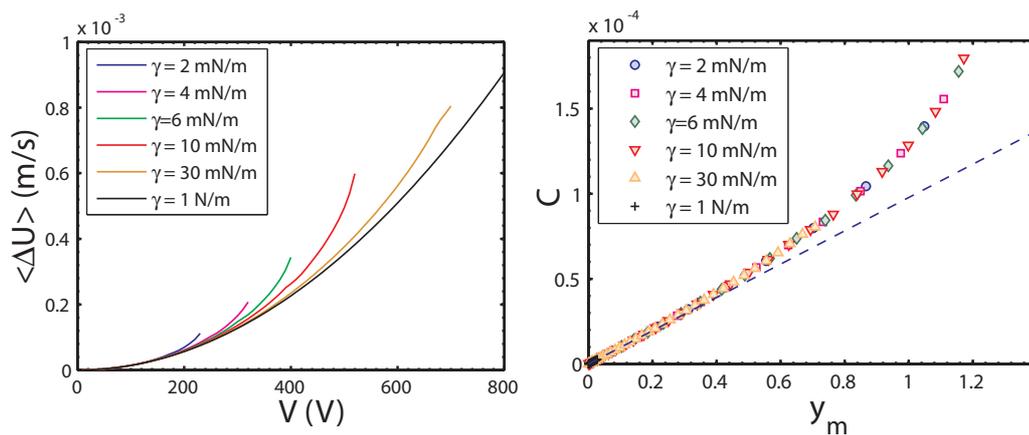


FIG. 6.8: À gauche : vitesse diélectrique pour différentes tensions de surface. Dans l'intervalle étudié, l'ajustement parabolique réalisé sur la figure 6.7 se superpose exactement à la courbe $\gamma = 1 \text{ N/m}$. À droite : vitesse diélectrique adimensionnée en fonction du nombre électrocapillaire.

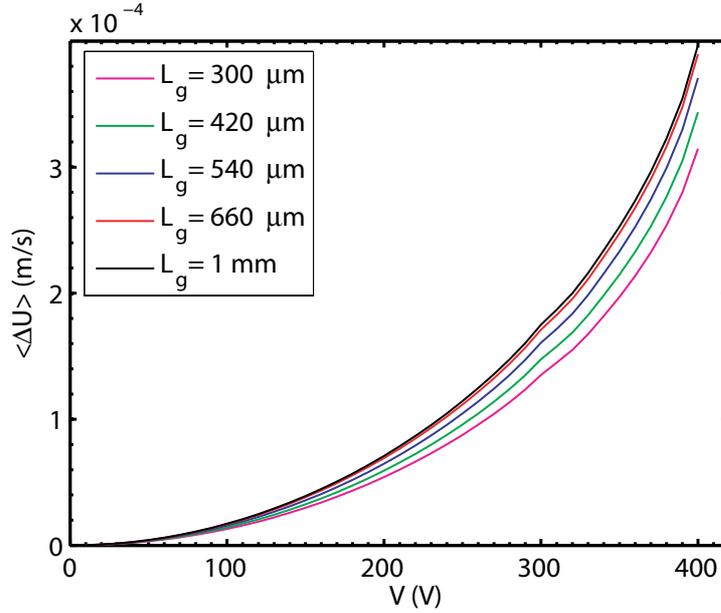


FIG. 6.9: Vitesse diélectrique pour différentes tailles de gouttes.

6.2.1 Caractérisation du système expérimental

Les expériences sont menées sur des gouttes d'eau dans de l'hexadécane additionné de SPAN80 à 0,5% (eau/HDSPAN) : nous prenons $\gamma=4,5$ mN/m (voir paragraphe 5.3.2). D'autre part, on évalue la résistance hydrodynamique dans le canal comme indiqué dans l'annexe B : $R = 2.3 \cdot 10^{13}$ Pa.s/m³. Enfin, dans la première série d'expériences, les gouttes mesurent en moyenne 420 μm de long. Nous attribuons cette valeur à $L_g = 420 \mu\text{m}$.

Évaluation du champ électrique de référence

Dans cette série d'expériences, les électrodes sont espacées de 250 μm , et le canal mesure 60 μm de profondeur. On évalue alors le facteur χ comme expliqué au paragraphe 5.2 :

$$\begin{aligned}\chi_{canal} &= 2,13 \\ \chi_{electrode} &= 0,59 \\ \chi_{tot} &= \chi_{canal} \cdot \chi_{electrode} = 1,26\end{aligned}\tag{6.8}$$

on vérifie en outre que le champ est homogène à 7% sur une tranche de canal.

On calcule ensuite numériquement le champ E qui régnerait dans un système similaire bidimensionnel : la figure 6.10 présente la carte de champ résultat de ce calcul pour une différence de potentiel de 200V. On prend alors $E_0(x) = \chi E(x, y = 0)$ sur l'axe du canal, comme cela est représenté sur la figure 6.3.

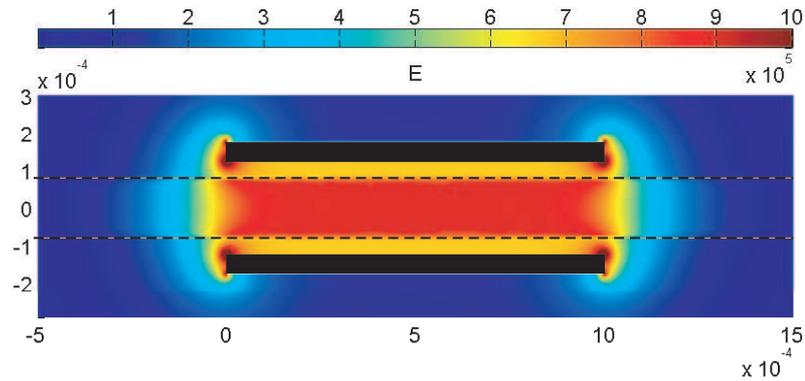


FIG. 6.10: Simulation bidimensionnelle du champ électrique d'un canal en PDMS rempli d'hexadécane pour une différence de potentiel de 200V. Les électrodes sont représentées en noir et les limites du canal en pointillés.

6.2.2 Profils de vitesses expérimentaux

Nous cherchons à évaluer les variations de vitesse de la goutte lorsqu'elle entre et sort de l'espace interélectrode. Il nous faut mesurer la vitesse de la goutte le long du canal : nous mesurons la position de la goutte à chaque image d'un film et, connaissant la fréquence d'acquisition et le grossissement, nous remontons à la vitesse de la goutte en fonction de sa position.

La figure 6.11 présente des exemples de profils de vitesse pour différents potentiels V imposés. Le profil à potentiel nul représente la ligne de base. Le fait que celui-ci ne soit pas parfaitement horizontal signifie que la vitesse n'est pas uniforme le long du canal même à champ nul. Cela vient très probablement du fait que la section du canal n'est pas constante. Nous le prenons comme profil de référence et le comparons aux autres. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé de 50 à 350V, on remarque l'apparition progressive de deux bosses sur le profil de vitesse, l'une positive et l'autre négative, au niveau des entrées et sorties de l'espace interélectrode. La vitesse dans l'espace interélectrode n'est quant à elle pas modifiée. Ainsi, les profils de vitesse présentent bien une accélération localisée dans les zones d'inhomogénéité du champ.

6.2.3 Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.

On cherche maintenant à réaliser une comparaison quantitative entre les prévisions et les résultats expérimentaux, en s'affranchissant des défauts du canal. On reporte la différence entre la vitesse loin avant les électrodes – moyennée sur les 200 premiers microns de l'image – et la

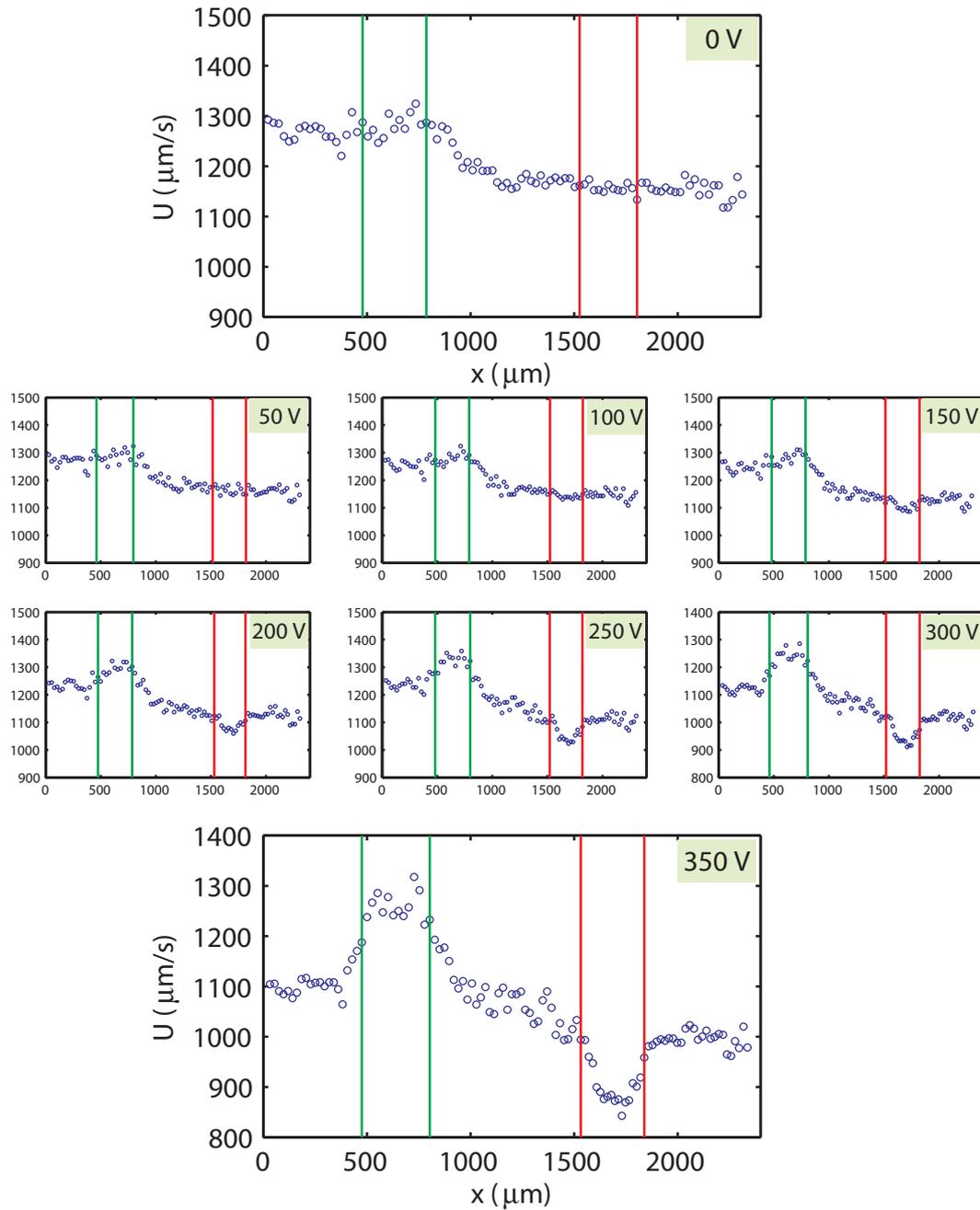


FIG. 6.11: Profils expérimentaux de vitesse de goutte pour différents potentiels imposés V . Ces mesures sont réalisées sur le système Si (voir tableau 6.1). Les lignes vertes délimitent la zone d'entrée dans l'espace interélectrode et les lignes rouges la zone de sortie.

moyenne de cette vitesse dans la zone d'entrée de l'espace interélectrode :

$$\begin{aligned}\langle \Delta U \rangle_{mes} &= \langle U \rangle_{entrée} - \langle U(x \in [0..200\mu m]) \rangle \\ &= \langle U \rangle_{entrée} - U_0\end{aligned}$$

La figure 6.12 présente la superposition de la prévision théorique et des points expérimentaux issus des profils présentés sur la figure 6.11. Sur ce système appelé Si (voir tableau 6.1), la prévision suit de manière satisfaisante les points expérimentaux : pour l'expérience modèle reportée sur la figure 6.12, la disparité entre les points théoriques et expérimentaux est au maximum de 30%. Le coefficient d'ajustement α^1 pour les faibles valeurs de V est mesuré à $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$ alors que la théorie le prévoit à $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$.

La figure 6.13 présente les mesures similaires réalisées sur le système microfluidique Sj² pour différentes valeurs de vitesse d'entrée. On vérifie sur cet ensemble de données que la vitesse diélectrique ne dépend pas de la vitesse d'entrée. La théorie fournit de plus un ordre de grandeur acceptable pour cette vitesse diélectrique. Lorsqu'on compare les résultats obtenus avec les systèmes Si et Sj, on remarque qu'il existe néanmoins une dispersion des valeurs d'un système à l'autre. Cela est probablement dû à une différence d'alignement entre les électrodes et le canal. Remarquons pour finir qu'un facteur 2 dans la vitesse correspond, pour une pression donnée, à un facteur d'environ $2^{1/4} \simeq 1,2$ dans la profondeur du canal : dans ce problème, la connaissance des dimensions du canal est une donnée critique.

Expérience	Système	vitesse de base	Longueur des gouttes	α
i1	Si	1,3 mm/s	420 μm	$1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$
j1	Sj	1,2 mm/s	350 μm	$3,2 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$
j2	Sj	2,4 mm/s	260 μm	$2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$
j3	Sj	5 mm/s	370 μm	$3,0 \cdot 10^{-9} \text{ m/sV}^2$

TAB. 6.1: Coefficient de l'ajustement parabolique α pour les vitesses diélectriques mesurées. Les systèmes Si et Sj ont été fabriqués dans les mêmes conditions.

Ainsi, les prévisions théoriques donnent la bonne évolution de cette vitesse diélectrique avec le champ électrique, et un ordre de grandeur convenable pour celle-ci. Nous ne dépassons cependant pas la limite du semi-quantitatif, et cela pour plusieurs raisons :

- Tout d'abord, il existe des écarts de principe, présentés dans le paragraphe 5, entre le modèle utilisé et les expériences : par exemple, la goutte d'eau n'est pas infiniment diélectrique et le système n'est pas bidimensionnel. Dans cette dernière série d'expériences, comme je l'ai mentionné en introduction de ce paragraphe, le rapport d'aspect ainsi que l'espace des électrodes nous éloignent des conditions d'application de la théorie décrite dans le chapitre 5.

¹défini au paragraphe 6.1.3

²Les systèmes Si et Sj sont fabriqués dans des conditions semblables.

- La prédiction théorique est sensible aux paramètres géométriques du système, qui sont dépendants des conditions de fabrication.

Bilan des chapitres 5 et 6

Dans ces deux chapitres, nous avons confronté à l'expérience les résultats théoriques développés dans le chapitre 4. Malgré un écart intrinsèque entre la théorie bidimensionnelle et nos expériences essentiellement tridimensionnelles, il nous est possible de prévoir assez finement le comportement général d'une goutte sous champ, homogène ou non. Sous champ homogène perpendiculaire à l'axe du canal, une goutte va se déformer jusqu'à devenir concave. Sous champ inhomogène, celle-ci va être attirée dans les zones de fort champ, avec une vitesse proportionnelle en première approximation au carré du potentiel imposé et inversement proportionnelle à la résistance hydrodynamique du canal.

Nous pouvons à présent chercher si ces études fondamentales de phénomènes physiques trouvent un écho dans des applications pratiques. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

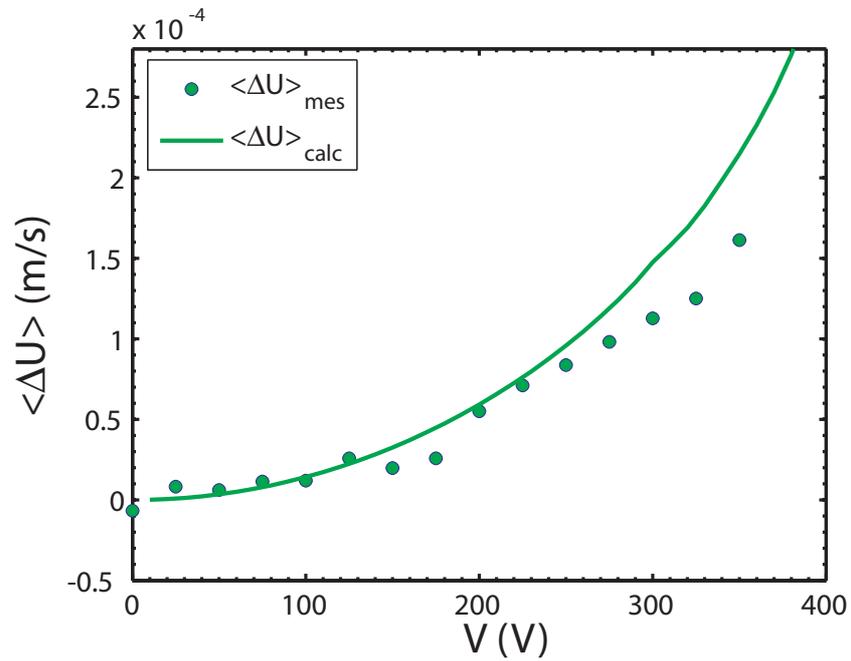


FIG. 6.12: Superposition de la prévision théorique et des points expérimentaux pour la vitesse moyenne d'entrée dans l'espace interélectrode pour le système microfluidique Si. La vitesse de base est de $U_0 = 1,3 \text{ mm/s}$ (voir figure 6.11).

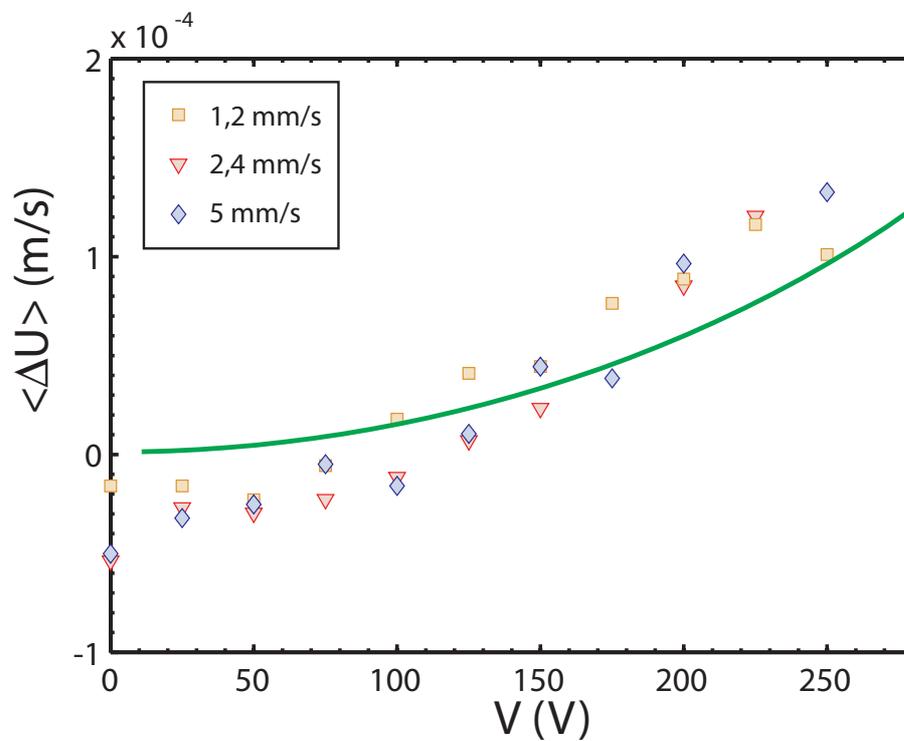


FIG. 6.13: Vitesse moyenne d'entrée dans l'espace interélectrode pour différentes vitesses de base à champ nul dans le cas du système microfluidique Sj.

Chapitre 7

Applications microfluidiques impliquant un champ électrique

Lorsqu'elle est soumise à un champ électrique, une goutte d'eau dans l'huile est le siège de deux phénomènes : sa forme est modifiée et elle est attirée dans les zones de champ élevé. Dans cette seconde partie, nous avons analysé théoriquement et expérimentalement ces deux manifestations du champ : nous avons proposé une étude théorique dans le cadre des cellules de Hele-Shaw (chapitre 4)) et l'avons comparée aux résultats obtenus expérimentalement (chapitres 5 et 6).

Ces études ont un intérêt fondamental propre. Mais en microfluidique, les nombreuses applications sont souvent le moteur de la recherche. L'intérêt pratique de l'actionnement par le champ électrique est grand :

- du fait de la faible inertie de ce phénomène, le contrôle d'objets par champ électrique peut être réalisé à grande fréquence ;
- une conception judicieuse du système d'électrodes permet une grande précision spatiale : le champ peut être extrêmement localisé ou au contraire très uniforme.

Nous cherchons donc à mettre en pratique les connaissances acquises sur les effets du champ électrique. Nous proposons trois exemples de réalisations utilisant les effets du champ électrique décrit plus haut : la mesure *in situ* de la tension interfaciale, le contrôle de la goutte à un embranchement microfluidique et la production maîtrisée de gouttes. Ces trois exemples deviennent alors des briques de bases intégrables dans un système microfluidique discret.

7.1 Vers une électrotensiométrie

La mesure de tension interfaciale entre deux fluides se fait habituellement sur des volumes de taille centimétrique. Elle repose par exemple sur la mesure directe de la force de mouillage (tensiomètre à anneau), ou sur la mesure de la forme de goutte soumise à une accélération (goutte pendante ou goutte tournante par exemple).

Hudson *et al.* [22, 61] ont proposé en 2005 une tensiométrie microfluidique basée sur ce dernier principe. Pour accéder à la tension interfaciale entre une goutte et la phase continue au sein d'un microcanal, ils mesurent la déformation de la goutte soumise à un écoulement élongationnel au niveau de constriction et d'élargissements du canal. La figure 7.1 reprend une photographie de la référence [61] qui montre la réalisation de cette mesure.

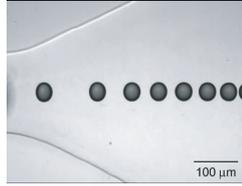


FIG. 7.1: Tensiométrie microfluidique : photographie extraite de la référence [61].

Nous étudions ici un autre principe de tensiométrie basé sur une mesure de déformation. En effet, comme nous l'avons étudié au chapitre 5, la forme d'une goutte sous champ électrique uniforme résulte d'un équilibre entre la tension de surface et les forces électromécaniques. Il existe alors une relation entre la forme de la goutte et la longueur électrocapillaire, paramètre du système traduisant cette compétition. Nous avons montré dans les chapitres précédents que cette relation est bijective sur une gamme étendue de champs électriques imposés :

$$l_{ec} = 2\gamma/\varepsilon E_0^2 \Leftrightarrow \{x(\theta), y(\theta)\}$$

Il est donc *a priori* possible, connaissant la forme d'une goutte, de remonter à cette longueur électrocapillaire : si l'on connaît le champ appliqué, on peut en déduire une mesure de la tension interfaciale.

Pour l'étude qui suit, on se place dans le cadre d'analyse décrit dans le chapitre 5 : une goutte d'eau dans une phase organique, confinée dans un canal microfluidique de fort rapport d'aspect, est soumise à un champ électrique homogène. On applique à ce problème l'analyse développée dans le paragraphe 4.4 qui se base sur le travail présenté par Shankar [115]. On exprime alors la tension de surface en fonction du potentiel imposé et de la longueur électrocapillaire :

$$\gamma = l_{ec} \frac{\varepsilon E_0^2}{2} = l_{ec} \frac{\varepsilon \chi^2 V^2}{2d} \quad (7.1)$$

où ε est la permittivité diélectrique de la phase continue, χ un facteur de correction du champ électrique dû aux effets tridimensionnels et d la distance interélectrode.

7.1.1 Protocole de mesure

Nous utilisons le même montage expérimental que celui décrit dans la partie 5 : un canal droit rectangulaire de rapport d'aspect 5, au centre de deux électrodes espacées de $d=500 \mu\text{m}$ (voir figure 5.1). Pour étudier la faisabilité de cette mesure, nous nous basons sur les photographies de profils de gouttes prises pour quelques différences de potentiel V imposées aux électrodes¹. À partir de ces profils, nous réalisons une mesure de la tension interfaciale en trois étapes :

1. Déterminer le paramètre Γ^2 qui correspond à la forme qui se superpose au mieux au profil expérimental.
2. En déduire une largeur adimensionnée puis une longueur électrocapillaire.
3. Connaissant les paramètres qui permettent d'évaluer le champ électrique, en déduire une mesure de la tension interfaciale γ .

7.1.2 Résultats

Système {eau-hexadécane pur}

Nous testons ce protocole sur le système {eau-hexadécane pur} décrit dans la partie 5. La figure 7.2 montre la superposition des photos de ménisques avec les profils s'ajustant au mieux ; la figure 7.3 montre les Γ correspondants à ces profils ajustés.

Prise en compte de la déformation du canal

Sur cette figure 7.3, on remarque qu'à $V = 0$, Γ n'est pas infini, contrairement à ce que prévoit la théorie. En d'autres termes, cela signifie que le profil de la goutte n'est pas circulaire. La partie gauche de la figure 7.4 montre la superposition d'une photo d'une goutte à $V = 0$ et d'un demi-cercle de diamètre égal à la largeur du canal : on constate qu'à $V = 0$, le nez de la goutte n'est pas exactement confondu avec le demi-cercle. Cela est très probablement dû à un léger affaissement au centre du canal : la courbure du ménisque dans le sens de la profondeur est donc plus grande au centre que sur les côtés. Afin de garder une courbure constante sur tout le ménisque pour satisfaire à l'équation de Laplace, la courbure dans la largeur est réduite au centre. Cela se traduit par la perte de la correspondance entre une longueur électrocapillaire infinie et une largeur adimensionnée nulle :

$$\lim_{l_{ec} \rightarrow \infty} y_m \neq 0 \quad (7.2)$$

¹Nous reprenons ici les photos utilisées dans la partie 5

²Rappel du chapitre 4 : Γ est la différence de pression adimensionnée. Dans l'analyse issue de la référence [115], il sert de paramètre pour exprimer toutes les autres inconnues du système, et notamment l'équation paramétrique de la forme de la goutte sous champ.

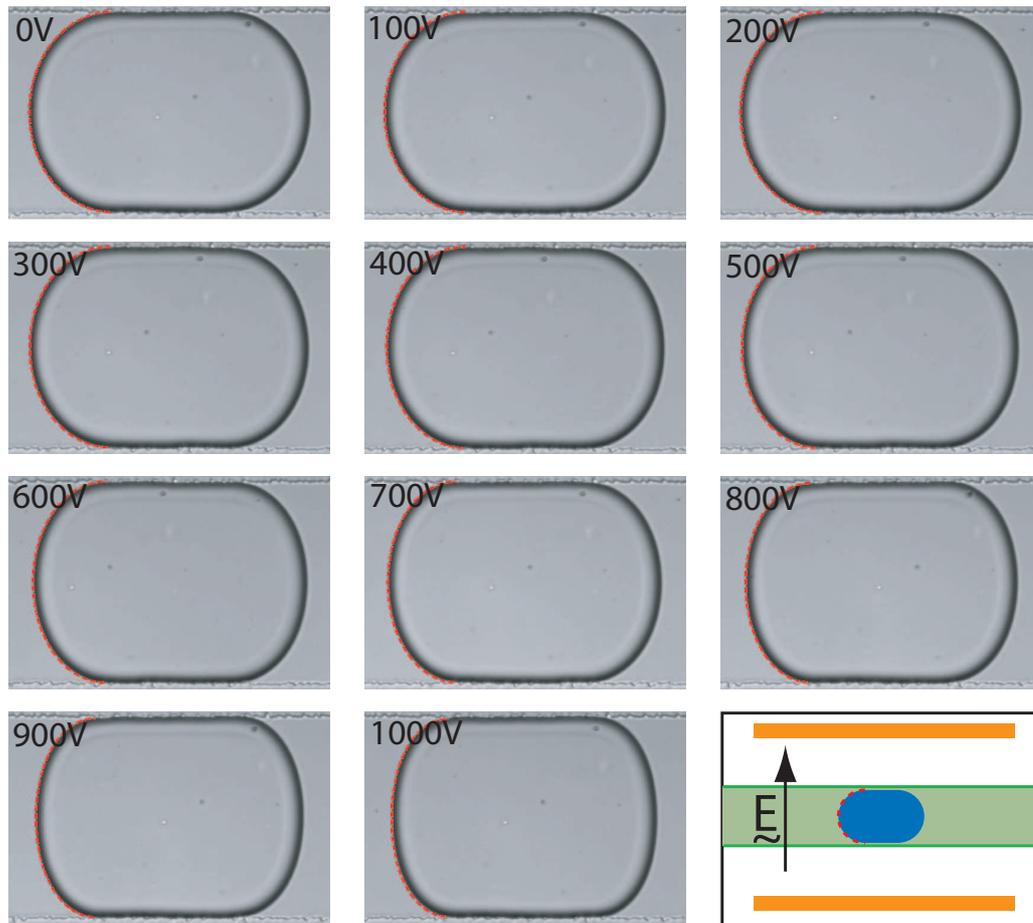


FIG. 7.2: Goutte d'eau dans de l'hexadécane pur sous champ électrique : photographies de gouttes et profils ajustés pour différents potentiels V .

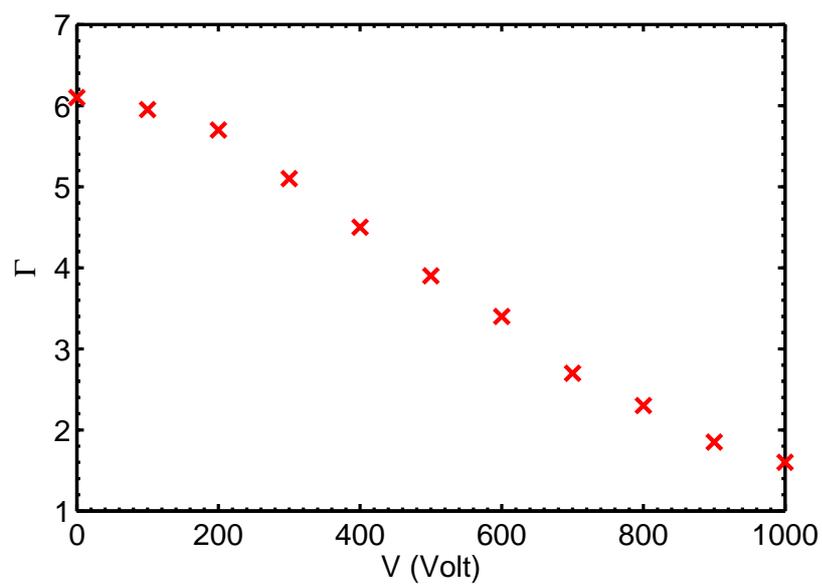


FIG. 7.3: Système {eau-hexadécane pur} : Γ mesurés en fonction de V .

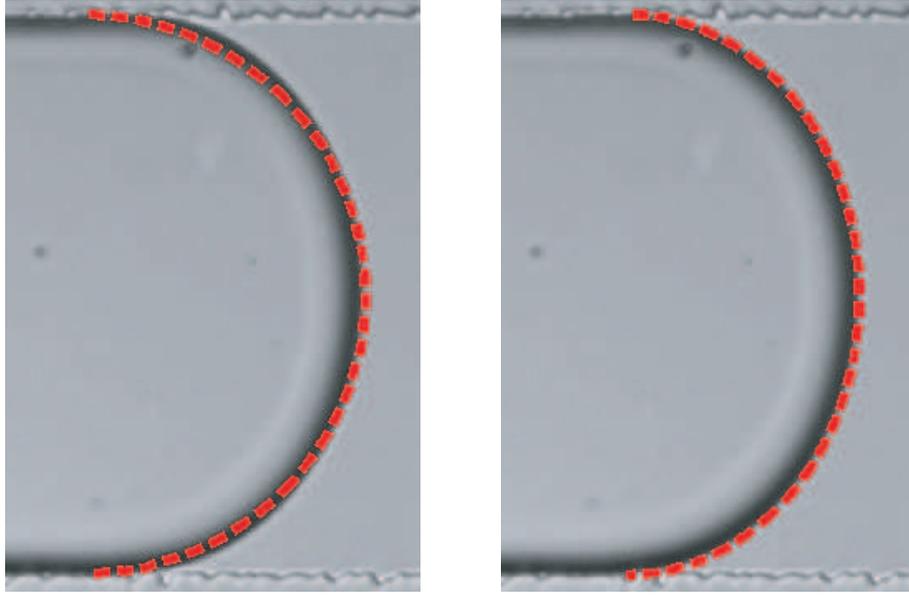


FIG. 7.4: À droite : photo d'une goutte à $V = 0$ superposée avec un demi-cercle ($y_m = 0$). À gauche : photo d'une goutte à $V = 0$ superposée avec une forme correspondant à $\tilde{y}_m = 0,13$, $\tilde{\Gamma} = 6,1$ et $\tilde{l}_{ec} = 1,2\text{mm}$.

On montre d'autre part qu'il existe un y_m noté y_0 qui rend bien compte de la forme à champ nul, comme le montre la photographie de droite de la figure 7.4. On propose donc une nouvelle application entre l'espace physique et l'espace sans dimension : à chaque ensemble de paramètres de contrôle décrits par l_{ec} , on fait correspondre une largeur adimensionnée effective \tilde{y}_m qui rend compte correctement de la forme :

$$\tilde{y}_m(l_{ec}) = y_m(l_{ec}) + y_0 \quad (7.3)$$

On va de même définir un saut de pression adimensionné effectif $\tilde{\Gamma}$ et une longueur électrocapillaire effective \tilde{l}_{ec} :

$$\frac{1}{\tilde{l}_{ec}} = \frac{y_m}{w/2} = \frac{1}{l_{ec}} + \frac{1}{l_0} \quad (7.4)$$

Remarquons que la correction présentée est exacte en $V = 0$, mais que ce choix est arbitraire : il propose une expression simple parmi les corrections possibles qui remplissent cette condition à potentiel nul. D'autres corrections pourraient être proposées ; nous n'avons pas cherché à approfondir cet aspect.

Évaluation des paramètres de correction à $V = 0$

Lorsqu'on impose un champ nul, le ménisque de la goutte se superpose avec un profil calculé en choisissant $\tilde{\Gamma}=6,1$ (voir figure 7.4). Cela correspond à une correction $y_0=0,13$ ou $l_0=1,2\text{mm}$. Les figures 7.5, 7.6 et 7.7 montrent la prise en compte de ces corrections pour les largeurs adimensionnées, les longueurs électrocapillaires et les mesures de tension de surface correspondantes.

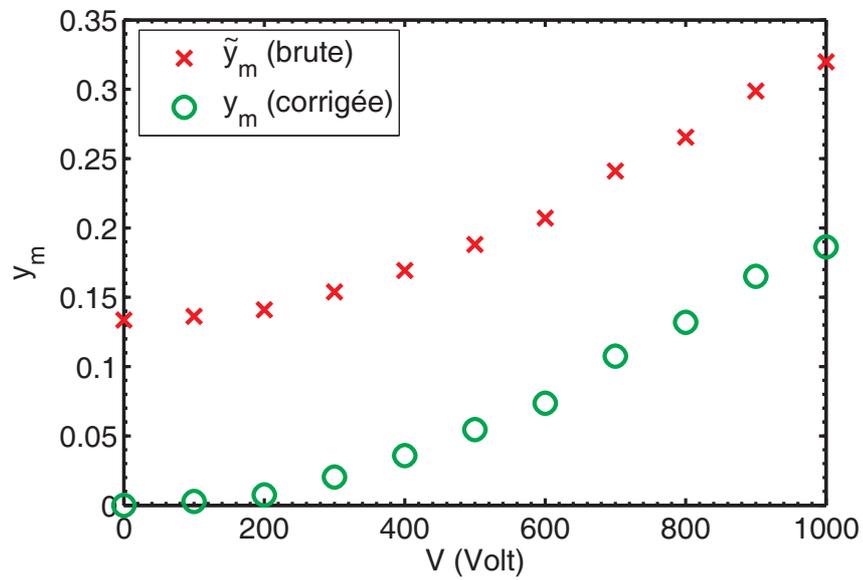


FIG. 7.5: Largeur adimensionnée pour différentes valeurs de potentiel imposé V : mesures brutes (\times) et corrigées (\circ).

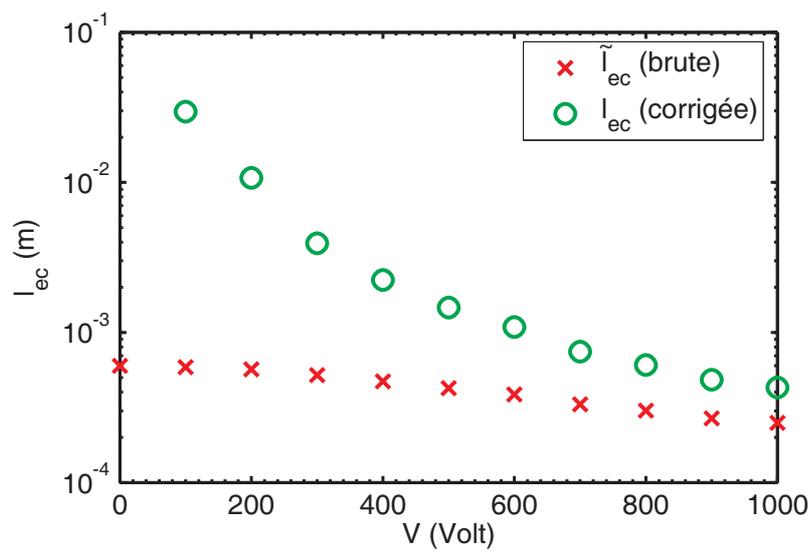


FIG. 7.6: Longueur électrocapillaire en fonction du potentiel imposé V : mesures brutes (\times) et corrigées (\circ).

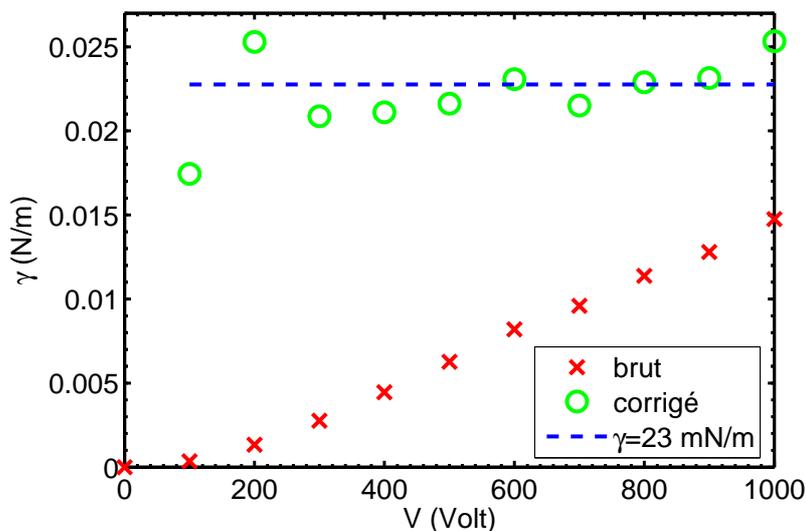


FIG. 7.7: Mesure de la tension interfaciale {eau-hexadécane pur} : mesures brutes (×) et corrigées (○).

On trouve une valeur pour la tension interfaciale {eau-hexadécane pur} de $\gamma_{pur}=23$ mN/m. Nous avons par ailleurs mesuré cette tension interfaciale par deux méthodes :

- par la méthode de la goutte pendante : $\gamma_{pur}=25$ mN/m
- en utilisant un tensiomètre à anneau³ : $\gamma_{pur}=29$ mN/m

En comparant les différentes mesures avec celle qu'on vient de réaliser, on peut classer cette méthode en l'état actuel comme semi-quantitative pour ce système (précision supérieure à 25%). La relative imprécision peut s'expliquer par la grande sensibilité des mesures à la forme du ménisque. La correction que nous avons apportée est en outre, comme nous l'avons remarqué, une correction arbitraire : ce n'est qu'une possibilité parmi d'autre, et ce choix mériterait d'être justifié et raffiné.

Système {eau-hexadécane +SPAN80}

On réalise la même mesure en ajoutant un surfactant à l'hexadécane : on étudie le système {eau-hexadécane+SPAN80} à 0,5% en masse de surfactant. La figure 7.8 montre la superposition des ménisques avec différents profils ajustés, la figure 7.9 montre les $\tilde{\Gamma}$ correspondants, et la figure 7.10 montre la mesure de la tension de surface γ_{span} avec ou sans la correction.

On mesure pour le système {eau/hexadécane+SPAN80} une tension interfaciale de $\gamma_{span}=7,7$ mN/m. Nous disposons par ailleurs de deux valeurs pour la mesure cette tension interfaciale :

- au laboratoire⁴ : $\gamma_{span}=3,6$ mN/m
- dans la référence [7], pour une concentration en surfactant à 3% en masse : $\gamma_{span}=5$ mN/m

³mesure réalisée au laboratoire par Nicolas Pannacci

⁴mesure réalisée au laboratoire par Nicolas Pannacci

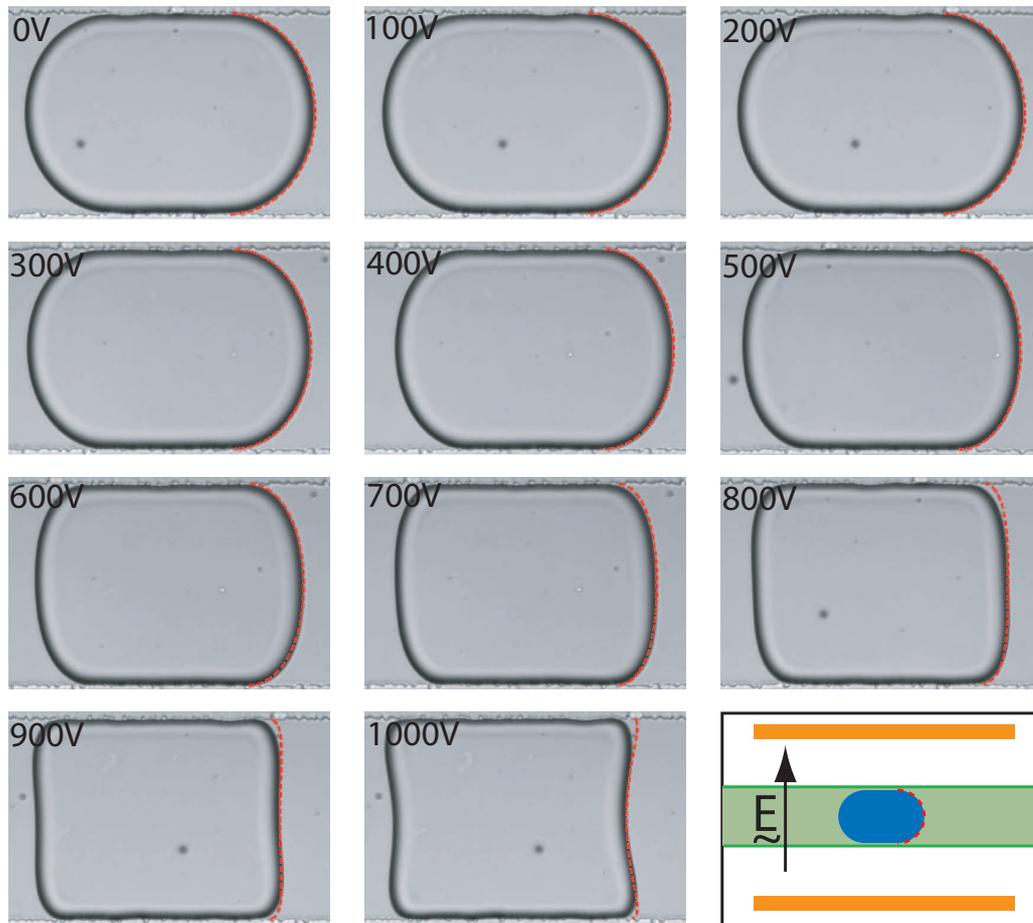


FIG. 7.8: Système {eau-hexadécane +SPAN80} : Photographies de gouttes et profils ajustés pour différents potentiels V .

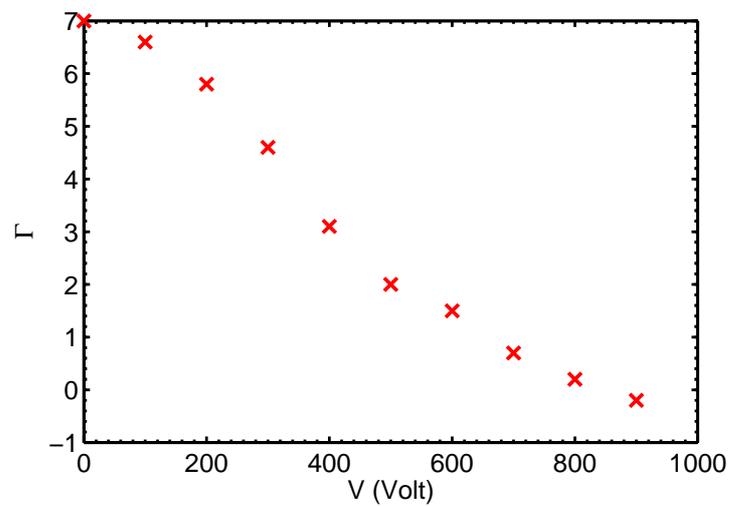


FIG. 7.9: Système {eau-hexadécane +SPAN80} : Γ mesurés en fonction de V .

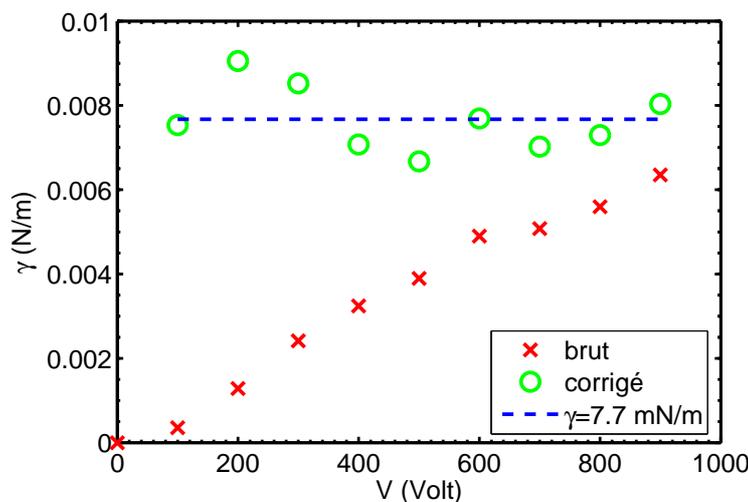


FIG. 7.10: Mesure de la tension interfaciale du système {eau-hexadécane +SPAN80}.

Si l'ordre de grandeur est conservé, l'écart entre les mesures est important. Il est très probablement dû aux erreurs inhérentes à la méthode de mesure. Nous discutons de ce point dans le paragraphe suivant. Il est également possible qu'il y ait une interaction entre les surfactants et le PDMS, ce qui en diminuerait en volume la quantité dissoute dans la phase continue. Enfin, on peut envisager que la permittivité diélectrique de l'hexadécane ait été modifiée par l'adjonction de SPAN80, ce qui modifierait la relation entre la forme de la goutte sous champ et la tension interfaciale.

7.1.3 Discussion sur la précision des mesures

Cette technique permet d'évaluer la tension interfaciale au sein d'un microcanal. Les mesures ainsi effectuées ont une précision d'au mieux 30% si on les compare à des mesures usuelles. On cherche ici à dégager les principales raisons d'un tel écart, et les limites de la méthode.

Tout d'abord, nous devons répéter qu'il existe des écarts de principe entre notre système expérimental et le modèle utilisé : le modèle est bidimensionnel, il suppose un champ parfaitement homogène et non-perturbé à l'infini. En outre, la permittivité diélectrique de la goutte est en théorie infinie. Ces limitations ne remettent pourtant pas en cause le principe de la méthode : mesurer une tension de surface à partir de la déformation d'une goutte sous champ. Pour pallier ces erreurs, il suffirait donc :

- de rapprocher le système expérimental des conditions d'application du modèle,
- de raffiner le modèle : on peut par exemple effectuer une résolution numérique de la forme, qui pourrait prendre en compte les paramètres exacts du système.

Le principal problème semble pourtant intrinsèque à la méthode et limite la précision de la mesure : toutes ces mesures sont extrêmement sensibles à la forme exacte du profil. La figure 7.4 en est la parfaite illustration. Sur la photo de gauche, qui superpose au profil de goutte

sans champ un demi-cercle, il faut être particulièrement attentif pour déceler un écart entre ces deux courbes. Pourtant, le saut de pression adimensionné correspondant passe de $\tilde{\Gamma} = 6.1$ à $\Gamma = \infty$. On peut multiplier les mesures à différents champs, comme nous l'avons fait pour les deux systèmes présentés ici, mais la correction dépendra toujours de l'évaluation de la courbure à $V = 0$. On peut sans doute améliorer ce point par des efforts technologiques pour améliorer la précision de la forme du canal : on pourrait par exemple utiliser un matériau de fabrication rigide ayant les mêmes propriétés de surface que le PDMS.

Enfin, on peut remarquer que, même si on surpasse ces points, il existe une limite essentielle de l'application de la méthode. Le champ électrique qui règne dans le système est limité par la valeur du champ de claquage : pour que la variation de forme soit détectable, la tension de surface doit être suffisamment faible et le contraste de permittivités diélectriques suffisamment important. Ainsi, en règle générale, une méthode électrique de mesure de tension de surface sera d'autant plus précise que la tension interfaciale est faible. Elle est en outre limitée à des matériaux ayant un grand contraste de permittivité diélectrique : elle ne pourrait pas être appliquée à la mesure de tension de surface air/huile par exemple.

7.1.4 Conclusion et perspectives

Dans ce paragraphe, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des informations sur la tension interfaciale à partir de l'évolution de la forme d'une goutte sous champ au sein d'un microcanal. Pour ce faire, nous avons comparé les profils expérimentaux avec un modèle bidimensionnel exposé au paragraphe 4.4. Nous avons apporté à nos mesures une correction brute pour tenir compte des défauts de géométrie du canal. Il existe pourtant des écarts entre la mesure de tension de surface ainsi obtenue et les mesures préexistantes. Outre le manque de finesse de la correction proposée, on peut dégager deux types de raisons qui expliquent fondamentalement ces différences : l'écart entre le modèle utilisé et l'expérience, et le manque de précision intrinsèque des mesures.

Notons que cette méthode offre pourtant une approche intéressante de mesure de la tension interfaciale : elle permet d'effectuer cette mesure à l'échelle micrométrique et de façon locale, au sein même du canal microfluidique. En ce sens, elle est à rapprocher de la méthode de tensiométrie proposé par Hudson *et al.* en 2005 [61, 22], présentée en introduction de cette section. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucun matériel supplémentaire et évite l'étape de dépôt d'électrode. Elle présente pourtant les limites suivantes :

- elle est limitée à la mesure sur des gouttes beaucoup plus petites que la profondeur du canal : elle ne peut pas être adaptée en série d'un système quelconque.
- La mesure est réalisée uniquement au niveau des constriction.

La méthode d'électrotensiométrie a un temps de mesure très faible (limité par le temps de la caméra). La mesure peut être réalisée en continu le long de l'écoulement. Enfin, elle est extrêmement locale : à la limite, l'avant et l'arrière de la goutte peuvent ne pas avoir la même tension de surface.

Ces caractéristiques peuvent permettre l'étude dynamique de la tension interfaciale. Par exemple, la figure montre une photographie de goutte sous champ avançant dans un canal. La goutte est formée d'eau, la phase continue est de l'hexadécane additionné de SPAN80. On remarque que cette goutte est asymétrique : l'avant de la goutte est beaucoup plus déformé par le champ électrique que l'arrière. Cela indique que la tension interfaciale est plus faible à l'avant qu'à l'arrière : les recirculations dans la goutte et dans le fluide externe [113] peuvent induire une différence de concentration surfacique en tensio-actifs. Un tel dispositif de mesure locale pourrait permettre de quantifier ces effets de rafraîchissement de la surface, notamment en microfluidique.

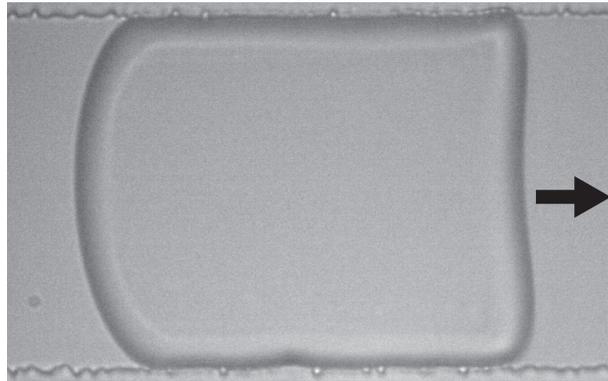


FIG. 7.11: Photographie d'une goutte avançant dans un microcanal à la vitesse de 1mm/s. Le mouvement se fait de gauche à droite. La goutte est formée d'eau, la phase continue est de l'hexadécane additionné de SPAN80.

7.2 Contrôle d'une goutte à un embranchement

Le contrôle précis d'objets à un embranchement est une nécessité de la microfluidique analytique, et notamment de la microfluidique digitale. Il peut être réalisé de manière passive, par une conception judicieuse du système, comme cela a été présenté en première partie de cette thèse. Pourtant, la maîtrise individuelle des gouttes au niveau de l'intersection s'avère parfois nécessaire. Si on cherche par exemple le criblage de conditions expérimentales pour une analyse haut débit, une goutte doit pouvoir être isolée selon ses propriétés. Pour réaliser ce tri actif, on peut tout d'abord contrôler directement les débits dans les branches de sorties : cette méthode globale est cependant relativement lente et imprécise, du fait de la lenteur de stabilisation des écoulements. On lui préfère donc généralement un contrôle local : il est possible par exemple de positionner au niveau de l'embranchement une vanne mécanique qui s'ouvre et se ferme. La présence d'une partie mobile contraint toutefois le choix du matériau et de la technique de fabrication. Un tri ainsi réalisé semble de plus limité en fréquence à la dizaine de Hertz [137]. L'aiguillage a été également réalisé efficacement en utilisant les effets thermocapillaires : on change la tension de surface d'une partie de la goutte en la chauffant soit à l'aide d'un laser [14], soit par de simple résistance électrique [142].

Dernièrement, le groupe de D. A. Weitz a proposé un tri basé sur l'action d'un champ électrique sur la goutte d'eau : soit une goutte chargée, attirée par une électrode de charge opposée [80] ; soit une goutte neutre, manipulée par des forces diélectriques [7]. La figure 7.12 présente une photographie de l'expérience tirée de cette référence [7]. L'embranchement est conçu de telle sorte que le tri soit binaire : la goutte passe d'un côté ou de l'autre, mais n'est jamais coupée en deux.

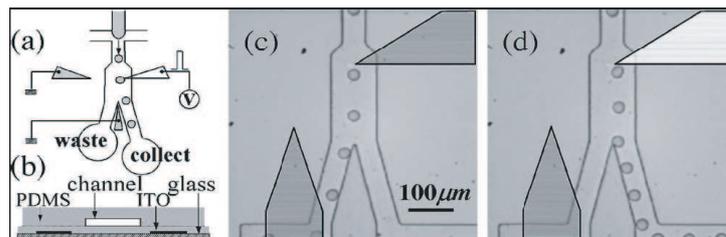


FIG. 7.12: « Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic » (référence [7]).

Nous cherchons pour notre part à utiliser l'action du champ électrique pour moduler le comportement de la goutte à l'intersection. On se place dans la géométrie étudiée dans la première partie de cette thèse : la goutte occupe alors tout le canal. On désire modifier la proportion de la goutte qui passe dans le canal de dérivation en appliquant un champ électrique élevé et très localisé dans la branche de sortie principale. Un raisonnement énergétique rapide nous indique que la goutte, attirée dans les zones de champ électrique élevé, va alors avoir une forte tendance à rester dans le canal principal. En jouant sur l'intensité du champ, on contrôle la proportion de la goutte qui se dirige dans chacun des canaux, et cela à différence de pression fixée.

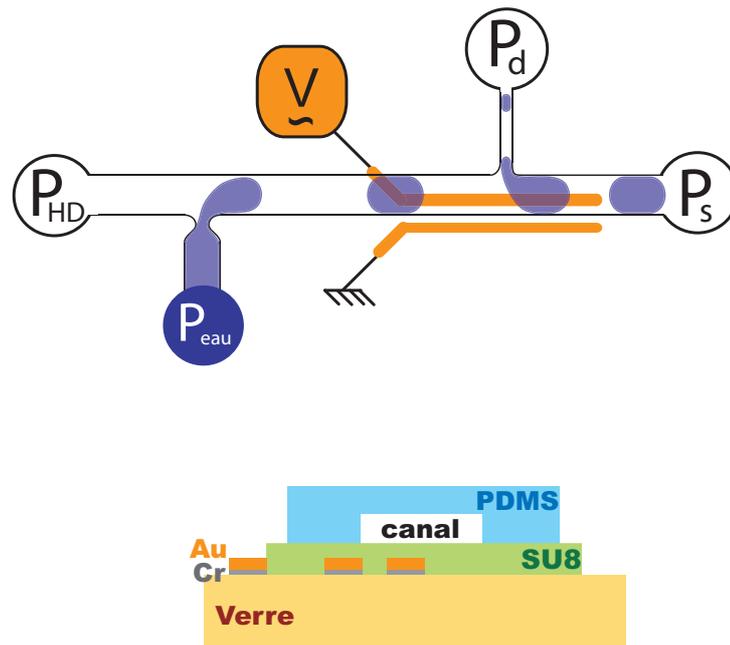


FIG. 7.13: Schémas du système microfluidique : vue de dessus et coupe.

Après avoir décrit le dispositif expérimental, nous proposons alors un cadre d'analyse permettant d'expliquer l'évolution du système avec le champ électrique. Nous terminerons cette section en présentant la réalisation pratique du contrôle de la cassure de la goutte à l'intersection.

7.2.1 Dispositif expérimental

Le système expérimental est schématisé sur la figure 7.13. Il est constitué de quatre couches superposées :

- une lame de verre d'épaisseur 1 mm
- une couche métallique dans laquelle sont gravées les électrodes (10 nm de chrome et 200 nm d'or)
- une couche d'isolation, faite ici en SU8 2007⁵, d'épaisseur $7\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$
- une couche épaisse de PDMS dans laquelle est moulé le canal.

Les écoulements sont contrôlés par pression hydrostatique aux entrées et sorties du canal. L'observation se fait grâce à un microscope inversé ; l'échantillon est éclairé en transmission. Comme dans le dispositif expérimental de la première partie, une goutte d'eau ultra pure dans une phase continue d'hexadécane pur est formée au niveau d'une jonction en T . Elle coule le long du canal principal jusqu'à ce qu'elle rencontre un embranchement formé du canal de sortie principal, dans la continuité du canal d'entrée, et d'un canal de sortie secondaire, ou de dérivation, perpendiculaire à la branche principale. Les canaux principaux et de dérivation ont une largeur respective $w=117\ \mu\text{m}$ et $w_d=73\ \mu\text{m}$ et une profondeur $h=61\ \mu\text{m}$.

⁵Nano SU-8 2007, MicroChem

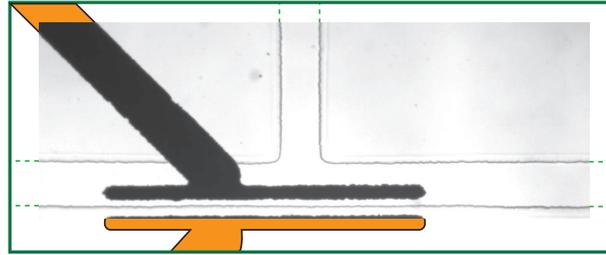


FIG. 7.14: Photographie du système microfluidique étudié : un embranchement microfluidique en forme de T au fond duquel se trouve un système d'électrodes (en noir sur la photographie). La couche métallique est isolée du fluide par une couche de résine. Le placement des électrodes permet de localiser fortement le champ dans la branche principale de la jonction. Pour faciliter la vue d'ensemble du dispositif, la photographie est complétée par le dessin des électrodes (en orange).

Au niveau de cette jonction, séparée du canal par la couche d'isolation, on place une paire d'électrodes aux bornes desquelles on impose une tension alternative carrée à une fréquence de 1500 Hz (voir paragraphe 5.1). Par la suite, on confond le potentiel imposé avec sa valeur efficace que l'on note V . Les électrodes sont espacées de $50 \mu\text{m}$. La photographie de la jonction étudiée est présentée sur la figure 7.14.

Pour plus de précision sur les systèmes expérimentaux, on peut se reporter au chapitre 1 et au paragraphe 5.1. La fabrication du système microfluidique est détaillée en annexe A.

7.2.2 Analyse expérimentale du phénomène

On étudie le comportement de la goutte lorsque les électrodes sont soumises à une différence de potentiel V . Dans la gamme des potentiels étudiés, on recense trois comportements de la goutte à la traversée de l'intersection. Ces trois comportements sont décrits en détail dans le paragraphe 2.1 :

- la *cassure directe* suit la formation d'un long doigt d'eau dans la dérivation ;
- si ce doigt est court, il se décolle de la paroi amont du canal de dérivation et peut se rétracter entièrement dans la goutte mère ;
- pour des longueurs de doigt intermédiaires, le doigt se décolle de la paroi, entame son retrait et se sépare de la goutte mère avant de l'avoir rejointe. C'est que ce nous appelons la *cassure retardée*.

Nous proposons ici un cadre d'analyse de l'effet du champ électrique sur la goutte à l'intersection : nous étudions en premier lieu les diagrammes de comportement dans l'espace des variables locales du système $\{l_d, U_d\}$, telles qu'elles ont été décrites dans le paragraphe 2.2.

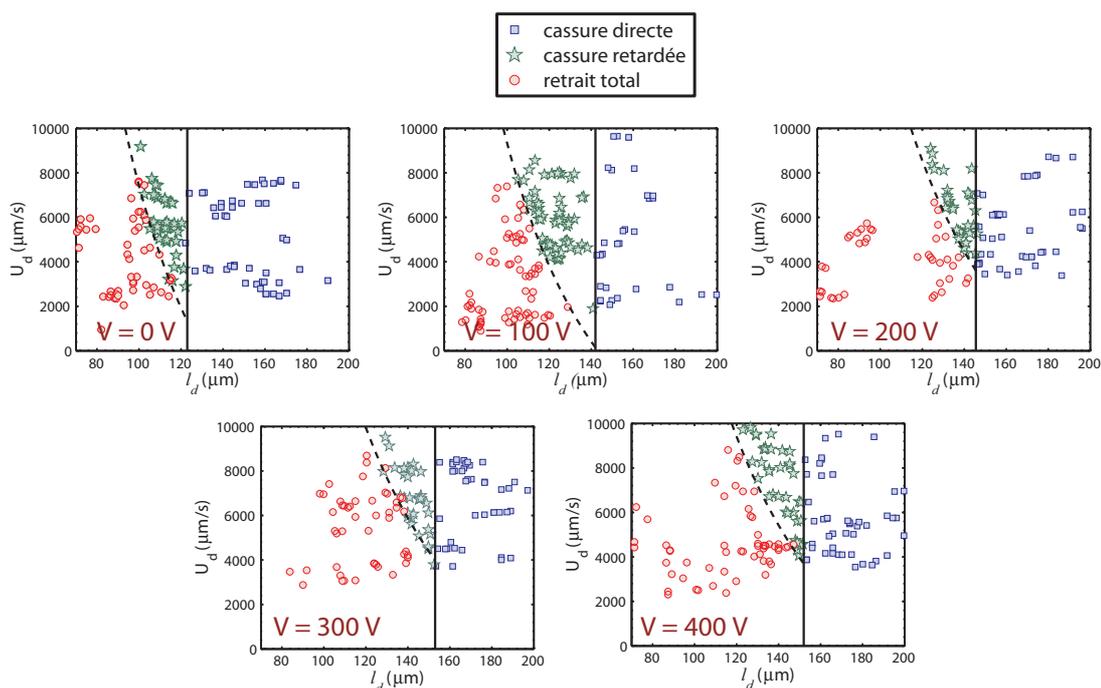


FIG. 7.15: Diagrammes de comportement du système dans l'espace $\{l_d, U_d\}$ pour différents potentiels V imposés aux bornes des électrodes. Les paramètres libres des frontières sont reportés dans le tableau 7.1.

La structure des diagrammes de comportement est conservée

La figure 7.15 présente les diagrammes de comportement des gouttes dans l'espace des variables locales de l'expérience, pour différents potentiels imposés. On remarque tout d'abord que, dans la gamme de conditions expérimentales étudiées, les trois comportements de la goutte décrits plus haut occupent des domaines distincts de l'espace : ce couple de variables $\{l_d, U_d\}$ est pertinent pour la description du système sous champ électrique.

De plus, la structure générale des diagrammes, décrite en détail dans le paragraphe 2.3, est conservée en présence de champ électrique :

- une ligne verticale sépare les deux types de cassure : elle définit une longueur de doigt critique notée l_{cr} . Nous avons montré au paragraphe 2.3.1 que sa valeur dépendait uniquement de la géométrie du système (équation 2.4).
- Une courbe de pente négative sépare les domaines de brisures retardées et de retrait total du doigt. Nous avons proposé au paragraphe 2.3.2 une approche cinématique du phénomène permettant d'écrire une équation de cette frontière avec deux paramètres d'ajustement A et α (équation 2.8).
- Il existe aux faibles vitesses une zone vide de points expérimentaux : en l'absence de champ électrique, nous avons montré au paragraphe 2.3.3 que cette limite basse provient de la modification des conditions d'écoulement due à la présence de la goutte à l'intersection. Nous avons déduit des équations de Laplace et de Hagen-Poiseuille (voir annexe B) l'expression

V	l_{cr} (μm)	A (mm^2/s)	α	U_d^{min} (mm/s)
0	123	2,8	0,56	2,3
100	142	2,6	0,51	2,2
200	146	2,6	0,41	3,2
300	153	2,4	0,37	3,6
400	153	2,4	0,38	3,6

TAB. 7.1: Valeurs caractéristiques des diagrammes de comportement relevées sur la figure 7.15.

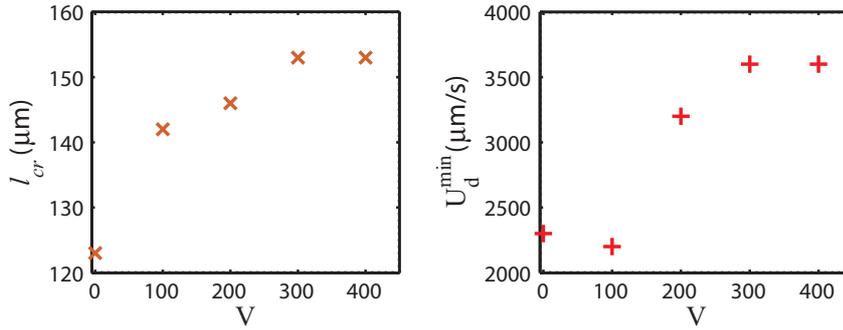


FIG. 7.16: Valeurs des paramètres libres des frontières relevées sur les diagrammes de comportement de la figure 7.15 en fonction de la différence de potentiel imposé. À gauche : longueur de doigt critique l_{cr} . À droite, vitesse minimale d'écoulement dans la dérivation relevée dans le domaine de cassure directe.

d'une vitesse capillaire U_d^{cap} (équation 2.15).

Les positions de ces frontières dépendent du potentiel imposé.

Pour étudier l'effet du champ, nous traçons chacune de ces frontières et relevons les paramètres libres : le tableau 7.1 reporte ces valeurs en fonction du potentiel imposé. La figure 7.16 trace la valeur de la longueur de doigt critique et de la vitesse minimale relevée dans la dérivation en fonction du potentiel imposé V .

Le champ électrique déforme l'interface : la longueur de doigt critique l_{cr} augmente.

À champ nul, la longueur de doigt critique mesurée vaut $l_{cr}(V=0)=123 \mu\text{m}$. Elle correspond à celle prévue par la théorie géométrique décrite dans le paragraphe 2.3.1. La figure 7.16 indique que cette valeur augmente avec le champ et connaît une saturation aux fortes valeurs de potentiel.

En restant dans un cadre d'analyse géométrique, on peut expliquer cette variation par la conjugaison de plusieurs phénomènes. Tout d'abord, le champ électrique peut inhiber l'instabilité de Rayleigh-Plateau, modifiant la largeur critique de développement de l'instabilité δ (voir paragraphe 2.3.1). D'autre part, nous avons vu au chapitre 5 que la forme de l'interface eau/huile était modifiée sous l'effet d'un champ électrique. La figure 7.17 illustre ce phénomène dans notre géométrie : elle présente les photographies d'une goutte à la traversée de l'intersection pour

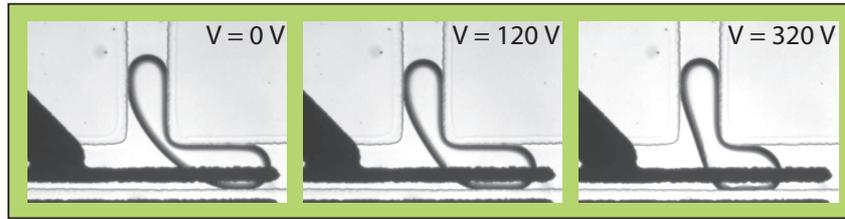


FIG. 7.17: Forme de la goutte lorsqu'elle traverse la dérivation pour différents potentiels imposés. Sur ces trois images, la distance entre le point de tangence du doigt avec la paroi amont du canal de dérivation et le coin de la jonction est constante.

différents potentiels imposés. Sur ces trois images, on remarque que l'interface tend à s'aligner avec le champ électrique d'autant plus que celui-ci est important. Donc si on garde constant le point de tangence du doigt avec la paroi amont du canal de dérivation, la largeur du pont qui relie les deux parties de la goutte est alors d'autant plus importante que la différence de potentiel est élevée. Ce phénomène explique que la longueur de doigt critique l_{cr} augmente avec le potentiel V .

Les forces diélectriques inhibent la formation du doigt

À champ nul, la vitesse minimale mesurée correspond de façon satisfaisante à la vitesse capillaire calculée $U_d^{cap} \approx 2$ mm/s. Lorsqu'on augmente le champ, on note que cette vitesse minimale croît, comme cela est reporté sur la figure 7.16. Ce résultat est cohérent avec le raisonnement énergétique : l'eau est piégée dans la zone interélectrode d'autant plus fortement que le champ électrique est élevé. Nous pouvons également raisonner en termes de pression. Nous avons montré au chapitre 6 que l'inhomogénéité du champ induit une surpression supplémentaire à l'interface eau/huile. Cet effet ajoute une dissymétrie électrique entre les canaux principaux et de dérivation, qui vient s'ajouter à la dissymétrie géométrique. La vitesse de rappel de la goutte en est augmentée d'autant. Notons que la surpression est fonction de la valeur du champ électrique au ménisque et donc de la longueur du doigt : contrairement au cas du système sans champ dont la vitesse de rappel est égale à la vitesse capillaire, la vitesse de rappel n'est pas une constante du système et dépend de la longueur du doigt.

Ainsi, toute chose étant égale par ailleurs, la vitesse de rappel augmente avec le potentiel imposé. Si on travaille à pression constante, l'augmentation du potentiel implique alors une diminution de la longueur de doigt. Ce phénomène est illustré par la figure 7.18 qui porte la longueur de doigt maximale en fonction du potentiel imposé pour trois conditions d'écoulement différentes. À mesure que le potentiel augmente, la longueur du doigt diminue et le comportement de la goutte à la traversée de l'intersection change, passant de brisure directe à brisure retardée puis au retrait total du doigt.

Pour quantifier l'effet du champ sur la longueur du doigt, on réalise un ajustement linéaire

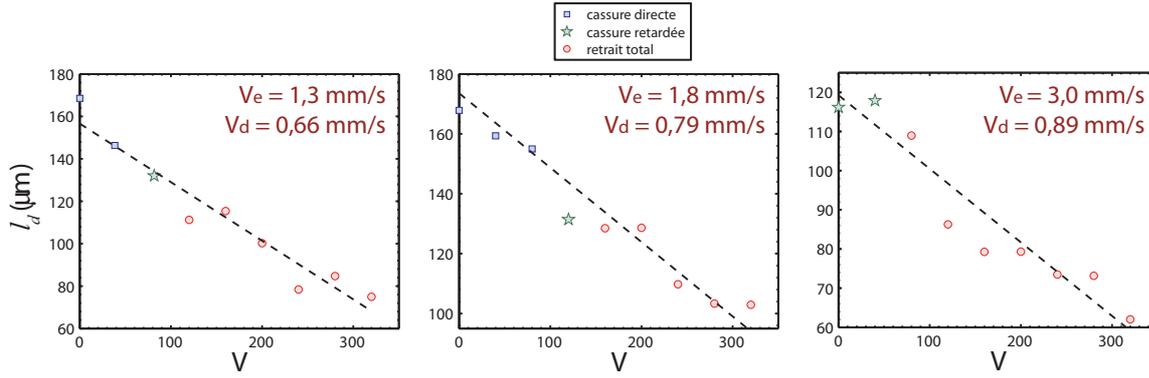


FIG. 7.18: Longueur maximale du doigt l_d en fonction du potentiel imposé aux bornes des électrodes pour des conditions d'écoulement fixées. Les différents symboles indiquent le comportement de la goutte lorsqu'elle traverse l'intersection. On trace en pointillés la régression linéaire $l_d = l_{d0} - \kappa V$.

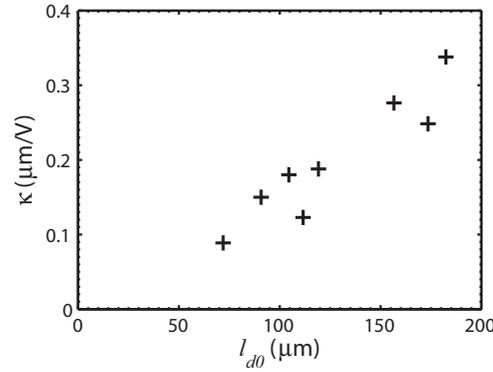


FIG. 7.19: Variation de la sensibilité de la longueur du doigt au potentiel imposé en fonction de la longueur du doigt sans champ.

des données :

$$l_d = l_{d0} - \kappa V \quad (7.5)$$

κ traduit alors la sensibilité de la longueur de doigt au potentiel imposé. On ne remarque pas de variation systématique de κ avec les conditions d'écoulement. En revanche, ce paramètre diminue avec la longueur du doigt à champ nul, comme illustré sur la figure 7.19.

En résumé, cela confirme que le doigt d'eau est attiré dans l'espace interélectrode, où règne un champ élevé.

7.2.3 Application : contrôle diélectrique d'une goutte traversant une intersection

Nous avons montré que l'action d'un potentiel localisé dans une des branches de la jonction peut être décomposée en deux effets qui facilitent tous deux le retrait du doigt :

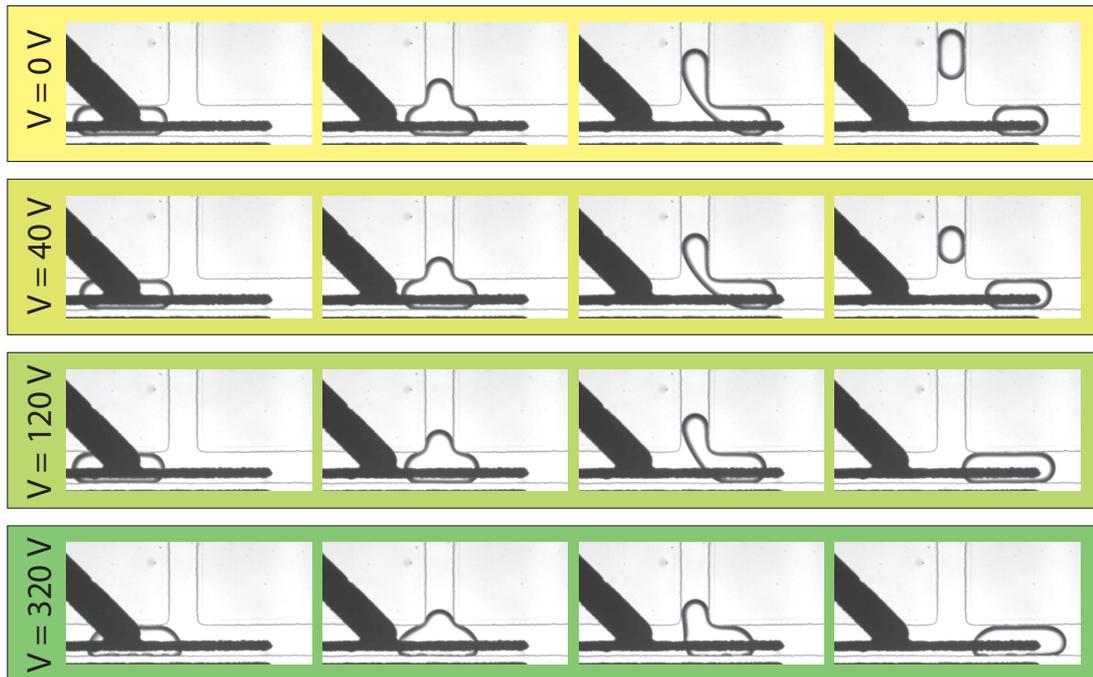


FIG. 7.20: L'application d'un champ électrique localisé permet de moduler le comportement de la goutte à l'intersection.

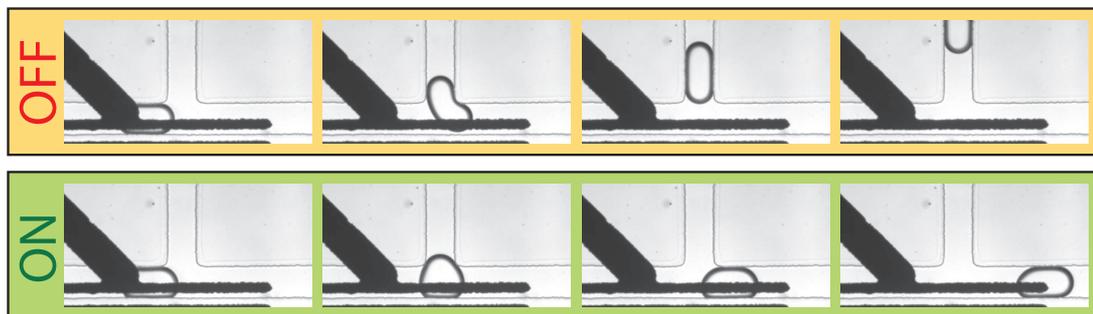


FIG. 7.21: Aiguillage diélectrique d'une goutte à l'intersection ($V=200V$).

- l'application d'un potentiel inhibe la cassure du doigt en réduisant le domaine de cassure directe ;
- il diminue la longueur maximale du doigt qui visite la dérivation

Nous sommes alors capable de moduler de façon efficace la proportion de la goutte qui passe dans la dérivation. La figure 7.20 illustre cette possibilité : lorsqu'on augmente la valeur du champ électrique, la taille de la goutte fille diminue pour complètement disparaître. On peut également choisir de réaliser un aiguillage binaire de la goutte, comme illustré sur la figure 7.21. En l'absence de champ, la goutte est entièrement aspirée dans le canal de dérivation. En présence d'un champ électrique suffisamment important, la goutte reste entièrement dans le canal principal. La valeur du champ électrique nécessaire dépend des conditions d'écoulement et de la taille de la goutte mère.

7.2.4 Conclusion

Ainsi, l'application d'un champ électrique localisé dans l'une des branches d'une jonction microfluidique permet de moduler de façon efficace le comportement d'une goutte lorsqu'elle traverse l'intersection. En utilisant le dispositif présenté ici, il est possible d'effectuer un prélèvement sur une goutte choisie pour analyser sa composition ; on peut également la séparer intégralement des autres pour lui faire subir une série de traitements particuliers. Si on raisonne en termes d'émulsion, ce système permet de moduler sur demande les propriétés de l'émulsion. Il peut également augmenter l'efficacité de l'extraction de la phase continue, puisque la présence de champ électrique augmente le domaines d'enrichissement.

Les études fondamentales des chapitres 4, 5 et 6 ont permis de comprendre l'effet du champ électrique sur la goutte lorsqu'elle traverse l'intersection et d'en séparer les composantes. Il est alors possible d'optimiser la géométrie de la jonction et des électrodes pour l'application choisie.

7.3 Émission de gouttes contrôlée par un champ électrique

Introduction

Ces cinq dernières années ont connu un développement considérable de la microfluidique digitale et de ses applications, comme cela a été rappelé dans l'introduction de cette thèse. Le contrôle précis de la formation de goutte, c'est à dire de leur volume et de leur fréquence, devient naturellement un enjeu de la science microfluidique. Certains travaux récents décrivent les processus de formation de ces gouttes et les lois qui régissent les propriétés de l'écoulement diphasique : structure de l'écoulement en fonction notamment de la mouillabilité des parois du canal [36], formation dans une géométrie de type « focalisation hydrodynamique » (bulles [47] et gouttes [8, 149]) et « jonction en T » [139, 140, 45].

La modification de la formation de gouttes par une action extérieure locale a plusieurs raisons d'être. Nous en dégageons deux.

- Dans un canal rigide, le contrôle de l'émission de gouttes se fait par l'intermédiaire de deux paramètres : les deux débits ou les deux pressions d'entrée. L'écoulement diphasique est quant à lui caractérisé par trois grandeurs : le débit d'eau, le débit d'huile et le volume des gouttes. Les trois grandeurs qui caractérisent l'écoulement diphasique ne sont donc pas indépendantes. On peut alors chercher à ajouter un paramètre de contrôle au système pouvant découpler ces grandeurs.
- Faire varier la taille ou la fréquence des gouttes de façon efficace et fiable en jouant uniquement sur les paramètres de contrôle habituels peut s'avérer difficile. On sait notamment qu'un écoulement microfluidique à débit imposé possède un temps caractéristique de stabilisation pouvant atteindre plusieurs heures, et ce d'autant que le système est fabriqué dans un matériau élastique [130]. On cherche alors à appliquer aux fluides une force supplémentaire, modulable facilement et dont les effets restent localisés à la zone de formation des gouttes : ces deux critères se complètent pour gagner en efficacité, en précision et en temps de réponse du système.

Si on dispose d'une telle force, on peut en étudier la modulation dans le temps : à une fréquence petite devant la fréquence d'émission des gouttes, on observe une modulation dans les caractéristiques de l'émulsion. Si par contre on module cet effet à une fréquence proche de celle des gouttes, on peut espérer coupler ces deux oscillateurs : dans ce cas, la fréquence d'émission « s'accroche » à la fréquence de modulation. On obtient alors un contrôle précis de la fréquence d'émission de ces gouttes.

Une telle approche a récemment été développée au laboratoire [152] : l'action sur les écoulements se fait mécaniquement, par l'intermédiaire d'une vanne microfluidique [144] disposée sur le canal d'arrivée à proximité de la zone de formation des gouttes (voir figure 7.22). En s'abaissant, la vanne module le débit de phase dispersée, et Willaime *et al.* ont montré dans la référence [152] qu'il existe, selon le régime d'écoulement, de larges zones d'accrochage de la fréquence d'émission sur la fréquence dite « de forçage ». Cette approche mécanique est très efficace mais présente

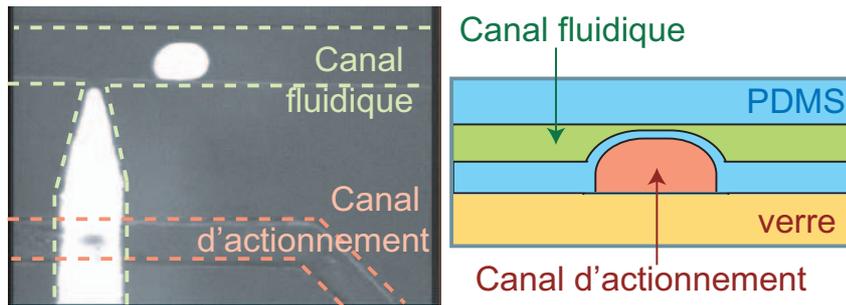


FIG. 7.22: Exemple d'action mécanique sur l'écoulement [152] : principe de l'actionnement et schéma d'une vanne.

quelques défauts. Elle est tout d'abord liée à l'existence de parties mobiles dans le canal. Cela limite le choix des matériaux de fabrication et peut compliquer considérablement la réalisation du système microfluidique. De plus, la modulation en débit est limitée par le volume de canal situé sous la vanne $\delta Q = \delta V f_f$: cela limite l'amplitude de la modulation et peut en réduire l'efficacité. Enfin, comme tout actionneur mécanique, la vanne est sujette à l'usure et son temps de réponse est limité par les propriétés des matériaux qui la composent [50].

Nous appliquons ici la connaissance acquise durant cette thèse de l'action d'un champ électrique sur un système diphasique pour apporter un élément de contrôle supplémentaire dans la formation de gouttes. Un champ électrique localisé dans la zone de formation des gouttes modifie les écoulements et change les caractéristiques de l'émulsion formée. Dans ce paragraphe, je présente tout d'abord ces modifications induites par la présence du champ électrique. Je montre ensuite les possibilités apportées par la modulation du champ, illustrées par quelques exemples pratiques.

7.3.1 Système expérimental

On étudie la formation de gouttes sous champ dans une géométrie en T. Le système expérimental est schématisé sur la figure 7.23. Il est constitué de quatre couches superposées :

- une lame de verre d'épaisseur 1 mm
- une couche métallique dans laquelle sont gravées les électrodes (10 nm de chrome et 200 nm d'or)
- une couche d'isolation, faite en SU8 2007, d'épaisseur $7\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$
- une couche épaisse de PDMS dans laquelle est moulé le canal ($w=150\ \mu\text{m}$, $h \approx 50\ \mu\text{m}$).

Les écoulements sont contrôlés par pression hydrostatique. Les gouttes sont formées au niveau d'une jonction en T, où l'on met en contact la phase aqueuse et la phase organique. La phase aqueuse, ou « eau », est une solution aqueuse de fluorescéine à 0.05% en masse (voir chapitre 1). La phase organique, ou « huile », est constituée d'un mélange d'hexadécane et de SPAN80 à 0,5% en masse. Grâce à l'hydrophobie générale du système, on forme au niveau de cette jonction des gouttes d'eau dans l'huile.

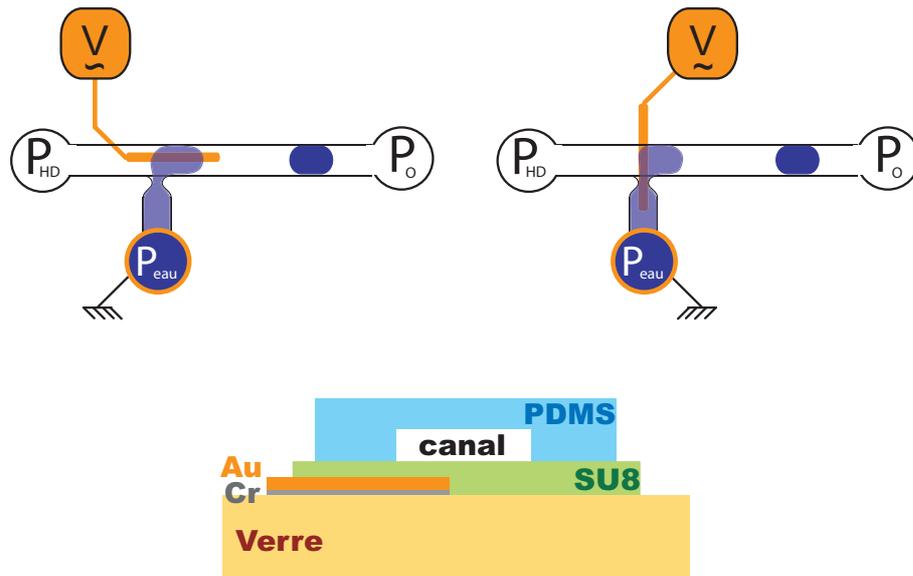


FIG. 7.23: Schéma du dispositif microfluidique.

On cherche à appliquer un champ localisé à la sortie du canal d'arrivée d'eau. La phase aqueuse est conductrice (voir tableau 4.1). Nous relierons donc le canal d'eau à la masse du générateur : la langue d'eau, avant la formation de la goutte, constitue la première électrode. La deuxième électrode, constituée d'une couche métallique évaporée sur le verre, est placée en sortie du canal d'arrivée d'eau.

Le potentiel alternatif carré⁶ est imposé comme expliqué au paragraphe 5.1 et sur la figure 7.24. Sa fréquence est de 1500 Hz, ce qui est très supérieur à la fréquence caractéristique des phénomènes observés : la fréquence d'émission des gouttes varie entre 0,1 et 10 Hz.

La visualisation des gouttes fluorescentes se fait sous microscope inversé en réflexion, grâce à une lampe à mercure et par l'intermédiaire d'un cube GFP (voir chapitre 1). On utilise MATLAB ou SCION IMAGE pour mesurer la taille des gouttes, leur fréquence et leur vitesse.

7.3.2 Cadre d'analyse théorique

Dans cette série d'expériences, la phase aqueuse est conductrice. Il faut donc être prudent quant à l'application de notre modèle, conçu initialement pour des diélectriques parfaits.

- Dans la limite infiniment conductrice, l'interface est une équipotentielle et le champ qui règne à l'intérieur de la goutte est nul. La configuration des lignes de champ ainsi que l'expression du tenseur des contraintes sont alors conservées.
- Le cas intermédiaire, défini par des rapports finis de conductivités et de permittivités diélectriques, est traité par le modèle du diélectrique partiellement conducteur (*leaky dielectric*), proposé par Taylor en 1966 [134]. Il existe alors une contrainte électromécanique

⁶On confond par la suite le potentiel et sa valeur effective que l'on note V .

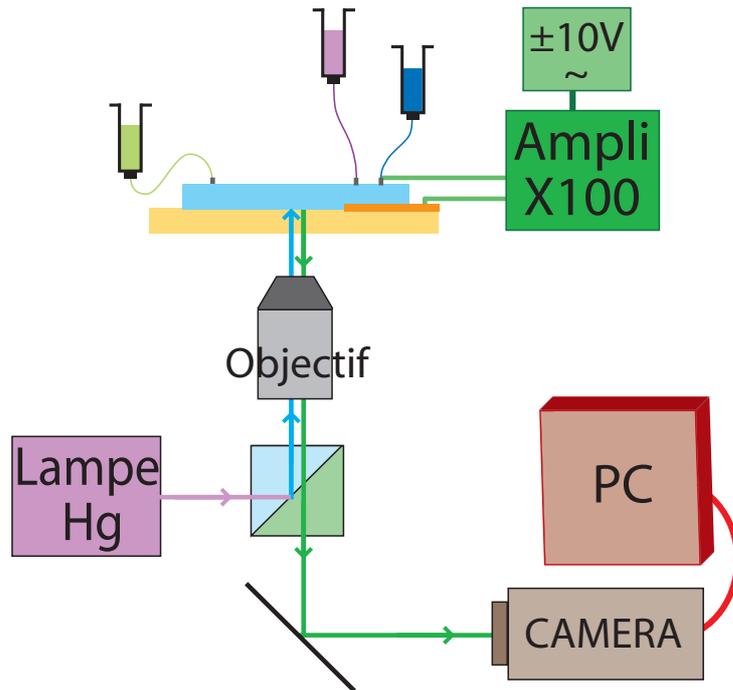


FIG. 7.24: Schéma du montage expérimental.

tangentielle à l'interface qui peut donner naissance à des recirculations au sein d'une goutte isolée [15].

Ici, le potentiel de la colonne d'eau est imposé. L'action du champ électrique sur l'eau peut alors simplement s'interpréter dans un cadre d'analyse développé pour l'électromouillage [91, 67, 11] : les forces mises en jeu sont analogues à celle qui s'applique sur les armatures d'un condensateur, la colonne d'eau jouant le rôle de deuxième électrode.

La contribution électrique à l'énergie libre dans un condensateur s'écrit :

$$\mathcal{F} = -\frac{CV^2}{2} \simeq -\frac{\varepsilon SV^2}{2d} \quad (7.6)$$

Le système évolue donc vers une diminution de la distance interélectrode ou une augmentation de la surface en vis-à-vis : la colonne d'eau est attirée par l'électrode opposée.

En se détachant de la colonne d'eau, le potentiel de la goutte redevient libre [92, 12]. Sa forme s'ajuste donc suivant une loi similaire à celle développée précédemment. Pour une étude quantitative en ce cas, nous aurions sans doute à prendre en compte le modèle du diélectrique partiellement conducteur. Nous allons nous limiter dans ce qui suit à une étude phénoménologique.

7.3.3 Émission des gouttes sous champ électrique

Intéressons-nous en premier lieu à l'effet d'un champ électrique appliqué au niveau de la jonction en T. Le champ est créé par une différence de potentiel appliquée entre la colonne d'eau

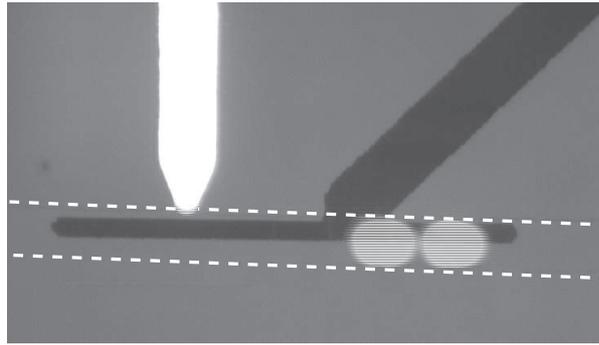


FIG. 7.25: Photographie en fluorescence du système expérimental. La goutte semble double car les films sont entrelacés : la caméra enregistre en un cinquantième de seconde les lignes de pixels paires puis au cinquantième de seconde suivant les lignes impaires.

et une électrode.

Je vais tout d'abord présenter les effets d'une variation de potentiel sur les caractéristiques de l'émulsion. Je traiterai ensuite de l'influence de la géométrie du système fluide et de la disposition des électrodes.

Effet du potentiel imposé : l'électrode chargée agit-elle comme une « pompe à eau » ?

On s'intéresse à la formation de goutte dans la géométrie photographiée sur la figure 7.25. On y étudie l'effet d'une différence de potentiel entre l'électrode et la colonne d'eau : L'eau est attirée vers l'électrode d'or, qui, en première approximation, peut alors se concevoir comme une « pompe à eau ». Pour vérifier la validité de cette analogie, nous comparons les effets de la pression d'eau et du potentiel imposé sur les caractéristiques des gouttes formées.

On peut en premier lieu estimer grossièrement l'équivalence entre une différence de potentiel et une différence de pression si on assimile le système {colonne d'eau/électrode} à un condensateur :

$$\Delta P \simeq \frac{\varepsilon V^2}{2d^2} = \xi V^2 \quad (7.7)$$

En estimant dans notre système la distance moyenne entre la colonne d'eau et l'électrode $d = 50\mu\text{m}$, on estime $\xi \approx 4 \text{ mPa/V}^2$.

La figure 7.26 présente l'évolution de la fréquence d'émission f_0 en fonction de la pression d'eau P_{eau} à potentiel nul et du potentiel V à pression fixée. Pour comparer quantitativement les effets de la pression sur la colonne d'eau et du potentiel, on réalise des ajustements sur chacune de ces courbes : $f_0(P_{eau}) = aP_{eau} + b$ et $f_0(V) = cV^2 + d$. Ces deux ajustements sont tracés sur la figure 7.26 et la valeur des coefficients est donnée en légende de la figure. On remarque que le rapport des coefficients des ajustements proposés est du même ordre de grandeur que le coefficient ξ : $c/a = \xi_{mes} = 2,5 \text{ mPa/V}^2$.

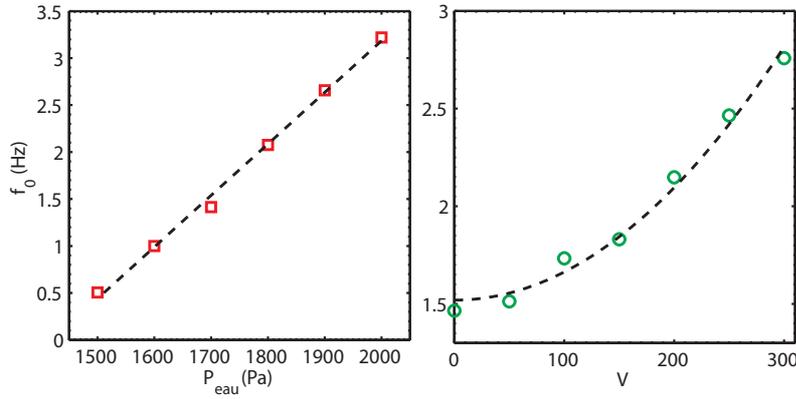


FIG. 7.26: Fréquence d'émission des gouttes. À gauche, en fonction de la pression d'eau ($V = 0$) : $f_0 = aP_{\text{eau}} + b$, avec $a=5,5 \cdot 10^{-3}$ Hz/Pa et $b=-7,8$ Hz. À droite, en fonction du potentiel imposé ($P_{\text{eau}}=1700$ Pa) : $f_0 = cV^2 + d$, avec $c=1,4 \cdot 10^{-5}$ Hz/V² et $d=1,5$ Hz.

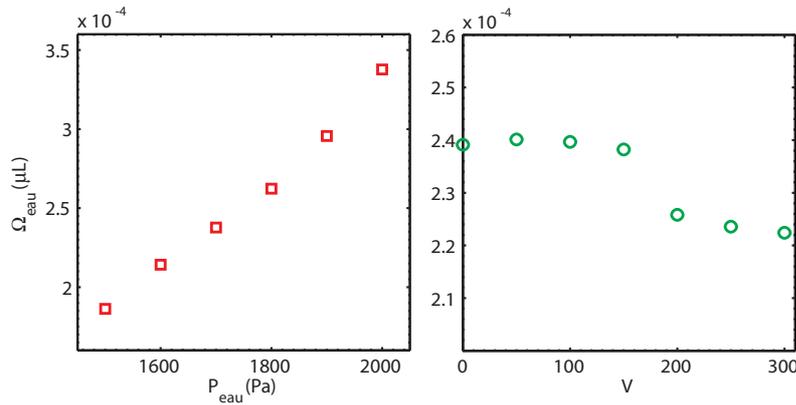


FIG. 7.27: Volume des gouttes d'eau formées. À gauche, en fonction de la pression d'eau ($V = 0$). À droite, en fonction du potentiel imposé ($P_{\text{eau}}=1700$ Pa).

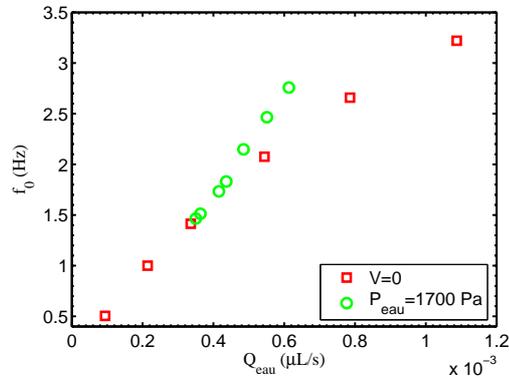


FIG. 7.28: Fréquence d'émission en fonction du débit total d'eau : \square représente les expériences à potentiel nul et \circ celles à pression fixée.

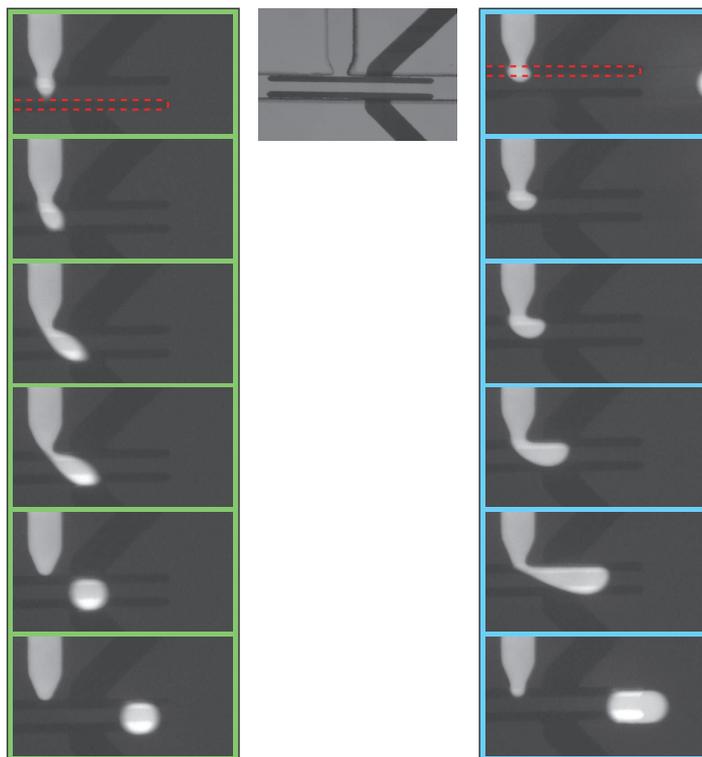


FIG. 7.29: Électrode parallèle au canal principal dans une jonction en T : formation de gouttes pour deux emplacements d'électrodes. La charge de l'électrode du bas (série de gauche) produit des gouttes quasi-circulaires à 2,2 Hz. La charge de l'électrode du haut (série de droite) produit de longues gouttes à 1,8 Hz.

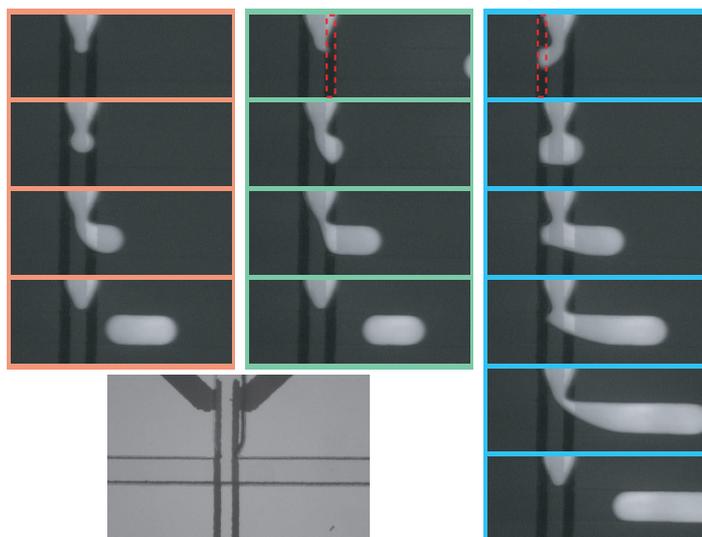


FIG. 7.30: Émission d'une goutte dans une jonction en T sans champ et pour deux emplacements d'électrode, à pression d'eau et d'huile constante : à gauche, le potentiel est nul. La charge de l'électrode de droite (au centre) produit des gouttes légèrement plus petites à une fréquence inchangée par rapport au système sans champ. La charge de l'électrode de gauche (à droite) produit des gouttes deux fois plus longues et à une fréquence environ 30% supérieure.

De même, la figure 7.27 présente l'évolution du volume Ω_{eau} des gouttes formées en fonction de la pression d'eau et du potentiel imposé. Pour cette grandeur, l'effet du potentiel imposé n'est pas comparable à celui de la pression d'eau : le volume des gouttes augmente fortement avec la pression d'eau, mais est faiblement décroissant avec le potentiel imposé. En effet, la proximité de l'électrode déforme notablement l'interface. Si on augmente la tension, on peut tendre vers un cône de Taylor [133]. On ne peut alors pas limiter l'action du champ à la simple surpression qu'il exerce sur l'interface.

Les résultats exposés sur la figure 7.28 vont dans ce sens. On trace la fréquence d'émission des gouttes en fonction du débit total d'eau $Q_{eau} = \Omega_{eau}f_0$. À faible potentiel, la courbe à potentiel variable suit la courbe à pression variable, pour s'en détacher lorsque le potentiel augmente.

En résumé, l'équivalence entre la surpression de la colonne d'eau et le potentiel imposé n'est pas valable quantitativement, du fait de la déformation significative des interfaces sous champ électrique élevé. Elle permet cependant de décrire l'évolution des phénomènes de manière qualitative à champ faible et peut dans ce contexte servir d'appui au raisonnement.

L'efficacité du potentiel est très sensible à la position des électrodes

Regardons tout d'abord l'influence de la disposition de l'électrode dans le canal. Les figures 7.29 représentent les séquences photographiques de formation d'une goutte dans un même canal pour deux positions d'électrodes. L'eau est visiblement attirée par l'électrode chargée et, de ce fait, s'écoule différemment dans la jonction : cela donne naissance, selon la position de cette électrode, à deux émulsions aux caractéristiques différentes. La figure 7.31 propose un exemple chiffré de ce phénomène sur un système à électrodes perpendiculaires au canal principal. On applique successivement un potentiel sur chacune des électrodes du système photographié, et on relève les caractéristiques de l'émulsion. Ce système présente deux caractéristiques remarquables, selon que l'on charge l'une ou l'autre des électrodes.

- Pour une mise sous tension de l'électrode de droite, les effets du champ sont plus marqués que dans le système précédemment étudié (photographié sur la figure 7.25) : entre $V=0$ et $V=200V$, f_0 est multipliée par 6 et le rapport des coefficients d'ajustement de la fréquence ξ_{mes} y est 2,3 fois supérieur.
- Pour une mise sous tension de l'électrode de gauche, les effets du champ sont quasiment nuls : sa disposition ne lui permet pas d'agir efficacement sur l'écoulement d'eau, dans la gamme de potentiels que l'on a imposés.

Ainsi, une différence de position d'une cinquantaine de microns peut entièrement changer l'influence d'un potentiel imposé sur les caractéristiques de l'émulsion formée.

Notons pour finir que pour certains emplacements d'électrodes, tels que ceux représentés sur la figure 7.32, l'application d'un champ électrique peut permettre de stabiliser un écoulement co-courant au niveau de la zone de formation.

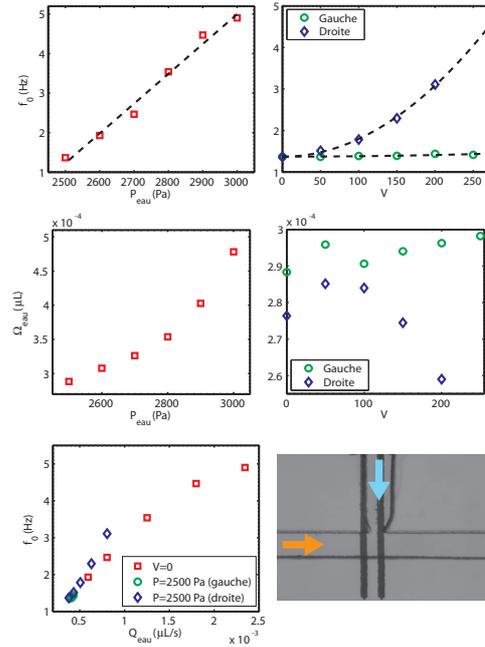


FIG. 7.31: Électrodes parallèles au canal d'arrivée d'eau dans une jonction en T : photographie du dispositif et caractéristiques de l'émulsion en fonction de la pression d'eau ou du potentiel imposé. La pression d'huile est fixée à 2700 Pa. Dans les courbes relatives à la fréquence d'émission de l'émulsion, les ajustements proposés sont les suivants. Pour la courbe à potentiel nul : $f_0 = aP_{eau} + b$, avec $a=7,5 \cdot 10^{-3}$ Hz/Pa et $b=-17$ Hz. Pour la courbe à pression fixée, avec l'électrode de droite mise au potentiel V : $f_0 = cV^2 + d$, avec $c=4,3 \cdot 10^{-5}$ Hz/V² et $d=1,4$ Hz.

L'efficacité du champ est sensible à la géométrie de l'écoulement

Dans ce paragraphe, nous montrons que l'influence du champ électrique appliqué est directement dépendante de la géométrie de l'écoulement en comparant les données expérimentales recueillies sur la formation de gouttes dans une géométrie en T ou de type « focalisation hydrodynamique ».

La figure 7.33 analyse l'émission de gouttes sous champ en focalisation hydrodynamique. Dans cette géométrie, la fréquence et la taille des gouttes sont beaucoup plus sensibles à l'effet du champ que dans une jonction en T : entre $V=0V$ et $V=250V$, la fréquence est multipliée par 5 et le rapport des coefficients d'ajustement de la fréquence ξ_{mes} est deux à trois fois supérieur à celle d'une jonction en T. Ce qui est ici particulièrement remarquable, c'est la grande influence du champ sur le volume des gouttes : il est divisé par 4 dans le même intervalle de potentiels. On voit enfin sur la courbe représentant la fréquence en fonction du débit d'eau que la courbe à potentiel variable se décolle de celle à potentiel nul de façon beaucoup plus prononcée.

Ces résultats indiquent très probablement que l'interface est plus fortement déformée en focalisation hydrodynamique : le confinement de la phase dispersée avant la formation de la goutte n'y intervient que par l'intermédiaire de l'écoulement de phase continue. Il est donc

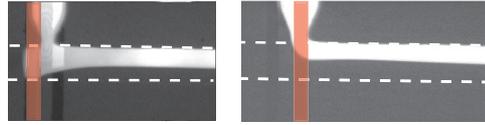


FIG. 7.32: Écoulement co-courant dans une jonction en T induit par le potentiel imposé sur les électrodes pour deux emplacements d'électrodes différents. L'électrode chargée est soulignée en rouge.

moins rigoureux que dans le cas de la géométrie en T, où le confinement est imposé par les parois du canal.

On vérifie cette hypothèse en regardant des séquences de formation d'une goutte en focalisation hydrodynamique présentées sur la figure 7.34. À partir d'une différence de potentiel de 200V entre la langue d'eau et l'électrode, la langue prend une forme conique. La formation la goutte se fait au niveau de l'électrode et non plus dans la constriction. Pour une telle différence de potentiel, les gouttes sont encore régulières. À 300V en revanche, l'interface eau/huile devient instable et la formation de goutte désordonnée : la fréquence d'émission ainsi que la taille de la goutte varient fortement d'un événement à l'autre.

En résumé, moins le confinement de la zone de formation est important, plus les caractéristiques de l'émulsion produite sont modifiées par la présence du champ.

Bilan

Nous avons montré qu'à faible potentiel, on peut considérer que l'électrode se comporte comme une pompe à eau : augmenter le potentiel est équivalent à augmenter la pression d'eau. Ce raisonnement est valable tant que l'interface n'est pas trop déformée par le champ. Le potentiel de transition dépend fortement de la géométrie du système, tant fluide qu'électrique : la déformation de l'interface est inhibée si

- la géométrie de la jonction confine fortement la goutte pendant sa formation ;
- la position de l'électrode contrarie peu le mouvement naturel de la goutte sans champ.

Nous allons à présent étudier la possibilité de moduler le potentiel appliqué afin de contrôler de façon plus précise et dans une plus grande gamme les caractéristiques de l'émulsion formée.

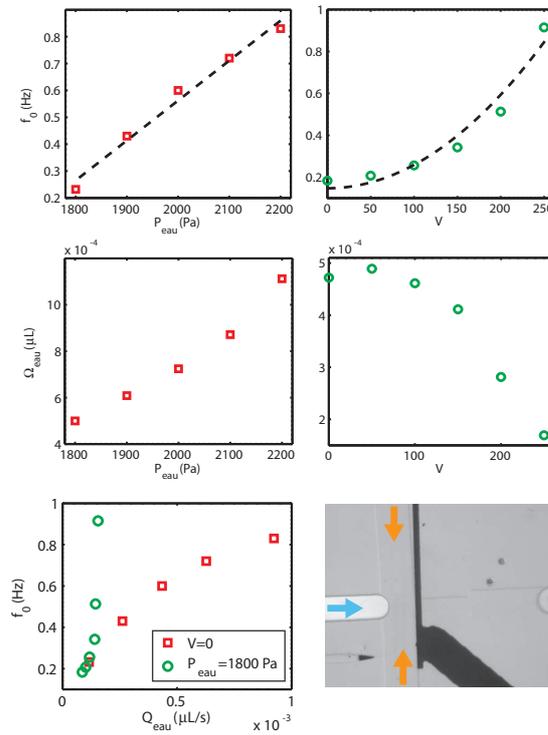


FIG. 7.33: Formation de gouttes dans une géométrie de type focalisation hydrodynamique. Photographie du dispositif et caractéristiques de l'émulsion en fonction de la pression d'eau ou du potentiel imposé. La pression d'huile est fixée à 1900 Pa. Dans les courbes relatives à la fréquence d'émission de l'émulsion, les ajustements proposés sont les suivants. Pour la courbe à potentiel nul : $f_0 = aP_{eau} + b$, avec $a=1,5 \cdot 10^{-3}$ Hz/Pa et $b=-2,4$ Hz. Pour la courbe à pression fixée : $f_0 = cV^2 + d$, avec $c=1,1 \cdot 10^{-5}$ Hz/V² et $d=0,15$ Hz.

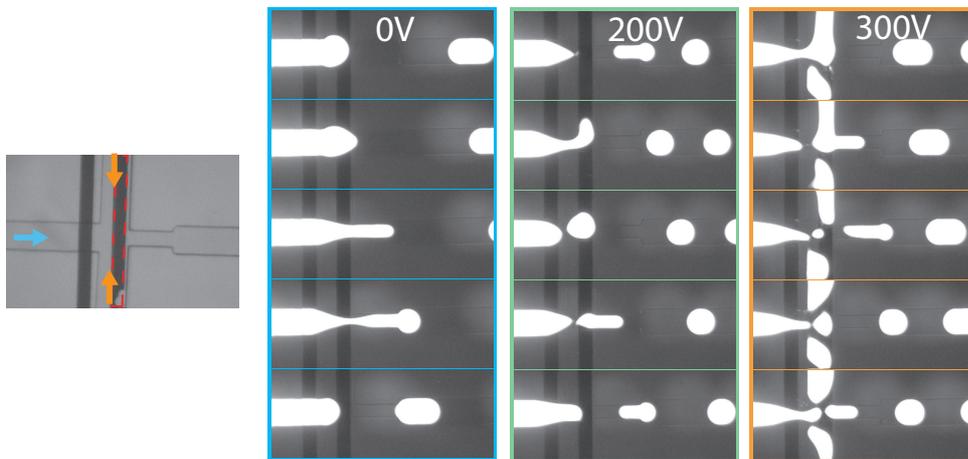


FIG. 7.34: Formation d'une goutte en géométrie de type focalisation hydrodynamique pour différents potentiels imposés : 0V (à gauche), 200V (au milieu) et 300V (à droite).

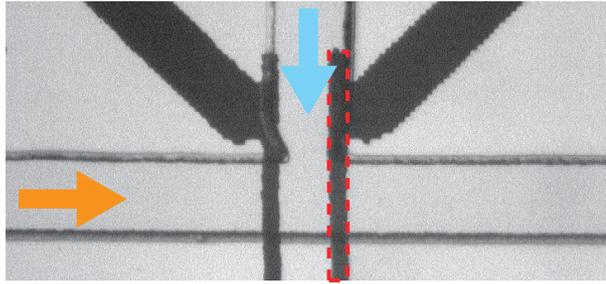


FIG. 7.35: Système expérimental étudié. Canal en PDMS de $150 \mu\text{m}$ de large et $50 \mu\text{m}$ de profondeur. Le potentiel V est appliqué à l'électrode de droite.

7.3.4 Émission de gouttes sous champ électrique modulé en amplitude

Nous étudions ici l'effet de la modulation du champ électrique par une fréquence proche de celle d'émission des gouttes. Nous choisissons de moduler le signal en amplitude avec un signal carré⁷. Ces expériences ont été réalisées avec l'aide d' Alice MacDonald, étudiante en troisième année au MIT et stagiaire au laboratoire de juin à août 2006.

Lorsqu'on applique un champ modulé à une fréquence proche de la fréquence d'émission naturelle, il existe des conditions de débit et d'amplitude du champ pour lesquelles l'émission des gouttes suit exactement le créneau de champ. On dit alors que la fréquence d'émission s'accroche à la fréquence de forçage. Si la fréquence de forçage est proche d'un multiple de la fréquence naturelle (de 2 à 5 fois), on peut également observer de tels phénomènes : par exemple, si la fréquence de forçage est à peu près deux fois supérieure à la fréquence naturelle, le système peut émettre une goutte tous les deux créneaux de champ. On dit alors que l'on se trouve dans la bande d'accrochage 1 : 2.

Dans ce paragraphe, je présente un cadre d'analyse systématique de l'influence de l'amplitude du forçage et des pressions imposées sur un système particulier. J'en dégage des lois générales d'efficacité du forçage qui servent par la suite à choisir des paramètres de contrôles convenables pour les applications du champ modulé.

Effets de l'amplitude du forçage

On s'intéresse au système d'émission de goutte photographié sur la figure 7.35. Nous réalisons ici une étude systématiquement de l'effet de l'amplitude du forçage sur les fréquences d'émission. On fixe les pressions d'entrées et de sortie : dans cet état « naturel », la fréquence d'émission est $f_0=7,6 \text{ Hz}$, le volume des gouttes est de $3,1 \text{ nL}$ avec un écart-type de $0,7\%$, leur vitesse moyenne est de $3,5 \text{ mm/s}$. Afin de déterminer l'influence de l'amplitude du potentiel sur l'efficacité du forçage, on explore l'espace des variables de contrôle $\{V, f_f\}$: pour chaque couple de variables,

⁷Ainsi, lorsqu'il est fait référence à un signal d'amplitude V et de fréquence de forçage f_f , il s'agit d'un signal carré d'amplitude V , de fréquence 1500 Hz , modulé à 100% en amplitude par un signal carré à la fréquence f_f . De même, je désigne par forçage l'application d'un potentiel modulé destiné à changer la fréquence d'émission.

on détermine s'il existe ou non une fréquence d'émission de gouttes bien définie et on relève sa valeur.

Pour déterminer l'existence et la valeur de la fréquence d'émission, on trace le spectre de fréquence du signal, dont quelques exemples sont représentés sur la figure 7.36. Ils confirment que la fréquence mesurée, si elle existe, est une fraction de la fréquence de forçage. Nous avons relevé des fréquences égales à un quart, un tiers, la moitié ou l'unité de la fréquence de forçage. Dans le cas où celle-ci n'est pas définie, on obtient un spectre quasi-périodique : il est constitué d'un ensemble de pics fins dont les fréquences sont une combinaison linéaire à coefficients entiers de deux fréquences indépendantes (dont la fréquence de forçage) [16].

On peut alors tracer l'évolution de la fréquence mesurée lorsqu'elle est définie en fonction de la fréquence de forçage. La figure 7.37 illustre cette évolution en paliers de pente 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 et 1 : 4. On peut choisir de représenter ces paliers dans l'espace de coordonnées $\{f_0/f_f, f_{mes}/f_f\}$, comme cela est fait sur la figure 7.38. Dans cet espace, les points se placent sur une courbe en forme d'escalier⁸.

On reporte ensuite l'ensemble de ces résultats sous la forme d'un diagramme de phase dans l'espace $\{f_0/f_f, V\}$ comme représenté sur la figure 7.39. Dans cet espace, les différents régimes de forçage forment des langues – dites langues d'Arnold [124]– qui s'élargissent quand l'amplitude de forçage augmente. En dehors de ces langues, nous avons relevé des comportements de type quasi-périodiques. Aux grandes amplitudes de forçage testées, nous obtenons une largeur de la bande d'accrochage 1 : 1 de 0,8 à 1,7 fois la fréquence naturelle d'émission.

Cette étude confirme que, pour être efficace, le forçage doit avoir une amplitude suffisante. Il existe cependant une amplitude limite au delà de laquelle la production de gouttes ne va plus être stable : elle montre alors les propriétés d'un régime chaotique. Le diagramme de phase d'un second système, présenté sur la figure 7.40, présente cette limite supérieure. La géométrie étudiée est de type focalisation hydrodynamique. Dans cette géométrie et pour un champ non modulé, nous avons noté au paragraphe 7.3.3 que les interfaces se déstabilisent plus facilement : la figure 7.34 montre notamment qu'il existe un potentiel au-delà duquel l'interface devient instable et la production de gouttes non-contrôlée.

Le forçage permet de découpler les caractéristiques de l'émulsion produite

On s'intéresse à la variation du débit d'eau avec le forçage, lorsque la production de gouttes est contrôlée. Sur la figure 7.41, on reporte la mesure du volume des gouttes produites, normalisé par le volume naturel. On peut alors calculer le débit d'eau en fonction de la fréquence, comme cela est reporté sur la même figure. On vérifie alors que ce débit est constant et vaut en moyenne 1,05 fois le débit naturel avec un écart type relatif de 4%. Ce résultat indique que nous avons découplé de façon efficace le débit d'eau de la fréquence d'émission.

⁸Les points se placent idéalement sur une courbe de type « escalier du diable » [64].

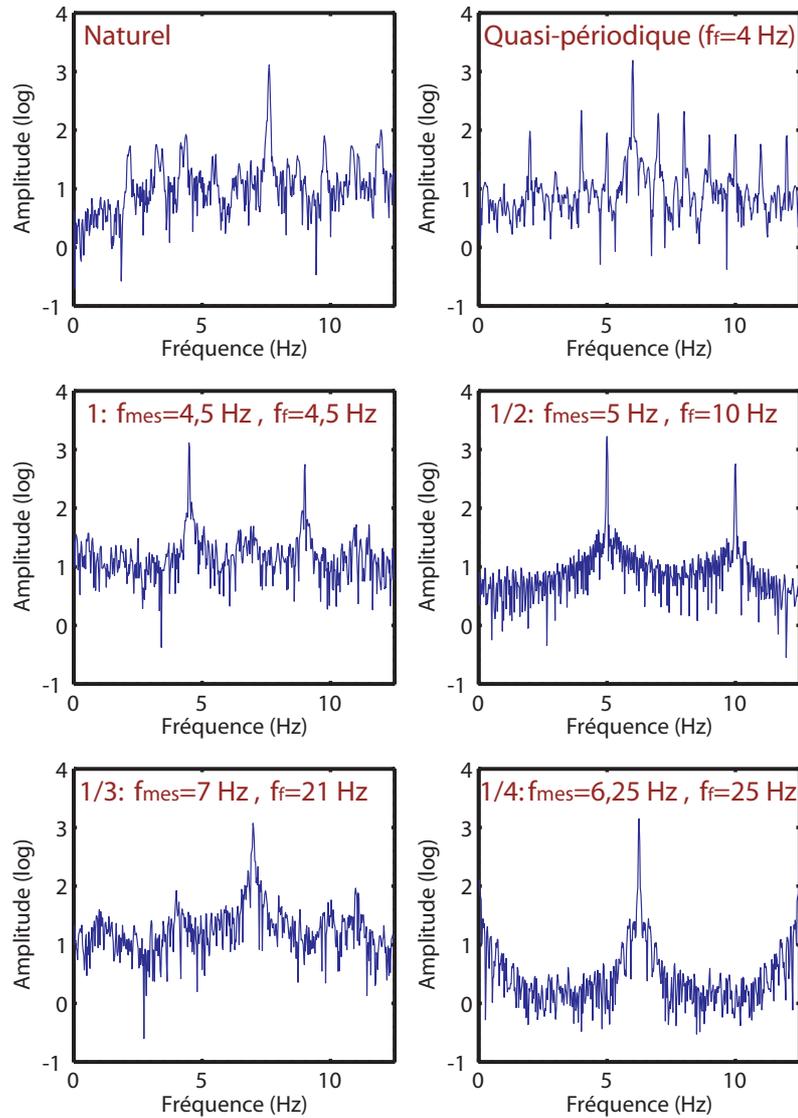


FIG. 7.36: Exemples de spectres de fréquences : on choisit un point de l'image qui se situe à l'intérieur du canal après la jonction. On trace autour de ce point un carré de 10 pixels de côté et on mesure l'intensité moyenne sur ce carré au cours du temps. Le spectre est défini comme le logarithme du module de la transformée de Fourier de ce signal en fonction de la fréquence.

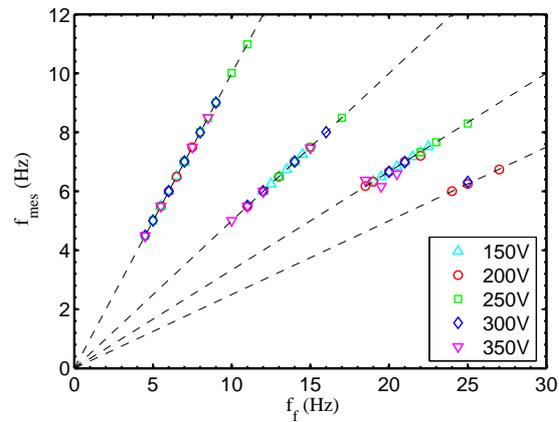


FIG. 7.37: Évolution de la fréquence mesurée en fonction de la fréquence de forçage. Les courbes de pentes 1, 1/2, 1/3 et 1/4 sont représentées en pointillés.

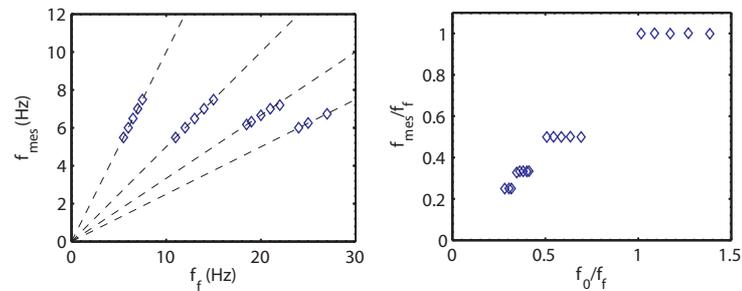


FIG. 7.38: $V=200V$. À gauche : fréquence mesurée en fonction de la fréquence de forçage. À droite : fréquence mesurée en fonction de la fréquence naturelle, toutes deux normalisées par la fréquence de forçage.

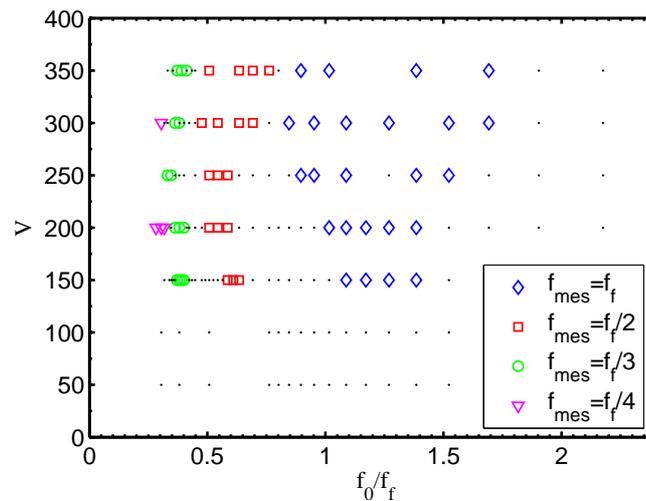


FIG. 7.39: Diagramme de phase $\{f_0/f_f, V\}$. Le rapport entre la fréquence mesurée et la fréquence de forçage est représenté par différents symboles. Les points représentent les points de l'espace pour lesquels on a relevé un régime quasi-périodique.

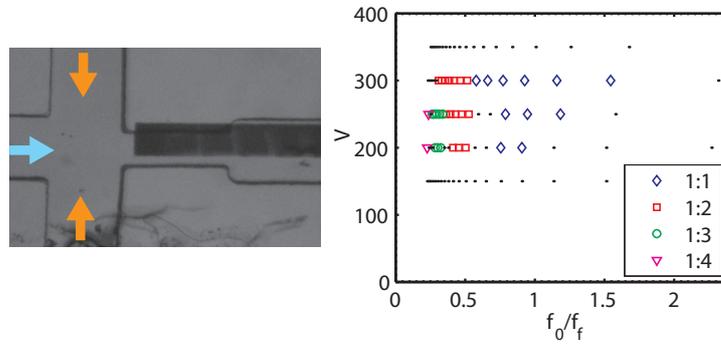


FIG. 7.40: Diagramme de phase $\{f_0/f_f, V\}$ du système présenté sur la photographie de gauche. La fréquence naturelle est $f_0=2,7$ Hz.

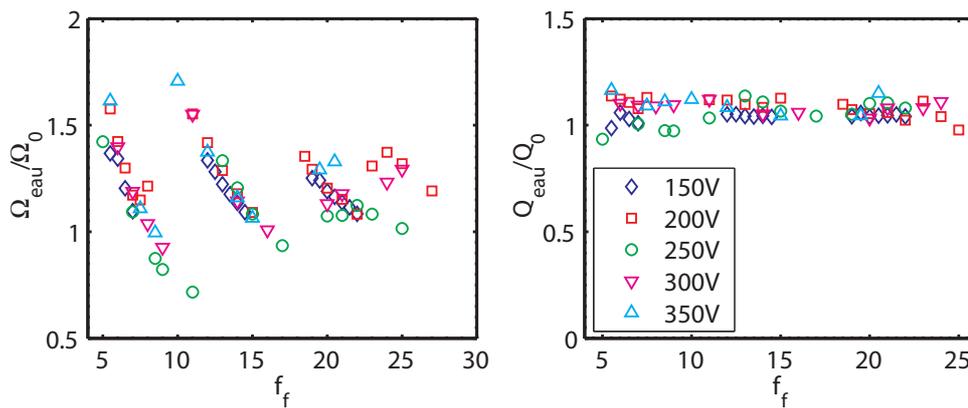


FIG. 7.41: Volume des gouttes et débits en fonction de la fréquence de forçage pour différents potentiels imposés.

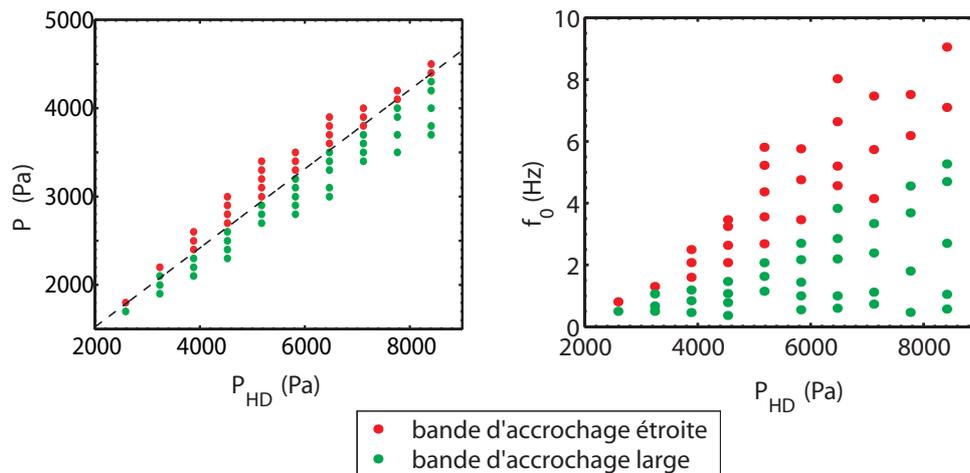


FIG. 7.42: Diagrammes de phases : influence des pressions d'entrée sur l'efficacité du forçage. Ici, on considère le forçage efficace si la largeur de la bande d'accrochage 1 : 1 est au moins la moitié de la fréquence naturelle d'émission. La frontière en pointillés a pour équation $P_{eau}^* = \alpha P_{HD} + \beta$ avec $\alpha = 0,45$ et $\beta = 630$ Pa. La différence de potentiel est fixée à 250V.

Domaine d'efficacité du forçage

Dans les paragraphes précédents, nous avons réalisé l'étude de la réponse du système dans des conditions de pressions fixées. Il nous faut à présent étudier l'influence des deux autres paramètres de contrôle de notre expérience, à savoir la pression d'eau et la pression d'huile.

Nous reprenons le système du paragraphe précédent. Le potentiel de l'électrode est fixé à $V = 250$ V. Nous explorons alors l'espace des paramètres $\{P_{HD}, P_{eau}\}$ et reportons sur un diagramme de phase la réponse à cette question : la bande d'accrochage 1 : 1 a-t-elle une largeur supérieure ou égale à la moitié de la fréquence naturelle d'émission. Ce diagramme est représenté sur la figure 7.42. On trace également le diagramme dans l'espace de paramètres $\{P_{HD}, f_0\}$, afin de repérer les fréquences accessibles au forçage.

Ces diagrammes nous apprennent qu'un forçage efficace nécessite une faible pression d'eau ou une grande pression d'huile. Nous avons montré au paragraphe 7.3.3 que l'effet de l'électrode chargée est équivalent en première approximation à l'effet d'une surpression sur la colonne d'eau. Une différence de pression hydrostatique trop importante rend comparativement l'effet du champ électrique négligeable. En d'autres termes, il faut rapporter l'amplitude du forçage à l'amplitude du processus naturel à la base de la production de gouttes.

Nous proposons ici une étude rapide de la forme de la frontière d'efficacité de l'accrochage. Supposons l'existence d'une perte de charge critique sur la colonne d'eau ΔP^* au delà de laquelle le forçage n'est plus efficace⁹ : la frontière entre les deux domaines est alors une droite. On peut évaluer la pente de la frontière en utilisant le formalisme des résistances hydrodynamiques. À partir de l'équation de conservation des débits, on obtient l'expression de la différence de pression

⁹le critère d'efficacité est ici le rapport de la largeur de la bande d'accrochage 1 : 1 et de la fréquence naturelle.

sur la colonne d'eau :

$$\Delta P = P_{eau} R_{\parallel} \left(\frac{1}{R_{HD}} + \frac{1}{R} \right) - P_{HD} \frac{R_{\parallel}}{R_{HD}}$$

où R_{eau} , R_{HD} et R_s sont les résistances des deux canaux d'entrées et du canal de sortie et R_{\parallel} est la résistance équivalente aux trois canaux en parallèle. En supposant un ΔP^* critique pour l'efficacité du forçage, on obtient une équation pour la frontière :

$$P_{eau}^* = P_{HD} \frac{R_s}{R_{HD} + R_s} + \Delta P^* \frac{R_{eau}}{R_{eau} - R_{\parallel}}$$

La viscosité de l'huile vaut environ 3 fois celle de l'eau et les canaux d'entrées et de sortie ont tous la même longueur. On considère en outre que le canal de sortie est uniquement rempli d'huile. On estime alors la pente de la frontière :

$$\alpha_{calc} = \frac{R_s}{R_{HD} + R_s} \approx 0,5$$

Ce résultat est cohérent avec l'ajustement linéaire tracé sur le diagramme de la figure 7.42 :

$$P_{eau}^* = \alpha_{mes} P_{HD} + \beta_{mes}$$

avec $\alpha_{mes} = 0,45$ et $\beta_{mes} = 630$ Pa. On peut alors estimer la perte de charge critique pour la condition énoncée :

$$\Delta P^* = \frac{\beta_{mes} (R_{eau} - R_{\parallel})}{R_{eau}} = 210 \text{ Pa} \quad (7.8)$$

Ce résultat est à nouveau cohérent avec une surpression de la forme $\Delta P^{elec} \approx \varepsilon V^2 / 2d$ (voir paragraphe 7.3.3) : $\Delta P^{elec} \approx 220$ Pa.

Cette étude de la relation entre la perte de charge critique et le potentiel imposé n'est réalisée que pour un unique couple de variables. Elle indique simplement que si la perte de charge hydrostatique est supérieure à une surpression critique dépendante du champ appliqué, on peut considérer que le forçage n'est plus efficace.

7.3.5 Exemples de production de gouttes contrôlée par un champ électrique

Pour terminer cette étude, nous illustrons par trois exemples l'intérêt de l'application d'un champ électrique modulé au niveau de la zones de formation des gouttes.

Stabilisation des fréquences d'émission

Lorsque l'on travaille à faibles pressions imposées, les fréquences d'émissions ne sont pas suffisamment stables pour une utilisation fiable de longue durée. Ce manque de reproductibilité vient de l'importance relative du moindre saut de pression dans le système. De même, la production de gouttes en géométrie de fort rapport d'aspect est délicate et peu reproductible. Un

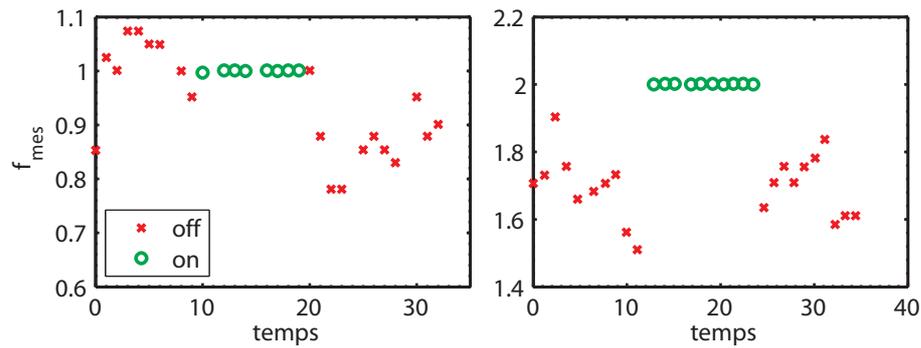


FIG. 7.43: Stabilisation de la fréquence d'émission par forçage électrique pour deux fréquences naturelles. Les mesures sont réalisées toutes les trois minutes. Cet intervalle définit l'unité de temps utilisée.

dispositif permettant de jouer sur la fréquence d'émission peut alors en premier lieu servir de « stabilisateur ». Une telle application est représentée sur la figure 7.43 pour deux fréquences naturelles d'émission. Les écart-types relatifs de la fréquence sans forçage varient de 5 à 7%. Grâce au forçage, l'écart-type relatif dans les mesures devient inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ – la précision relative de la mesure de fréquence étant de 10^{-3} . Ainsi, en utilisant un champ modulé au voisinage de la fréquence naturelle, nous avons stabilisé la fréquence d'émission d'un système de production de gouttes pendant plus de 30 min. Cette application est *a priori* la plus aisée à réaliser : on force le système au voisinage de sa fréquence d'émission et ce type de conditions favorise en général le couplage des phénomènes.

Émetteur de gouttes « à la demande »

Produire une goutte à la demande peut avoir de multiples applications, notamment dans le domaine de l'analyse. Pour réaliser ce dispositif, on règle les pressions de façon à ce que, sans champ, aucune goutte ne soit émise : la surpression sur la colonne d'eau n'est pas suffisante pour dépasser le saut de pression capillaire du ménisque. On applique alors le potentiel modulé sur une électrode placée à la sortie du canal d'eau. Nous avons ainsi formé des gouttes de façon stable jusqu'à une fréquence de 1 Hz. Les fréquences accessibles sont limitées par le potentiel imposé, la résistance hydrodynamique du canal d'eau et la surpression nécessaire pour dépasser le saut de pression capillaire. Notons enfin que cette production de gouttes à la demande est par nature limitée aux écoulements contrôlés en pression.

Contrôle des fréquences d'émission

L'application la plus évidente d'un tel phénomène de couplage est le contrôle efficace et rapide de la fréquence d'émission. La figure 7.44 montre un exemple où la fréquence d'émission suit la fréquence de forçage de 0,3 à 2 fois la fréquence naturelle d'émission. On remarque qu'au delà d'une fréquence de 6 Hz, la fréquence d'émission est égale à la moitié de la fréquence de forçage :

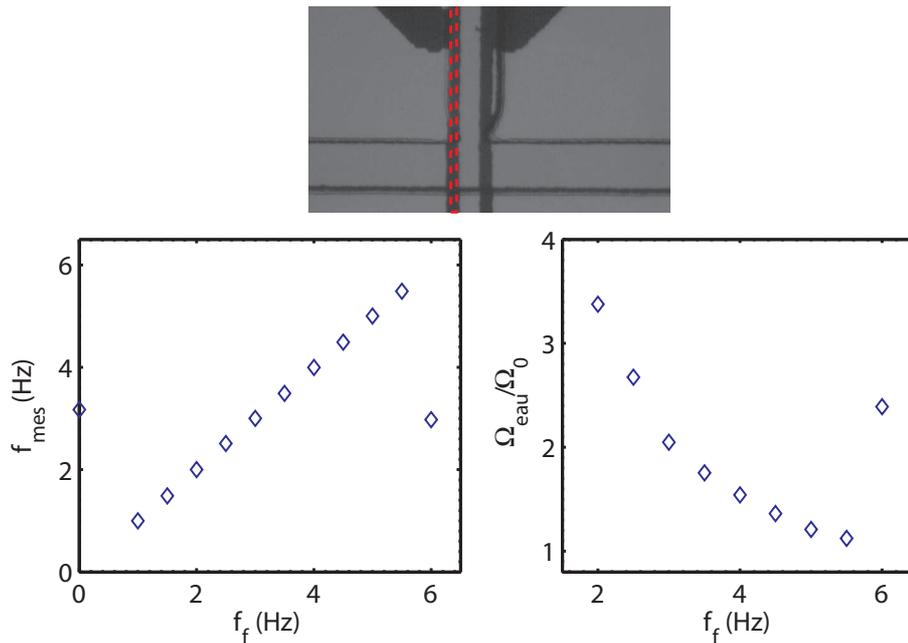


FIG. 7.44: Contrôle de la fréquence d'émission par forçage. À gauche : fréquence mesurée en fonction de la fréquence de forçage (à $f_f=0$, nous avons reporté la fréquence naturelle d'émission). À droite : volume des gouttes en fonction de la fréquence de forçage, normalisé par le volume naturel des gouttes.

une goutte est émise toute les deux excitations. La taille des gouttes a été mesurée avec un écart-type inférieur à 1%. Les débits d'eau et d'huile varient de moins de 10% lorsque l'on fait varier la fréquence de forçage. Enfin, le temps de stabilisation du système lorsqu'on applique un forçage est inférieur ou égal à une période : au moment où on applique le forçage, on peut observer la formation d'une goutte de transition, dont les caractéristiques sont différentes de l'émulsion stable. Ainsi, il est possible de faire varier de façon significative la fréquence d'émission des gouttes en limitant l'effet sur les débits de chacune des phases.

7.3.6 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons étudié la formation d'une émulsion en microfluidique lorsqu'une différence de potentiel est imposée entre la langue d'eau et un point de la zone de formation de gouttes. Nous avons montré que ce paramètre supplémentaire pouvait être efficace pour faire varier les propriétés de l'émulsion que sont la fraction volumique en phase dispersée et la taille caractéristique des gouttelettes. Nous avons ensuite exploré les possibilités de la modulation du potentiel appliqué : elle apporte un contrôle plus robuste et permet une plus grande variabilité des caractéristiques de l'émulsion.

Conclusion

Dans cette partie, j'ai étudié l'action d'un champ électrique sur une microgoutte fortement confinée en géométrie Hele-Shaw.

Dans un premier temps, j'ai développé une approche théorique bidimensionnelle basée sur la résolution analytique d'un problème similaire. Après avoir vérifié les conditions d'application de cette théorie au système expérimental, les prévisions théoriques ont été comparées avec deux expériences modèles. J'ai tout d'abord analysé la forme d'une goutte d'eau, immergée dans de l'huile et confinée dans un canal à fort rapport d'aspect, lorsqu'elle est soumise à un champ électrique, pour différentes intensités de champ et deux tensions interfaciales. Puis j'ai étudié l'influence d'un champ électrique non-homogène sur la vitesse d'une goutte de l'application : cela a permis de définir une vitesse diélectrique, fonction de la géométrie du canal, des propriétés des fluides et de l'inhomogénéité du champ. Malgré les approximations faites, la théorie proposée est en bon accord avec l'expérience. Elle prédit l'évolution de la forme des gouttes en fonction du champ et de la tension interfaciale et donne l'ordre de grandeur de la vitesse diélectrique.

Dans un deuxième temps, j'ai appliqué ces connaissances de l'effet du champ sur une goutte confinée : je propose alors d'utiliser les phénomènes électriques et diélectriques pour réaliser différentes fonctions microfluidiques.

- La première est une méthode de tensiométrie originale basée sur l'évolution de la forme des gouttes sous champ. Malgré quelques ajustements nécessaires et limitations intrinsèques, ce procédé nouveau peut permettre une mesure précise des très faibles tensions interfaciales entre deux fluides.
- La deuxième application découle de l'étude présentée en première partie de cette thèse : un champ électrique fortement localisé dans une branche d'une jonction microfluidique contrôle le comportement d'une goutte lorsqu'elle la traverse. Ce système permet de moduler la proportion de la goutte qui passe dans chacune des branches de l'intersection, allant jusqu'à réaliser un aiguillage complet de la goutte.
- La dernière des applications ici proposées est la maîtrise par le champ électrique de la production de gouttes. J'ai montré qu'un champ électrique pulsé permet de stabiliser la formation de gouttes, de changer leur fréquence d'émission et de former une goutte « à la demande ».

Ces applications sont autant d'exemples de la possibilité qu'offre le champ électrique pour contrô-

ler *in situ* et de façon individuelle les gouttes qui circulent dans un microcanal.

Conclusion générale

Je résume ici les travaux réalisés pendant ces trois années au laboratoire de microfluidique de l'ESPCI et présentés dans présent manuscrit.

Une première partie de mon travail a porté sur l'étude du comportement d'une goutte lorsqu'elle traverse une jonction microfluidique asymétrique. J'ai tout d'abord recensé les comportements possibles : cela m'a amenée à différencier deux types de cassures, selon le degré de confinement de la goutte au moment de la séparation.

J'ai ensuite réalisé une étude locale de ces deux comportements. J'ai tout d'abord mis en évidence les variables locales pertinentes intervenant dans la description du système. J'ai alors montré que cet espace de variables permet d'exprimer les limites de ces comportements et de définir deux grandeurs caractéristiques du système : une *longueur critique*, indépendante des conditions d'écoulement, qui définit une condition suffisante de cassure de la goutte à la traversée de l'intersection ; une *vitesse capillaire*, qui transpose en termes de vitesse le concept de pression capillaire critique. Cette dernière m'a permis de vérifier que la taille des gouttes filles issues de la brisure était décrite par une simple loi de conservation de la masse appliquée au volume de la goutte.

J'ai enfin transposé les conclusions de l'étude « locale » dans l'espace des paramètres de contrôle, afin de pouvoir raisonner en termes opérationnels pour la microfluidique. Cela a abouti à la conception et la réalisation d'un extracteur microfluidique de phase continue.

Une seconde partie de mon travail a porté sur l'étude d'une goutte d'eau confinée dans un canal lorsqu'elle est soumise à un champ électrique. J'ai repris l'approche théorique bidimensionnelle de Shankar permettant de calculer la forme de la goutte et la surpression qui y règne. J'ai ensuite construit deux expériences modèles pour valider l'application des résultats de cette théorie à une goutte confinée en géométrie Hele-Shaw. Une première expérience étudie la forme que prend une goutte sous champ homogène lorsqu'elle est confinée dans une géométrie de fort rapport d'aspect. Conformément à la théorie, les ménisques de la goutte se déforment et tendent à s'aligner avec le champ. Il existe un champ critique au-delà duquel la courbure s'inverse : la goutte prend alors une forme d'osselet. Dans une deuxième expérience, on mesure les variations de vitesse d'une goutte lorsqu'on lui fait traverser une zone de champ inhomogène. Les résultats

théoriques et expérimentaux m'ont amenée à définir une vitesse diélectrique, fonction de l'inhomogénéité du champ, de la nature des fluides en présence et de la géométrie du système.

L'accord entre la théorie et les expériences de cette étude fondamentale nous autorise à raisonner à deux dimensions pour les systèmes microfluidiques soumis à un champ électrique. L'approche développée ici peut alors servir de base de compréhension et d'analyse pour les études ultérieures sur le couplage d'un champ électrique et d'une goutte en microfluidique.

Pour finir, j'ai présenté plusieurs réalisations microfluidiques tirant parti des effets d'un champ électrique sur une goutte :

- une technique originale de mesure de la tension de surface, basée sur la déformation de la goutte sous champ ;
- un contrôle actif des gouttes à la traversée d'une jonction, basé sur l'application d'un champ électrique fortement localisé dans l'une des branches de la jonction ;
- une formation de gouttes contrôlée par le champ électrique, qui permet de stabiliser l'émission de gouttes ou d'en faire varier la fréquence, et d'émettre une goutte « sur commande ».

Dans cette thèse, cofinancée par le CNRS et Schlumberger, je me suis donc essayée aux deux aspects de la science microfluidique : j'ai d'un côté réalisé des études fondamentales de phénomènes physiques et de l'autre imaginé et fabriqué des systèmes microfluidiques réalisant des fonctions précises. Savoir laquelle des deux facettes a précédé l'autre est difficile : ces trois ans ont été un aller-et-retour permanent entre le besoin de comprendre et d'expliquer le fond des choses et le jeu de concevoir des systèmes efficaces.

Annexes

Annexe A

Fabrication des systèmes microfluidiques

Il existe différentes façons de fabriquer des canaux microfluidiques [95, 108]. Nous utilisons ici la technique de lithographie molle [31, 32, 37] : le canal est moulé dans une couche d'élastomère, le polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé. On colle ensuite cette couche sur un substrat, de verre en général, pour refermer le canal. Grâce à cette technique, il est possible de concevoir et réaliser un circuit en 24 heures. De plus, les propriétés du PDMS peuvent s'avérer intéressantes. Par exemple :

- le PDMS est un matériau transparent et faiblement fluorescent ;
- sa biocompatibilité a été vérifiée dans de nombreux cas [82, 48, 59] ;
- son hydrophobie prononcée permet de réaliser de former des émulsions stables d'eau dans l'huile ;
- son élasticité peut être mise à profit pour l'intégration de différentes fonctions microfluidiques à base de vannes pneumatiques [144].

Je détaille dans cette annexe les techniques de fabrication particulières utilisées pour réaliser les circuits microfluidiques présentés dans cette thèse.

Les systèmes microfluidiques utilisés dans la première partie de cette thèse sont de simples canaux dont les quatre parois sont en PDMS. En pratique, ils sont constitués de trois couches :

- Une lame de microscope en verre de 1 mm d'épaisseur,
- Une couche d'isolation en PDMS d'une cinquantaine de micromètres d'épaisseur,
- Une couche de PDMS d'environ 5 à 7 mm, dans laquelle est moulée le canal.

Les canaux utilisés dans la deuxième partie intègrent des électrodes. Ils sont donc constitués de quatre couches :

- Une lame de microscope en verre de 1 mm d'épaisseur,
- Une couche métallique d'environ 200 nm d'épaisseur, dans laquelle sont gravées les électrodes,
- Une couche d'isolation de 5 à 7 μm d'épaisseur, faite de résine SU8 2007 ou de PDMS,

- Une couche de PDMS d'environ 5 à 7 mm, dans laquelle est moulée le canal.

A.1 Fabrication du canal

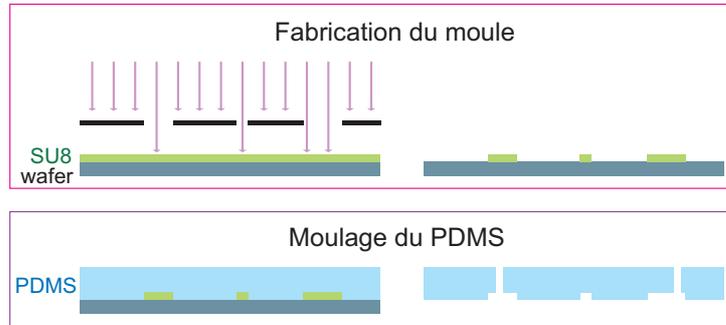


FIG. A.1: Fabrication du canal en PDMS

Les étapes de la fabrication sont schématisées sur la figure A.1.

A.1.1 Fabrication du moule

Le moule est constitué d'une galette de silicium (ou wafer) sur laquelle on dépose les motifs en négatif du futur canal. Les motifs sont conçus à l'aide du logiciel L-Edit, puis retranscrits sur un masque opaques aux UV d'une résolution de 3600 dpi (environ $7 \mu\text{m}$).

Il sont ensuite reportés sur le wafer grâce à l'utilisation d'une résine photosensible négative, la SU8¹. En utilisant une tournette, on en enduit uniformément le wafer. Pour chaque type de résine, l'épaisseur du dépôt dépend de la vitesse de rotation. Une fois le film déposé et les solvants évaporés (*soft bake*), on expose au rayonnement UV les parties qui constitueront le négatif du canal en protégeant le reste du film par le masque : les parties exposées réticulent lors de l'étape de cuisson (*post-exposure bake*). Les parties non-réticulées sont ensuite dissoutes dans la solution commerciale « SU8 Developer ».

On obtient finalement des reliefs de l'épaisseur du film déposé et de la forme du masque dessiné. On en vérifie les dimensions à l'aide d'un profilomètre.

A.1.2 Moulage du canal

Pour former la couche de PDMS dans laquelle est moulée le canal, on coule sur le moule un mélange de PDMS² et de son réticulant dans un rapport massique de 1 : 10. Le tout est placé dans une étuve à 75°C pendant 30 min : le PDMS est alors juste assez réticulé pour garder la

¹Nano SU-8 2035 et 2100, MicroChem

²Sylgard 184 Kit Silicone elastomer, Dow Corning

forme du canal. On perce ensuite les trous de connectique qui permettront d'alimenter le canal en fluides.

A.2 Fabrication du substrat

A.2.1 Dépôt des électrodes



FIG. A.2: Fabrication des électrodes

Les étapes de la fabrication sont schématisées sur la figure A.2.

Dépôt de la couche métallique

Les lames de microscope standard sont soigneusement nettoyées à l'aide de solvants organiques (acétone, toluène, isopropanol) et d'une exposition au plasma oxygène. On dépose alors par évaporation deux couches métalliques uniformes : 10 nm de chrome et 200 nm d'or, le chrome servant de couche d'accrochage.

Gravure des électrodes

La gravure se fait en trempant les lames dans différentes solutions oxydantes. Pour graver sélectivement la couche métallique, on protège ce qui correspond aux futures électrodes par une résine positive³ qui résiste à la gravure mais qui se dissout facilement dans les solvants organiques. On étale cette résine sur la lame métallisée à l'aide d'une tournette, et on insole le film à travers un masque opaque aux UV. Dans le cas d'une résine positive, les parties insolées sont dégradées : elles peuvent être dissoutes lors de l'étape de développement. Les électrodes sont ainsi dessinées en résine sur la lame de verre métallisée.

On plonge ensuite successivement la plaque dans des solutions de gravure de l'or⁴ et du chrome⁵. Finalement, on retire la couche de résine positive à l'aide d'acétone.

³Shipley S1818

⁴12g de KI et 3g de I₂ dissouts dans 120 ml d'eau

⁵Solution commerciale « Chrome Etch »

A.2.2 Dépôt de la couche d'isolation

La couche d'isolation est faite soit de PDMS, soit de SU8 2007.

Dépôt d'une fine couche de PDMS

Dans les circuits microfluidiques présentés dans la première partie de cette thèse, l'épaisseur de la couche de PDMS n'est pas critique. On étale donc simplement le mélange PDMS/réticulant à 2000 tours par minute sur les lames de microscope. La couche obtenue mesure alors une cinquantaine de micromètres.

Dans les circuits comportant des parties électriques, la couche de PDMS doit être aussi fine que possible. On dilue deux fois le mélange PDMS/réticulant dans du toluène, afin d'en diminuer la viscosité. On étale ce mélange à 4000 tr/min sur les lames de microscope comportant les électrodes, en protégeant une partie des électrodes par du rouleau adhésif type Scotch.

Dans les deux cas, le tout est mis à réticuler dans une étuve à 75°C pendant 20 minutes.

Dépôt d'une fine couche de résine

Dans les cas où l'isolation électrique est primordiale, on recouvre les électrodes d'une fine couche de SU8 2007. Pour cela, on étale la résine à 4000 tr/min en protégeant une partie des électrodes par du rouleau adhésif type Scotch. L'adhésif est retiré après l'étape de *soft bake*. On expose la totalité de la lame aux UV. On réalise enfin une cuisson poussée (*hard bake*) afin de s'assurer de la solidité de la couche.

A.3 Fermeture du canal

Pour refermer le canal, il nous faut coller la couche de PDMS dans laquelle est moulée le canal au substrat. Selon la nature de ce dernier, nous utilisons deux techniques différentes.

A.3.1 Substrat recouvert de PDMS : la simple réticulation

Dans le cas où la dernière couche du substrat est du PDMS, il suffit d'achever la réticulation lorsque les deux couches sont en contact. On aligne si besoin le canal aux électrodes et on laisse le tout réticuler une nuit à l'étuve.

A.3.2 Substrat recouvert de SU8 : le collage au plasma oxygène

Dans le cas où la dernière couche du substrat est de la résine, il faut activer les surfaces pour que le collage soit efficace. Nous réalisons cette activation en exposant les surfaces à un plasma oxygène [37, 86].

On termine donc tout d'abord la réticulation du canal seul en le laissant cuire au minimum trois heures. Le canal ouvert et le substrat sont alors placés dans la chambre d'un nettoyeur plasma alimenté en oxygène. Ils sont exposés au plasma pendant 45 secondes puis assemblés dans la minute qui suit. Immédiatement après leur mise en contact, la couche de PDMS est scellée au substrat de façon irréversible.

A.4 Résultat



FIG. A.3: Schéma des trois circuits microfluidiques utilisés.

Le résultat de ces fabrications est présenté sur la figure A.3

Annexe B

Équivalence électrocinétique/hydrodynamique

Pour une géométrie de canal donnée, dans le cas d'un liquide newtonien incompressible et d'un écoulement laminaire, on montre qu'il existe une correspondance univoque entre la perte de charge ΔP et le débit de liquide Q . C'est ce que traduit la loi de Hagen-Poiseuille :

$$\Delta P = RQ \tag{B.1}$$

Elle est formellement similaire à la loi d'Ohm, qui donne un coefficient de proportionnalité entre le courant et la tension au borne d'une résistance électrique. Par analogie, on appelle le coefficient de proportionnalité R la résistance hydrodynamique du canal. Cette résistance est uniquement fonction de la viscosité du liquide et de la forme du canal.

Nous allons montrer cette relation et donner une expression de R dans le cas d'un capillaire de section circulaire, puis nous présenterons les résultats d'un calcul similaire pour un canal de section rectangulaire. Enfin, nous appliquerons ces résultats pour relier les débits et les différences de pression dans un système fluidique à trois branches.

B.1 Écoulement de Poiseuille dans un capillaire

Nous considérons un écoulement stationnaire à faible nombre de Reynolds dans un capillaire de section circulaire représenté sur la figure. Une différence de pression ΔP est imposé entre l'entrée et la sortie.

On écrit l'équation de Stokes stationnaire :

$$\vec{\nabla} p = \eta \Delta \vec{u}$$

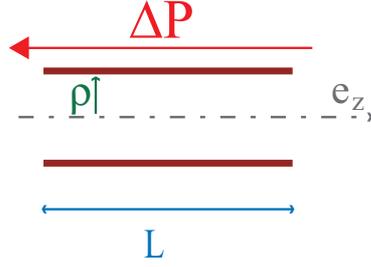


FIG. B.1: Capillaire à section circulaire de rayon ρ et de longueur L , au bord duquel on impose une perte de charge ΔP .

où \vec{u} et p sont la vitesse et la pression locales. Pour des raisons de symétrie, on a

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} p &= \frac{dp}{dz} \vec{e}_z = -\frac{\Delta P}{L} = \text{constante} \\ \vec{u} &= u(r) \vec{e}_z\end{aligned}$$

On recense les forces qui s'exercent sur un cylindre de fluide de longueur L et de rayon r : la force de pression sur la face circulaire et la force de cisaillement visqueux sur la face latérale, toutes les deux colinéaires à \vec{e}_z .

$$F_p = -\pi r^2 \Delta P \quad F_l = 2\pi r L \eta \frac{du}{dr}$$

En écoulement permanent, ces deux forces sont égales. La vitesse répond à l'équation :

$$\frac{du}{dr} = -\frac{\Delta P}{2\eta L}$$

En écrivant la condition de non-glissement aux bords ($u(\rho) = 0$), on exprime la vitesse :

$$u(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} (\rho^2 - r^2)$$

En intégrant la vitesse sur une section du capillaire, on calcule le débit de fluide :

$$\begin{aligned}Q &= \int_S u dS \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{\rho} u(r) r dr \\ &= \frac{\pi \Delta P}{2\eta L} \int_{r=0}^{\rho} (\rho^2 - r^2) r dr \\ &= \frac{\pi \Delta P \rho^4}{8\eta L}\end{aligned}$$

La perte de charge est proportionnelle au débit de liquide :

$$\Delta P = \frac{8\eta L}{\pi \rho^4} Q$$

Dans le cas d'un capillaire à section circulaire de diamètre ρ , la résistance hydrodynamique prend la forme :

$$R_\infty = \frac{8\eta L}{\pi \rho^4} \quad (\text{B.2})$$

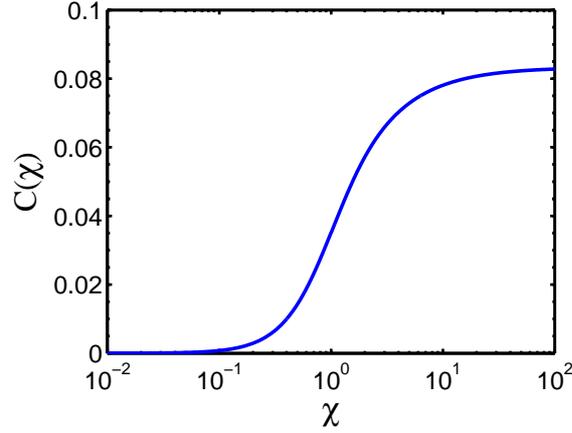


FIG. B.2: Canal rectangulaire : Valeur du facteur de frottement C en fonction du rapport d'aspect du canal χ .

B.2 Canal à section rectangulaire

En résolvant de même l'équation de Stokes, on montre que la résistance hydrodynamique d'un canal à section rectangulaire de section $S = h \times w$ s'écrit[130] :

$$R_{\square} = \frac{\eta L}{C(\chi) h^2 S} \quad (\text{B.3})$$

où $\chi = w/h$ est le rapport d'aspect du canal.

L'expression du facteur de frottement $C(\chi)$ est la suivante :

$$\alpha_n = (2n - 1) \pi$$

$$C(\chi) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8\chi^2}{\alpha_n^4} \left(1 - \frac{2\chi}{\alpha_n} \text{th} \left(\frac{\alpha_n}{2\chi} \right) \right) \quad (\text{B.4})$$

La figure représente les variations de C en fonction de χ . Cette fonction tend vers $1/12$ lorsque χ tend vers l'infini. Dans le cas d'une cellule de Hele-Shaw, $\chi = w/h \ll 1$. On retrouve alors que la résistance hydrodynamique de cette cellule vaut :

$$R_{HS} = \frac{12\eta L}{h^2 S} \quad (\text{B.5})$$

B.3 Pressions et débits pour un canal à trois branches

On considère un système microfluidique composé de trois branches. Les résistances, débits et pressions sont représentés sur la figure B.3. La loi des noeuds, traduisant la conservation des débits à l'intersection, s'écrit :

$$\frac{P_1 - P}{R_1} + \frac{P_2 - P}{R_2} + \frac{P_3 - P}{R_3} = 0$$

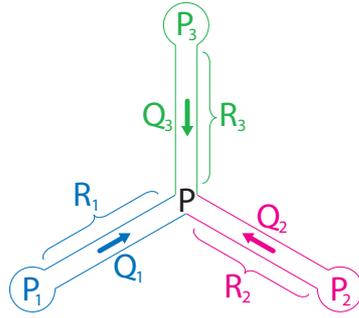


FIG. B.3: Débits et pressions pour un système à trois branches

Si on pose

$$R_{\parallel} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}$$

on peut écrire :

$$\begin{aligned} P &= R_{\parallel} \left(\frac{P_1}{R_1} + \frac{P_2}{R_2} + \frac{P_3}{R_3} \right) \\ Q_i &= \frac{P_i - P}{R_i} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Le formalisme proposé par la loi de Hagen-Poiseuille permet d'établir une correspondance simple entre les pressions imposées aux bornes d'un système fluide et les débits qu'elles induisent.

Annexe C

Sphère et cylindre diélectriques dans un diélectrique

C.1 Effet du champ électrique sur une sphère diélectrique immergée dans un diélectrique

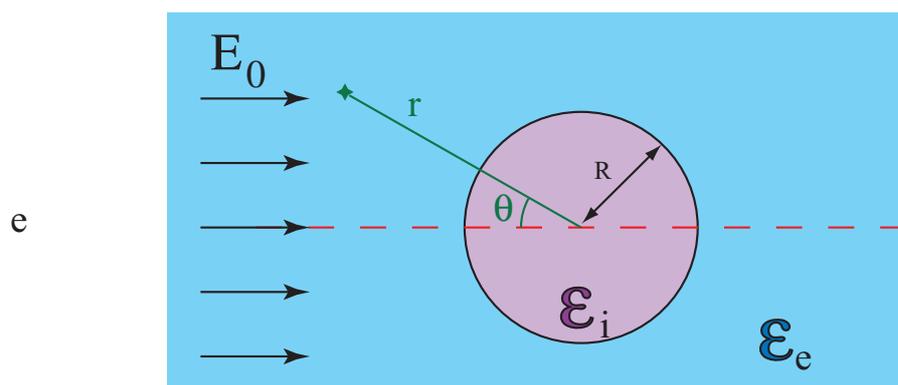


FIG. C.1: Sphère diélectrique soumise à un champ électrique uniforme

On considère une sphère de rayon R . Elle est constituée dans un matériau homogène de permittivité diélectrique ϵ_i et plongée dans un milieu diélectrique homogène de permittivité diélectrique ϵ_e . On place ce système dans un champ uniforme E_0 parallèle à l'axe Ox .

C.1.1 Champ électrique en tout point de l'espace

On note \mathbf{E}_e (resp. \mathbf{E}_i) le champ extérieur (resp. intérieur) à la sphère.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i &= \mathbf{E}_0 (1 - a) \\ \mathbf{E}_e &= E_0 \left[\cos \theta \left(1 + 2a \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right) \mathbf{u}_r - \sin \theta \left(1 - a \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right) \mathbf{u}_\theta \right] \\ \text{avec } a &= \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} \end{aligned}$$

On vérifie que cette solution respecte l'équation de Laplace, les conditions de passage et les conditions aux limites : du fait de l'unicité de la solution, elle correspond à la solution du problème.

C.1.2 Champ électrique à la surface de la sphère

Au niveau de la surface, on peut écrire :

$$\mathbf{E}_e = E_0 [\cos \theta (1 + 2a) \mathbf{u}_r - \sin \theta (1 - a) \mathbf{u}_\theta]$$

On exprime le rapport des champs normal et tangentiel à la surface externe de la sphère :

$$\frac{E_{en}}{E_{et}} = \left| \frac{1}{\tan \theta} \right| \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} \quad (\text{C.1})$$

Ainsi, le champ tangentiel devient négligeable à l'interface devant le champ normal si $\varepsilon_i \gg \varepsilon_e \tan \theta$.

D'autre part, la norme du champ externe prend la forme suivante :

$$E_e = E_0 \sqrt{\cos^2 \theta (1 + 2a)^2 + \sin^2 \theta (1 - a)^2}$$

Le rapport des normes des champs externes et internes vaut :

$$\frac{E_e}{E_i} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} \right)^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \quad (\text{C.2})$$

La figure porte la valeur de ces deux rapports en fonction de θ pour une sphère de permittivité diélectrique $\varepsilon_i=80$ dans un milieu de permittivité diélectrique $\varepsilon_e=2$. Pour ces valeurs, le champ intérieur vaut 0,07 fois le champ imposé à l'infini : $E_i \simeq 0.07 E_0$.

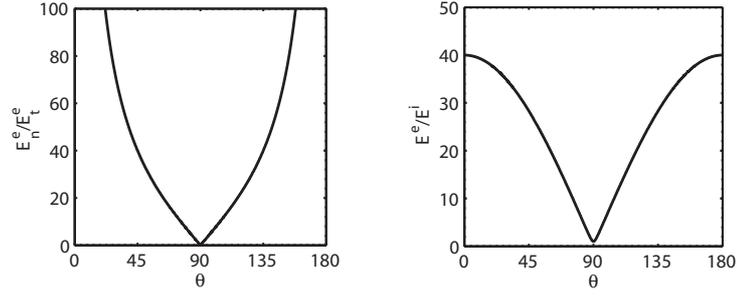


FIG. C.2: Rapports des champs normal et tangentiel et rapport des champs internes et externes en fonction de θ pour une sphère d'eau immergée dans l'huile.

C.1.3 Sphère infiniment diélectrique

On considère le cas où la permittivité diélectrique de la sphère tend vers l'infini : $\varepsilon_i \rightarrow \infty$. On a alors

$$\begin{aligned}
 a &\rightarrow 1 \\
 E_i &\rightarrow 0 \\
 \mathbf{E}_e(r, \theta) &\rightarrow E_0 \left[\cos \theta \left(1 + 2 \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right) \mathbf{u}_r - \sin \theta \left(1 - \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right) \mathbf{u}_\theta \right]
 \end{aligned}$$

À la surface de la sphère, $\mathbf{E}_e(r = R)$ est colinéaire à \mathbf{u}_r :

$$\mathbf{E}_e(r = R) \rightarrow 3 \cos \theta E_0 \mathbf{u}_r$$

Résultante des contraintes diélectriques à la surface de la demi-sphère

Calculons la résultante des contraintes diélectriques sur une demi-sphère infiniment diélectrique. Le tenseur de Maxwell s'exprime en fonction du champ local :

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{\varepsilon E_e^2}{2} \\
 &= \frac{9\varepsilon_e E_0^2}{2} \cos^2 \theta
 \end{aligned}$$

La résultante des contraintes sur une demi-sphère s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_{elec} &= \int_{1/2sphère} T(\theta) \mathbf{u}_r dS \\
 &= \frac{9\varepsilon_e E_0^2}{2} \int_{1/2sphère} \cos^2 \theta \mathbf{u}_r dS
 \end{aligned}$$

Pour des questions de symétrie, la force est dirigée suivant l'axe principal. Nous avons donc

$$\vec{F}_{elec} = \frac{9\varepsilon_e E_0^2}{2} \int_{1/2sphère} \cos^3 \theta dS \mathbf{e}_x$$

En utilisant la symétrie selon l'axe x :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{elec} &= \frac{9\varepsilon_e E_0^2}{2} \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos^3 \theta R^2 \sin \theta d\theta \mathbf{e}_x \\ &= 9\pi R^2 \varepsilon_e E_0^2 \int_0^1 X^3 dX \mathbf{e}_x \\ &= \frac{9}{4} \pi R^2 \varepsilon_e E_0^2 \mathbf{e}_x \end{aligned}$$

Cette force est proportionnelle au carré de la norme du champ.

C.2 Effet du champ électrique sur un cylindre diélectrique immergé dans un diélectrique

On considère maintenant le problème bidimensionnel équivalent. On considère un cylindre infini d'axe Oz de rayon R . Il est constitué dans un matériau homogène de permittivité diélectrique ε_i et plongé dans un milieu diélectrique homogène de permittivité diélectrique ε_e . On place ce système dans un champ uniforme E_0 supposé parallèle à l'axe Ox .

C.2.1 Champ électrique en tout point de l'espace

On note \mathbf{E}_e (resp. \mathbf{E}_i) le champ extérieur (resp. intérieur) au cylindre.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_i &= \mathbf{E}_0 (1 - b) \\ \mathbf{E}_e &= E_0 \left[\cos \theta \left(1 + b \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) \mathbf{u}_r - \sin \theta \left(1 - b \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) \mathbf{u}_\theta \right] \\ \text{avec } b &= \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_e + \varepsilon_i} \end{aligned}$$

On vérifie que cette solution respecte l'équation de Laplace, les conditions de passage et les conditions aux limites : du fait de l'unicité de la solution, elle correspond à la solution du problème.

C.2.2 Champ électrique à la surface du cylindre

Au niveau de la surface, on peut écrire :

$$\mathbf{E}_e = E_0 [\cos \theta (1 + b) \mathbf{u}_r - \sin \theta (1 - b) \mathbf{u}_\theta]$$

On exprime le rapport des champs normal et tangentiel à la surface externe :

$$\frac{E_{en}}{E_{et}} = \left| \frac{1}{\tan \theta} \right| \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e} \quad (\text{C.3})$$

Le résultat est similaire à celui trouvé pour la sphère présenté dans l'équation C.1.

De même, le rapport des normes des champs externe et interne vaut :

$$\frac{E_e}{E_i} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_e}\right)^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \quad (\text{C.4})$$

Le résultat est similaire à celui trouvé pour la sphère présenté dans l'équation C.2.

C.2.3 Cylindre infiniment diélectrique

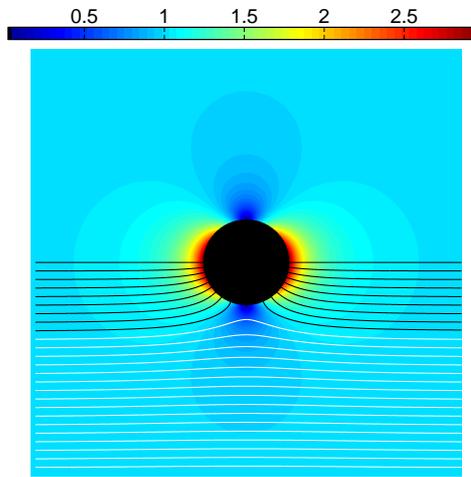


FIG. C.3: Cylindre infini infiniment diélectrique soumis à un champ. Le champ à l'infini est horizontal. L'intensité du champ électrique est représenté en fausse couleur. Les lignes de champ sont tracé dans la moitié inférieure du dessin, en noir ou blanc selon qu'elles pénètrent ou non dans le cylindre.

On considère le cas où la permittivité diélectrique du cylindre tend vers l'infini : $\varepsilon_i \rightarrow \infty$. On a alors

$$\begin{aligned} b &\rightarrow 1 \\ E_i &\rightarrow 0 \\ \mathbf{E}_e(r, \theta) &\rightarrow E_0 \left[\cos \theta \left(1 + \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) \mathbf{u}_r - \sin \theta \left(1 - \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right) \mathbf{u}_\theta \right] \end{aligned}$$

À la surface du cylindre, on a donc $\mathbf{E}_e(r = R)$ colinéaire à \mathbf{u}_r :

$$\mathbf{E}_e(r = R) \rightarrow 2E_0 \cos \theta \mathbf{u}_r$$

Moyenne du champ électrique sur un demi-cylindre

Cherchons à présent à évaluer la moyenne du champ électrique externe sur un demi-cylindre :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_{r=R} &= \frac{2E_0}{\pi} \int_{\theta=-\pi/2}^{\pi/2} \cos \theta d\theta \\ &= \frac{4E_0}{\pi}\end{aligned}$$

Résultante des contraintes diélectrique à la surface du demi-cylindre

Calculons la résultante des contraintes diélectriques sur un demi-cylindre infiniment diélectrique. Le tenseur de Maxwell s'exprime en fonction du champ local :

$$\begin{aligned}T &= \frac{\varepsilon E_e^2}{2} \\ &= \frac{9}{2} \varepsilon_e \cos^2 \theta E_0^2\end{aligned}$$

Donc la résultante des contraintes diélectrique sur un demi-cylindre s'écrit :

$$\begin{aligned}F_{elec}^{\vec{}} &= \int_{1/2cylindre} T(\theta) \mathbf{u}_r dS \\ &= 2\varepsilon_e E_0^2 \int_{1/2cylindre} \cos^2 \theta \mathbf{u}_r dS\end{aligned}$$

Pour des questions de symétrie, la force est dirigée suivant l'axe principal. Nous avons donc :

$$F_{elec}^{\vec{}} = 2\varepsilon_e E_0^2 \int_{1/2cylindre} \cos^3 \theta dS \mathbf{e}_x$$

La résultante des forces sur une longueur L de cylindre vaut donc :

$$\begin{aligned}F_{elec}^{\vec{}} &= 2RL\varepsilon_e E_0^2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^3 \theta d\theta \mathbf{e}_x \\ &= 8RL\varepsilon_e E_0^2\end{aligned}$$

Comme dans le cas d'une sphère, elle est proportionnelle au carré du champ.

Annexe D

Forme d'une goutte sous champ : développement asymptotique

Nous présentons ici la solution pour le développement asymptotique au sixième ordre en Γ pour la forme d'une goutte bidimensionnelle sous champ. Le principe de la résolution est détaillé par P.N. Shankar dans la référence [115].

L'interface a pour équation paramétrique :

$$\begin{aligned}x(\phi) &= R \left(\cos(\phi) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\phi) \right) \\y(\phi) &= R \left(\sin(\phi) - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin(n\phi) \right)\end{aligned}\tag{D.1}$$

On exprime R et a_n , n étant un entier impair, en fonction de la pression adimensionnée Γ . On pose $\gamma_n = na_n$.

La solution asymptotique pour $\Gamma \rightarrow \infty$ est donnée dans la référence à l'ordre 5. Nous avons utilisé directement ces résultats.

La solution asymptotique pour $\Gamma \rightarrow 0$ n'est donné que pour l'ordre 1. Nous avons donc calculé les coefficients de ce développement jusqu'à l'ordre Γ^6 . Voici les résultats de ce calcul réalisé à l'aide du logiciel de calcul formel Maple.

Solution asymptotique en $\Gamma \rightarrow 0$

Lorsque $\Gamma \rightarrow 0$, on pose :

$$R = r_0 (1 + \Gamma r_1 + \Gamma^2 r_2 + \Gamma^3 r_3 + \dots) \quad (\text{D.2})$$

$$\gamma_1 = \gamma_{o1} (1 + \Gamma a_1 + \Gamma^2 b_1 + \Gamma^3 c_1 + \dots) \quad (\text{D.3})$$

$$\gamma_3 = \gamma_{o3} (1 + \Gamma a_3 + \Gamma^2 b_3 + \Gamma^3 c_3 + \dots) \quad (\text{D.4})$$

$$\gamma_5 = \Gamma a_5 + \Gamma^2 b_5 + \Gamma^3 c_5 + \dots \quad (\text{D.5})$$

$$\gamma_n = \Gamma a_n + \Gamma^2 b_n + \Gamma^3 c_n + \dots \quad (\text{D.6})$$

où $r_0=1/3$, $\gamma_{o1}=-2/3$ et $\gamma_{o3}=-1/9$;

La valeur des coefficients r_1 et a_n est donnée dans la référence. On calcule de même la valeur des coefficients suivants jusqu'à l'ordre 6 en Γ :

Ordre	R	γ_1	γ_3
Γ	$r_1 = \frac{-2}{81}$	$a_1 = \frac{-19}{27}$	$a_3 = \frac{-44}{27}$
Γ^2	$r_2 = \frac{-1355}{6561}$	$b_1 = \frac{674}{2187}$	$b_3 = \frac{16211}{10935}$
Γ^3	$r_3 = \frac{52210}{531441}$	$c_1 = \frac{-13784}{885735}$	$c_3 = \frac{-680248}{885735}$
Γ^4	$r_4 = \frac{35795596}{1076168025}$	$d_1 = \frac{-6535958}{71744535}$	$d_3 = \frac{84764398}{2511058725}$
Γ^5	$r_5 = \frac{-5522727662}{87169610025}$	$e_1 = \frac{12320266523}{203395756725}$	$e_3 = \frac{17575978156}{56950811883}$
Γ^6	$r_6 = \frac{35834379982727}{1729880910946125}$	$f_1 = \frac{97118123812}{23065078812615}$	$f_3 = \frac{-190585056071876}{807277758441525}$
Ordre	γ_5	γ_7	γ_9
Γ	$a_5 = \frac{2}{243}$	$a_7 = 0$	$a_9 = 0$
Γ^2	$b_5 = \frac{-406}{19683}$	$b_7 = \frac{-17}{32805}$	$b_9 = 0$
Γ^3	$c_5 = \frac{1463386}{55801305}$	$c_7 = \frac{32492}{18600435}$	$c_9 = \frac{62}{2066715}$
Γ^4	$d_5 = \frac{-122364856}{6327867987}$	$d_7 = \frac{-51185032}{17577411075}$	$d_9 = \frac{-2232548}{17577411075}$
Γ^5	$e_5 = \frac{455673354734}{89697528715725}$	$e_7 = \frac{86835648488}{29899176238575}$	$e_9 = \frac{17351269948}{65778187724865}$
Γ^6	$f_5 = \frac{311180871370196}{50858498781816075}$	$f_7 = \frac{-1380812981196358}{932405810999961375}$	$f_9 = \frac{-10320068303325964}{30769391762998725375}$
Ordre	γ_{11}	γ_{13}	γ_{15}
Γ	$a_{11} = 0$	$a_{13} = 0$	$a_{15} = 0$
Γ^2	$b_{11} = 0$	$b_{13} = 0$	$b_{15} = 0$
Γ^3	$c_{11} = 0$	$c_{13} = 0$	$c_{15} = 0$
Γ^4	$d_{11} = \frac{-1382}{837019575}$	$d_{13} = 0$	$d_{15} = 0$
Γ^5	$e_{11} = \frac{26357896}{3132294653565}$	$e_{13} = \frac{21844}{248594813775}$	$e_{15} = 0$
Γ^6	$f_{11} = \frac{-399735015397213}{19047718710427782375}$	$f_{13} = \frac{-1266546130}{2418757931482893}$	$f_{15} = \frac{-929569}{203599152481725}$

TAB. D.1: Coefficients du developpement pour $\Gamma \rightarrow 0$

Bibliographie

- [1] The science and applications of droplets in microfluidics devices, special issue. *Lab on a Chip*, 4, 2004.
- [2] A. Acrivos and T. S. Lo. Deformation and breakup of a single slender drop in an extensional flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 86(JUN) :641–672, 1978.
- [3] D. N. Adamson, D. Mustafi, J. X. J. Zhang, B. Zheng, and R. F. Ismagilov. Production of arrays of chemically distinct nanolitre plugs via repeated splitting in microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 6(9) :1178–1186, 2006.
- [4] B. J. Adzima and S. S. Velankar. Pressure drops for droplet flows in microfluidic channels. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(8) :1504–1510, 2006.
- [5] R. Ahmed and T. B. Jones. Dispensing picoliter droplets on substrates using dielectrophoresis. *Journal of Electrostatics*, 64(7-9) :543–549, 2006.
- [6] K. Ahn, J. Agresti, H. Chong, M. Marquez, and D. A. Weitz. Electrocoalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channels. *Applied Physics Letters*, 88(26), 2006.
- [7] K. Ahn, C. Kerbage, T. P. Hunt, R. M. Westervelt, D. R. Link, and D. A. Weitz. Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices. *Applied Physics Letters*, 88(2) :-, 2006.
- [8] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364–366, 2003.
- [9] C. L. Asbury, A. H. Diercks, and G. van den Engh. Trapping of dna by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, 23(16) :2658–2666, 2002.
- [10] P. A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes, and A. Manz. Micro total analysis systems. 2. analytical standard operations and applications. *Analytical Chemistry*, 74(12) :2637–2652, 2002.
- [11] V. Bahadur and S. V. Garimella. An energy-based model for electrowetting-induced droplet actuation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(8) :1494–1503, 2006.
- [12] J. C. Baret and F. Mugele. Electrical discharge in capillary breakup : Controlling the charge of a droplet. *Physical Review Letters*, 96(1), 2006.

- [13] C. N. Baroud, F. Okkels, L. Menetrier, and P. Tabeling. Reaction-diffusion dynamics : Confrontation between theory and experiment in a microfluidic reactor. *Physical Review E*, 67(6), 2003. Part 1.
- [14] C.N. Baroud, J-P. Delville, F. Gallaire, , and R. Wunenburger. Thermocapillary valve for controlling droplet motion in microchannels. *Physical Review E*, In press, 2007.
- [15] J. C. Baygents, N. J. Rivette, and H. A. Stone. Electrohydrodynamic deformation and interaction of drop pairs. *Journal of Fluid Mechanics*, 368 :359–375, 1998.
- [16] P. Bergé, Y. Pomeau, and Ch. Vidal. *L'ordre dans le chaos : vers une approche déterministe de la turbulence*. Enseignement des sciences. Hermann, 1984.
- [17] B. Berge and J. Peseux. Variable focal lens controlled by an external voltage : An application of electrowetting. *European Physical Journal E*, 3(2) :159–163, 2000.
- [18] J. Bico and D. Quere. Self-propelling slugs. *Journal of Fluid Mechanics*, 467 :101–127, 2002.
- [19] M. R. Bringer, C. J. Gerdtts, H. Song, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. Microfluidic systems for chemical kinetics that rely on chaotic mixing in droplets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 362(1818) :1087–1104, 2004.
- [20] E. Brunet, G. Degre, F. Okkels, and P. Tabeling. Aggregation of paramagnetic particles in the presence of a hydrodynamic shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282(1) :58–68, 2005.
- [21] B. Cabane and S. Hénon. *Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels*. Collection Echelles. Belin, 2003.
- [22] J. T. Cabral and S. D. Hudson. Microfluidic approach for rapid multicomponent interfacial tensiometry. *Lab on a Chip*, 6(3) :427–436, 2006.
- [23] M. Chabert, K. D. Dorfman, P. de Cremoux, J. Roeraade, and J. L. Viovy. Automated microdroplet platform for sample manipulation and polymerase chain reaction. *Analytical Chemistry*, 78(22) :7722–7728, 2006.
- [24] M. Chabert, K. D. Dorfman, and J. L. Viovy. Droplet fusion by alternating current (ac) field electrocoalescence in microchannels. *Electrophoresis*, 26(19) :3706–3715, 2005.
- [25] D. Chatterjee, B. Hetayothin, A. R. Wheeler, D. J. King, and R. L. Garrell. Droplet-based microfluidics with nonaqueous solvents and solutions. *Lab on a Chip*, 6(2) :199–206, 2006.
- [26] S. K. Cho, H. J. Moon, and C. J. Kim. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12(1) :70–80, 2003.
- [27] V. Cristini and Y. C. Tan. Theory and numerical simulation of droplet dynamics in complex flows - a review. *Lab on a Chip*, 4(4) :257–264, 2004.
- [28] G. Cristobal, J. P. Benoit, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction. *Applied Physics Letters*, 89(3), 2006.

- [29] M. De Menech. Modeling of droplet breakup in a microfluidic t-shaped junction with a phase-field model. *Physical Review E*, 73(3) :031505, 2006.
- [30] G. Degre, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre, and A. Ajdari. Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels. *Applied Physics Letters*, 89(2), 2006.
- [31] E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel, and H. Biebuyck. Patterned delivery of immunoglobulins to surfaces using microfluidic networks. *Science*, 276(5313) :779–781, 1997.
- [32] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, and H. Biebuyck. Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures. *Advanced Materials*, 9(9) :741–746, 1997.
- [33] A. J. deMello. Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems. *Nature*, 442(7101) :394–402, 2006.
- [34] P. S. Dittrich and A. Manz. Lab-on-a-chip : microfluidics in drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, 5(3) :210–218, 2006.
- [35] K. D. Dorfman, M. Chabert, J. H. Codarbox, G. Rousseau, P. de Cremoux, and J. L. Viovy. Contamination free continuous flow microfluidic polymerase chain reaction for quantitative and clinical applications. *Analytical Chemistry*, 77(11) :3700–3704, 2005.
- [36] R. Dreyfus, P. Tabeling, and H. Willaime. Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Physical Review Letters*, 90(14), 2003.
- [37] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [38] A. S. Dukhin and P. J. Goetz. How non-ionic "electrically neutral" surfactants enhance electrical conductivity and ion stability in non-polar liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588(1) :44–50, 2006.
- [39] A. Egatz-Gomez, S. Melle, A. A. Garcia, S. A. Lindsay, M. Marquez, P. Dominguez-Garcia, M. A. Rubio, S. T. Picraux, J. L. Taraci, T. Clement, D. Yang, M. A. Hayes, and D. Gust. Discrete magnetic microfluidics. *Applied Physics Letters*, 89(3), 2006.
- [40] J. El-Ali, P. K. Sorger, and K. F. Jensen. Cells on chips. *Nature*, 442(7101) :403–411, 2006.
- [41] W. Engl, M. Roche, A. Colin, P. Panizza, and A. Ajdari. Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers. *Physical Review Letters*, 95(20), 2005.
- [42] C. P. Fredlake, D. G. Hert, E. R. Mardis, and A. E. Barron. What is the future of electrophoresis in large-scale genomic sequencing? *Electrophoresis*, 27(19) :3689–3702, 2006.
- [43] A. Y. Fu, H. P. Chou, C. Spence, F. H. Arnold, and S. R. Quake. An integrated microfabricated cell sorter. *Analytical Chemistry*, 74(11) :2451–2457, 2002.
- [44] A. M. Ganan-Calvo and J. M. Gordillo. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing. *Physical Review Letters*, 87(27), 2001.

- [45] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction - scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6(3) :437–446, 2006.
- [46] P. Garstecki, I. Gitlin, W. DiLuzio, G. M. Whitesides, E. Kumacheva, and H. A. Stone. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2649–2651, 2004.
- [47] P. Garstecki, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries : A route to monodisperse emulsions. *Physical Review Letters*, 94(16) :–, 2005.
- [48] P. R. C. Gascoyne and J. Vykoukal. Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, 23(13) :1973–1983, 2002.
- [49] P. R. C. Gascoyne, J. V. Vykoukal, J. A. Schwartz, T. J. Anderson, D. M. Vykoukal, K. W. Current, C. McConaghy, F. F. Becker, and C. Andrews. Dielectrophoresis-based programmable fluidic processors. *Lab on a Chip*, 4(4) :299–309, 2004.
- [50] J. Goulpeau, D. Troughet, A. Ajdari, and P. Tabeling. Experimental study and modeling of polydimethylsiloxane peristaltic micropumps. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 2005.
- [51] P. Guillot and A. Colin. Stability of parallel flows in a microchannel after a t junction. *Physical Review E*, 72(6) :066301, 2005.
- [52] A. Gunther and K. F. Jensen. Multiphase microfluidics : from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab on a Chip*, 6(12) :1487–1503, 2006.
- [53] A. Gunther, M. Jhunjhunwala, M. Thalmann, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen. Micromixing of miscible liquids in segmented gas-liquid flow. *Langmuir*, 21(4) :1547–1555, 2005.
- [54] A. Gunther, S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, and K. F. Jensen. Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow. *Lab on a Chip*, 4(4) :278–286, 2004.
- [55] E Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique Physique*. Savoirs Actuels. EDP Science/CNRS Editions, 2001.
- [56] J. G. Hagedorn, N. S. Martys, and J. F. Douglas. Breakup of a fluid thread in a confined geometry : droplet-plug transition, perturbation sensitivity, and kinetic stabilization with confinement. *Physical Review E*, 69(5), 2004. Part 2.
- [57] I. Halliday, R. Law, C. M. Care, and A. Hollis. Improved simulation of drop dynamics in a shear flow at low reynolds and capillary number. *Physical Review E*, 73(5), 2006.
- [58] M. He, J. S. Kuo, and D. T. Chiu. Effects of ultras-small orifices on the electrogeneration of femtoliter-volume aqueous droplets. *Langmuir*, 22(14) :6408–6413, 2006.
- [59] J. W. Hong, V. Studer, G. Hang, W. F. Anderson, and S. R. Quake. A nanoliter-scale nucleic acid processor with parallel architecture. *Nature Biotechnology*, 22(4) :435–439, 2004.

- [60] X. Y. Hu, P. H. Bessette, J. R. Qian, C. D. Meinhart, P. S. Daugherty, and H. T. Soh. Marker-specific sorting of rare cells using dielectrophoresis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(44) :15757–15761, 2005.
- [61] S. D. Hudson, J. T. Cabral, W. J. Goodrum, K. L. Beers, and E. J. Amis. Microfluidic interfacial tensiometry. *Applied Physics Letters*, 87(8) :081905, 2005.
- [62] M. P. Hughes. Strategies for dielectrophoretic separation in laboratory-on-a-chip systems. *Electrophoresis*, 23(16) :2569–2582, 2002.
- [63] T. P. Hunt, H. Lee, and R. M. Westervelt. Addressable micropost array for the dielectrophoretic manipulation of particles in fluid. *Applied Physics Letters*, 85(26) :6421–6423, 2004.
- [64] M. H. Jensen, P. Bak, and T. Bohr. Complete devils staircase, fractal dimension, and universality of mode-locking structure in the circle map. *Physical Review Letters*, 50(21) :1637–1639, 1983.
- [65] M. Joanicot and A. Ajdari. Applied physics - droplet control for microfluidics. *Science*, 309(5736) :887–888, 2005.
- [66] T. B. Jones. On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting. *Langmuir*, 18(11) :4437–4443, 2002.
- [67] T. B. Jones. An electromechanical interpretation of electrowetting. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(6) :1184–1187, 2005.
- [68] T. B. Jones, J. D. Fowler, Y. S. Chang, and C. J. Kim. Frequency-based relationship of electrowetting and dielectrophoretic liquid microactuation. *Langmuir*, 19(18) :7646–7651, 2003.
- [69] T. B. Jones, K. L. Wang, and D. J. Yao. Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquids : Electrowetting and dielectrophoresis. *Langmuir*, 20(7) :2813–2818, 2004.
- [70] joseph. 2005.
- [71] F. Jousse, R. Farr, D. R. Link, M. J. Fuerstman, and P. Garstecki. Bifurcation of droplet flows within capillaries. *Physical Review E*, 74(3), 2006. Part 2.
- [72] F. Jousse, G. P. Lian, R. Janes, and J. Melrose. Compact model for multi-phase liquid-liquid flows in micro-fluidic devices. *Lab on a Chip*, 5(6) :646–656, 2005.
- [73] K. H. Kang. How electrostatic fields change contact angle in electrowetting. *Langmuir*, 18(26) :10318–10322, 2002.
- [74] S. Kim, S. W. Jin, and J. Y. Yoo. Flow near the meniscus of a pressure-driven water slug in microchannels. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 20(5) :710–716, 2006.
- [75] K. T. Kotz, K. A. Noble, and G. W. Faris. Optical microfluidics. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2658–2660, 2004.
- [76] L.D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 1960.

- [77] Philippe Laval, Jean-Baptiste Salmon, and Mathieu Joanicot. A microfluidic device for investigating crystal nucleation kinetics. *Journal of Crystal Growth*, In Press, Accepted Manuscript. TY - JOUR.
- [78] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Physical Review Letters*, 96(8), 2006.
- [79] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, and H. A. Stone. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92(5) :054503, 2004.
- [80] D. R. Link, E. Grasland-Mongrain, A. Duri, F. Sarrazin, Z. D. Cheng, G. Cristobal, M. Marquez, and D. A. Weitz. Electric control of droplets in microfluidic devices. *Angewandte Chemie-International Edition*, 45(16) :2556–2560, 2006.
- [81] N. Lion, T. C. Rohner, L. Dayon, I. L. Arnaud, E. Damoc, N. Youhnovski, Z. Y. Wu, C. Roussel, J. Jossierand, H. Jensen, J. S. Rossier, M. Przybylski, and H. H. Girault. Microfluidic systems in proteomics. *Electrophoresis*, 24(21) :3533–3562, 2003.
- [82] J. Liu, M. Enzelberger, and S. Quake. A nanoliter rotary device for polymerase chain reaction. *Electrophoresis*, 23(10) :1531–1536, 2002.
- [83] E. Lorenceau, Y. Y. C. Sang, R. Hohler, and S. Cohen-Addad. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids*, 18(9), 2006.
- [84] R. M. Lorenz, J. S. Edgar, G. D. M. Jeffries, and D. T. Chiu. Microfluidic and optical systems for the on-demand generation and manipulation of single femtoliter-volume aqueous droplets. *Analytical Chemistry*, 78(18) :6433–6439, 2006.
- [85] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer. Miniaturized total chemical-analysis systems - a novel concept for chemical sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1(1-6) :244–248, 1990.
- [86] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis*, 21(1) :27–40, 2000.
- [87] L. Menetrier-Deremble and P. Tabeling. Droplet breakup in microfluidic junctions of arbitrary angles. *Physical Review E*, 74(3), 2006. Part 2.
- [88] M. J. Miksis. Shape of a drop in an electric-field. *Physics of Fluids*, 24(11) :1967–1972, 1981.
- [89] J. R. Millman, K. H. Bhatt, B. G. Prevo, and O. D. Velev. Anisotropic particle synthesis in dielectrophoretically controlled microdroplet reactors. *Nature Materials*, 4(1) :98–102, 2005.
- [90] H. Moon, A. R. Wheeler, R. L. Garrell, J. A. Loo, and C. J. Kim. An integrated digital microfluidic chip for multiplexed proteomic sample preparation and analysis by maldi-ms. *Lab on a Chip*, 6(9) :1213–1219, 2006.
- [91] F. Mugele and J. C. Baret. Electrowetting : From basics to applications. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17(28) :R705–R774, 2005.

- [92] F. Mugele, J. C. Baret, and D. Steinhauser. Microfluidic mixing through electrowetting-induced droplet oscillations. *Applied Physics Letters*, 88(20), 2006.
- [93] M. Muradoglu and H. A. Stone. Mixing in a drop moving through a serpentine channel : A computational study. *Physics of Fluids*, 17(7), 2005.
- [94] Y. Navot. Critical behavior of drop breakup in axisymmetric viscous flow. *Physics of Fluids*, 11(5) :990–996, 1999.
- [95] N. T. Nguyen and S.T. Wereley. *Fundamentals and applications of Microfluidics*. Artech House, Boston - London, 2002.
- [96] M. H. Oddy, J. G. Santiago, and J. C. Mikkelsen. Electrokinetic instability micromixing. *Analytical Chemistry*, 73(24) :5822–5832, 2001.
- [97] S. Okushima, T. Nisisako, T. Torii, and T. Higuchi. Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices. *Langmuir*, 20(23) :9905–9908, 2004.
- [98] O. Ozen, N. Aubry, D. T. Papageorgiou, and P. G. Petropoulos. Monodisperse drop formation in square microchannels. *Physical Review Letters*, 96(14), 2006.
- [99] T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu. Single polymer dynamics in an elongational flow. *Science*, 276(5321) :2016–2021, 1997.
- [100] J Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Gauthier-Villard, Paris, 1873.
- [101] HA Pohl, J. M. Ziman, and M. M. Woolfson. *Dielectrophoresis. The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge university press, 1978.
- [102] L. Prat, F. Sarrazin, J. Tasseli, and A. Marty. Increasing and decreasing droplets velocity in microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2(3) :271–274, 2006.
- [103] C. Priest, S. Herminghaus, and R. Seemann. Controlled electrocoalescence in microfluidics : Targeting a single lamella. *Applied Physics Letters*, 89(13), 2006.
- [104] C. Priest, S. Herminghaus, and R. Seemann. Generation of monodisperse gel emulsions in a microfluidic device. *Applied Physics Letters*, 88(2), 2006.
- [105] M. W. J. Prins, W. J. J. Welters, and J. W. Weekamp. Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure. *Science*, 291(5502) :277–280, 2001.
- [106] Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proc. Roy. Soc.*, 10 :4–3, 1878.
- [107] Lord Rayleigh. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *Phil. Mag.*, 34 :145–154, 1892.
- [108] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P. A. Auroux, and A. Manz. Micro total analysis systems. 1. introduction, theory, and technology. *Analytical Chemistry*, 74(12) :2623–2636, 2002.
- [109] C.E. Rosenkilde. A dielectric fluid drop in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 312(1511) :473, 1969.
- [110] P. G. Saffman and G. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 245(1242) :312, 1958.

- [111] J. B. Salmon, C. Dubrocq, P. Tabeling, S. Charier, D. Alcor, L. Jullien, and F. Ferrage. An approach to extract rate constants from reaction - diffusion dynamics in a microchannel. *Analytical Chemistry*, 77(11) :3417–3424, 2005.
- [112] J. G. Santiago. Electroosmotic flows in microchannels with finite inertial and pressure forces. *Analytical Chemistry*, 73(10) :2353–2365, 2001.
- [113] F. Sarrazin, K. Loubiere, L. Prat, C. Gourdon, T. Bonometti, and J. Magnaudet. Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels. *Aiche Journal*, 52(12) :4061–4070, 2006.
- [114] F. Sarrazin, L. Prat, N. Di Miceli, G. Christobal, D.R. Link, and D.A. Weitz. Mixing characterization inside micro-droplets engineered on a microcoalescer. *Chemical Engineering Science*, In press, 2007.
- [115] P. N. Shankar. On the shape of a 2-dimensional bubble in uniform motion. *Journal of Fluid Mechanics*, 244 :187–200, 1992.
- [116] J. D. Sherwood. The deformation of a fluid drop in an electric-field - a slender-body analysis. *Journal of Physics a-Mathematical and General*, 24(17) :4047–4053, 1991.
- [117] X. D. Shi, M. P. Brenner, and S. R. Nagel. A cascade of structure in a drop falling from a faucet. *Science*, 265(5169) :219–222, 1994.
- [118] W. T. Shin, S. Yiacoumi, and C. Tsouris. Electric-field effects on interfaces : electrospray and electrocoalescence. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9(3-4) :249–255, 2004.
- [119] V. Sibillo, G. Pasquariello, M. Simeone, V. Cristini, and S. Guido. Drop deformation in microconfined shear flow. *Physical Review Letters*, 97(5), 2006.
- [120] H. Song, M. R. Bringer, J. D. Tice, C. J. Gerdts, and R. F. Ismagilov. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels. *Applied Physics Letters*, 83(22) :4664–4666, 2003.
- [121] H. Song and R. F. Ismagilov. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47) :14613–14619, 2003.
- [122] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3) :977–1026, 2005.
- [123] V. Srinivasan, V. K. Pamula, and R. B. Fair. An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab on a Chip*, 4(4) :310–315, 2004.
- [124] J. Stavans, F. Heslot, and A. Libchaber. Fixed winding number and the quasiperiodic route to chaos in a convective fluid. *Physical Review Letters*, 55(6) :596–599, 1985.
- [125] H. A. Stone. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 26 :65–102, 1994.
- [126] H. A. Stone, J. R. Lister, and M. P. Brenner. Drops with conical ends in electric and magnetic fields. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 455(1981) :329–347, 1999.

- [127] Z. B. Stone and H. A. Stone. Imaging and quantifying mixing in a model droplet micro-mixer. *Physics of Fluids*, 17(6), 2005.
- [128] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295(5555) :647–651, 2002.
- [129] E. Szantai and A. Guttman. Genotyping with microfluidic devices. *Electrophoresis*, 27(24) :4896–4903, 2006.
- [130] P. Tabeling. *Introduction to microfluidics*. Oxford University Press, 2005.
- [131] W. H. Tan and S. Takeuchi. Timing controllable electrofusion device for aqueous droplet-based microreactors. *Lab on a Chip*, 6(6) :757–763, 2006.
- [132] Y. C. Tan, J. S. Fisher, A. I. Lee, V. Cristini, and A. P. Lee. Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting. *Lab on a Chip*, 4(4) :292–298, 2004.
- [133] G. Taylor. Disintegration of water drops in electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 280(138) :383, 1964.
- [134] G. Taylor. Studies in electrohydrodynamics .i. circulation produced in a drop by an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 291(1425) :159–166, 1966.
- [135] G. I. Taylor. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 138(834) :41–48, 1932.
- [136] G. I. Taylor. The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 146(A858) :0501–0523, 1934.
- [137] T. Thorsen. Unpublished. 2006.
- [138] T. Thorsen, S. J. Maerkl, and S. R. Quake. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 298(5593) :580–584, 2002.
- [139] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18) :4163–4166, 2001.
- [140] J. D. Tice, A. D. Lyon, and R. F. Ismagilov. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Analytica Chimica Acta*, 507(1) :73–77, 2004.
- [141] J. D. Tice, H. Song, A. D. Lyon, and R. F. Ismagilov. Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the reynolds and the capillary numbers. *Langmuir*, 19(22) :9127–9133, 2003.
- [142] T. H. Ting, Y. F. Yap, N. T. Nguyen, T. N. Wong, J. C. K. Chai, and L. Yobas. Thermally mediated breakup of drops in microchannels. *Applied Physics Letters*, 89(23), 2006.
- [143] C. Tsouris, C. T. Culbertson, D. W. DePaoli, S. C. Jacobson, V. F. de Almeida, and J. M. Ramsey. Electrohydrodynamic mixing in microchannels. *Aiche Journal*, 49(8) :2181–2186, 2003.

- [144] M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, and S. R. Quake. Monolithic micro-fabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288(5463) :113–116, 2000.
- [145] A. S. Utada, E. Lorenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308(5721) :537–541, 2005.
- [146] S. van der Graaf, T. Nisisako, Cgph Schroen, R. G. M. van der Sman, and R. M. Boom. Lattice boltzmann simulations of droplet formation in a t-shaped microchannel. *Langmuir*, 22(9) :4144–4152, 2006.
- [147] Torsten Vilckner, Dirk Janasek, and Andreas Manz. Micro total analysis systems. recent developments. *Analytical Chemistry*, 76(12) :3373, 2004.
- [148] K. L. Wang and T. B. Jones. Electrowetting dynamics of microfluidic actuation. *Langmuir*, 21(9) :4211–4217, 2005.
- [149] T. Ward, M. Faivre, M. Abkarian, and H. A. Stone. Microfluidic flow focusing : Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping. *Electrophoresis*, 26(19) :3716–3724, 2005.
- [150] A. R. Wheeler, W. R. Throdsset, R. J. Whelan, A. M. Leach, R. N. Zare, Y. H. Liao, K. Farrell, I. D. Manger, and A. Daridon. Microfluidic device for single-cell analysis. *Analytical Chemistry*, 75(14) :3581–3586, 2003.
- [151] G. M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101) :368–373, 2006.
- [152] H. Willaime, V. Barbier, L. Kloul, S. Maine, and P. Tabeling. Arnold tongues in a microfluidic drop emitter. *Physical Review Letters*, 96(5), 2006.
- [153] F. K. Wohlhuter and O. A. Basaran. Shapes and stability of pendant and sessile dielectric drops in an electric-field. *Journal of Fluid Mechanics*, 235 :481–510, 1992.
- [154] C. H. Wu and R. J. Yang. Improvements on the electrokinetic injection technique for microfluidic chips. *Electrophoresis*, 27(24) :4970–4981, 2006.
- [155] Q. Y. Xu and M. Nakajima. The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device. *Applied Physics Letters*, 85(17) :3726–3728, 2004.
- [156] S. Q. Xu, Z. H. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, and G. M. Whitesides. Generation of monodisperse particles by using microfluidics : Control over size, shape, and composition. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(5) :724–728, 2005.
- [157] X. M. Xu and G. M. Homsy. The settling velocity and shape distortion of drops in a uniform electric field. *Journal of Fluid Mechanics*, 564 :395–414, 2006.
- [158] J. Zeng and T. Korsmeyer. Principles of droplet electrohydrodynamics for lab-on-a-chip. *Lab on a Chip*, 4(4) :265–277, 2004.

- [159] C. X. Zhang and A. Manz. Narrow sample channel injectors for capillary electrophoresis on microchips. *Analytical Chemistry*, 73(11) :2656–2662, 2001.
- [160] B. Zheng and R. F. Ismagilov. A microfluidic approach for screening submicroliter volumes against multiple reagents by using preformed arrays of nanoliter plugs in a three-phase liquid/liquid/gas flow. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(17) :2520–2523, 2005.
- [161] B. Zheng, L. S. Roach, and R. F. Ismagilov. Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 125(37) :11170–11171, 2003.

Gouttes et champs électriques dans un système microfluidique

Résumé

Cette thèse propose une analyse originale des phénomènes de brisure de gouttes et d'action d'un champ électrique dans un système microfluidique.

Une première partie présente l'étude d'une goutte traversant une jonction microfluidique. Après avoir identifié trois scénarios possibles - dont deux entraînent la brisure - nous proposons une étude quantitative des comportements observés dans l'espace des variables locales puis des paramètres de contrôle. Ces résultats ont été appliqués à l'extraction de phase microfluidique.

Dans une seconde partie, nous étudions l'effet du champ électrique sur une goutte fortement confinée. La pertinence de l'approche théorique bidimensionnelle est établie sur deux expériences modèles qui analysent l'évolution de la forme d'une goutte confinée sous champ et la variation de vitesse d'une goutte soumise à un champ inhomogène. Enfin, nous appliquons ces résultats au contrôle de gouttes dans des systèmes microfluidiques d'architectures variées.

Mots clés : microfluidique - champ électrique - goutte - émulsion - écoulement diphasique - microtechnologies.

Droplets and electric fields in microfluidic systems

Abstract

The thesis offers novel analyses of the breakup phenomenon at microfluidic junctions, along with new insights into the effect of electric fields on droplets in microfluidic channels.

The first part studies droplet behaviour as they arrive at a microfluidic junction. Three scenarios - two of them leading to breakup - are identified. We study them quantitatively using local variables and control parameters. The results of this study lead to a design of a microfluidic phase extractor.

In the second part, we analyse the effect of the electric field on a confined droplet. We develop a 2D theoretical approach of the problem using Shankar's work. Then, we compare these theoretical results with two experiments : we show that the theory successfully predicts the shape of confined droplets under electric field along with the change in velocity as the droplet moves along a non-uniform field. The results are applied to propose novel ways of controlling droplets in microfluidic systems.

Keywords : Microfluidics - Electric field - Droplets - Emulsion - Two-phase flow - Microtechnologies.