



Actionnement électriques de fluides dédiés aux microsystemes

Laurent Tanguy

► To cite this version:

Laurent Tanguy. Actionnement électriques de fluides dédiés aux microsystemes. Réseaux et télécommunications [cs.NI]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2009. Français. NNT : . tel-00389245

HAL Id: tel-00389245

<https://theses.hal.science/tel-00389245>

Submitted on 28 May 2009

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité : Physique de la matière

Présentée et soutenue par

Laurent TANGUY

Le 9 mars 2009, au LAAS-CNRS

Titre :

Actionnements électriques de fluides dédiés aux microsystemes

JURY

M ^{lle}	ROSARIA FERRIGNO	Université de Lyon I	(Rapportrice)
M ^{me}	ANNIE COLIN	Université de Bordeaux I	(Rapportrice)
M.	YVES FOUILLET	CEA-LETI	(Examineur)
M.	BERNARD LEGRAND	IEMN	(Examineur)
M.	THIERRY CAMPS	LAAS-CNRS	(Président)
M.	THIERRY ONDARCUHU	CEMES-CNRS	(Examineur)
M.	GRÉGOIRE CASALIS	ISAE	(Examineur)
M.	LIVIU NICU	LAAS-CNRS	(Directeur de thèse)

Ecole doctorale : Sciences de la matière ED 482

Unité de recherche : LAAS-CNRS UPR 8001

Directeur de Thèse : Docteur Liviu NICU

Ohne Musik wäre das Leben ein Irrtum.

REMERCIEMENTS

Toulouse, le 11 mai 2009.

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Liviu, qui a su me persuader de rester ici suite à mon stage et de poursuivre sur cette très belle aventure que fût cette thèse. Mes remerciements vont également à mon jury de thèse pour leurs commentaires constructifs et intéressants sur mes travaux.

Mes pensées vont ensuite vers le laboratoire et l'ensemble de ces services qui en font un cadre de travail idéal et formateur. Je remercie en particulier les personnels des services II et TEAM sans qui tout ces travaux ne seraient tout simplement pas possibles.

Merci ensuite au groupe NanoBioSystèmes au sein duquel j'ai passé quatre années riches d'enseignements humains et scientifiques, et notamment tout ceux qui étaient là à mon arrivée et m'ont permis d'obtenir la confiance en soi nécessaire pour faire avancer les recherches entreprises.

Je tiens également à remercier chaleureusement toutes les personnes du laboratoire autour desquelles public et privé se sont mêlés joyeusement autour d'un café ou d'une bière : Thierry, Cédric, Sabrina, Hélène, Floriane, Thomas, Sylvain et tous les autres que je n'ai pas cité.

Finalement, je remercie vivement mes parents, mon frère et ma soeur, soutiens permanents durant toutes ses années d'études à Toulouse.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vii
INTRODUCTION	1
1 DE LA MÉCANIQUE DES FLUIDES AUX LABORATOIRES SUR PUCES	5
1.1 LA MICROFLUIDIQUE	5
1.1.1 Histoire et nécessités	5
1.1.2 La mécanique des fluides à faibles dimensions	6
1.2 LES MICROTaS	9
1.2.1 Introduction aux microTaS	9
1.2.2 Les tâches à accomplir : Importance de la fluidique	10
1.2.3 L'actionnement électrique de fluide : une solution ?	22
1.3 L'ÉLECTROMOUILLEGE : GÉRER DES VOLUMES FINIS	26
1.3.1 Définition	26
1.3.2 L'électromouillage digital	26
1.3.3 La gestion de la goutte	28
1.3.4 L'électromouillage continu	28
1.3.5 Quelques applications exotiques	29
1.4 L'ÉLECTROOSMOSE : GÉRER DES FLUX LIQUIDES	30
1.4.1 Définition	30
1.4.2 La double couche électrique	31
1.4.3 Les effets de pompe	31
1.4.4 Le mélange de fluides	32
1.4.5 La concentration de particules	33
CONCLUSION	35
2 L'ÉLECTROMOUILLEGE APPLIQUÉ À UN SYSTÈME DE DÉPÔTS LIQUIDES PAR CONTACT	37
2.1 INTRODUCTION	38
2.1.1 La structuration de surface	38
2.1.2 Présentation de Bioplume	40
2.1.3 Motivations du travail	42
2.2 CHARGEMENT DE CANAUX MICROMÉTRIQUES	43
2.2.1 Description géométrique et physique	43
2.2.2 Fabrication et expériences	51
2.2.3 Expériences et théorie	53
2.2.4 Applications aux plumes	59
2.3 CONTRÔLE DE LA TAILLE D'UN DÉPÔT	62
2.3.1 Banc expérimental	63
2.3.2 Dépendance temporelle	63
2.3.3 Temps de diffusion	64

2.3.4	Augmentation de la surface et du volume déposés	65
2.3.5	Surfaces variables mais volume constant	66
2.3.6	Discussion	68
	CONCLUSION	68
3	ELECTROOSMOSE	71
3.1	INTRODUCTION	72
3.1.1	Problématique des biocapteurs	72
3.1.2	Membranes piézoélectriques	74
3.1.3	L'électroosmose	75
3.2	MODÈLE	76
3.2.1	Présentation du problème	76
3.2.2	Modèle électrique	78
3.2.3	Modèle fluide	84
3.2.4	Modèle pour les particules	85
3.2.5	Méthode numérique	92
3.2.6	Résultats types obtenus	98
3.2.7	Conclusion	101
3.3	FABRICATION ET EXPÉRIENCES	101
3.3.1	Banc expérimental	101
3.3.2	Concentration de particules	107
3.3.3	Fonctionnement en milieu biologique	116
3.3.4	Conclusion et règle de design	120
	CONCLUSION	120
	CONCLUSION GÉNÉRALE	123
	PERSPECTIVES	125
A	ANNEXES	127
A.1	CALCUL DE LA NOUVELLE CAPACITÉ	128
A.2	CALCUL DES CONDITIONS AUX LIMITES FLUIDES	129
A.3	CODE MATLAB	130
A.3.1	Executable.m	130
A.3.2	collocSpectralePotentielmembrane.m	133
A.3.3	collocSpectraleFluidemembrane.m	139
A.3.4	TraceParticules.m	143
A.3.5	chebdif.m	146
A.3.6	chebint.m	147
	BIBLIOGRAPHIE	149

INTRODUCTION

Les microsystemes sont de plus en plus utilisés dans la recherche actuelle et visent à remplacer de nombreux systèmes existants de notre vie quotidienne. L'utilisation de techniques de fabrication perfectionnées et abouties a permis la mise au point et la production de masse de nouveaux outils miniaturisés. Un intérêt tout particulier s'est porté sur les laboratoires sur puces, famille de microsysteme, permettant, sur des surfaces réduites, de réaliser des processus biologiques ou chimiques en utilisant de très faibles quantités de réactifs ou en réduisant fortement les temps d'utilisation. Ces systèmes se basent essentiellement le déplacement de liquides. Cela a donc incité fortement la recherche mondiale à accélérer l'étude et la compréhension de la dynamique des fluides à faible dimension et vitesse.

De nombreuses propriétés ont ainsi pu être mises en avant et exploitées dans la conception et l'utilisation de ces laboratoires sur puces. L'actionnement de fluides y est omniprésent ; de la première étape, l'injection de l'échantillon dans la puce, à la réaction chimique souhaitée en passant par le déplacement, le mélange, le tri et la pré-concentration des particules ou molécules ciblées. Le changement d'échelle modifie fortement l'importance relative de nombreux effets physiques. Ainsi les effets d'inertie et de masse deviennent très souvent négligeables, la gravité joue un rôle minime dans ces systèmes. Le fluide peut ainsi être manipulé de façon originale et parfois contradictoire avec notre intuition de la physique macroscopique. Ainsi, les méthodes fluides utilisées quotidiennement à l'échelle macroscopique ne sont plus valables ni applicables aux besoins exprimés par ces nouveaux systèmes.

Les champs électriques offrent de nouvelles et nombreuses possibilités pour couvrir toutes les nécessités exprimées par les laboratoires sur puces. On dénombre quatre principaux phénomènes physiques mettant en oeuvre ce type de champs. Premièrement, l'électrophorèse, qui traduit la migration d'une espèce chargée dans un champ électrique, permet de séparer entre elle les protéines et les acides nucléiques et est d'ores et déjà utilisée dans les laboratoires médicaux. Deuxièmement, la diélectrophorèse, qui est la force exercée sur un objet diélectrique en suspension dans un milieu liquide par un champ non uniforme, permet de trier plusieurs particules et cellules entre elles, mais également de les concentrer à un endroit précis d'un microsysteme. Troisièmement, l'électromouillage est devenu le phénomène clé de nombreux microTaS basés sur des gouttes de liquide plutôt que des flux. Une différence de potentiel entre un liquide et un substrat conducteur se traduit par une modification des propriétés capillaires du fluide et permet notamment le déplacement et le mélange

de gouttes avec des temps caractéristiques proches de la seconde. Quatrièmement, l'électroosmose traduit le mouvement d'un liquide polaire le long d'une surface chargée sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène a la propriété exceptionnelle de pouvoir générer un mouvement continu de fluide sans qu'aucune partie mécanique ne soit en mouvement et est donc un excellent candidat pour remplacer les systèmes basés sur la pression, notamment pour le pompage fluide. Il permet également de mélanger et de concentrer des particules, fonctions fondamentales dans un microTaS.

C'est dans ce contexte d'utilisation et d'optimisation d'actionnements électriques de fluides à l'échelle micrométrique que s'inscrivent les travaux de cette thèse. Ils ont tout d'abord porté sur l'intégration de l'électromouillage au sein d'un système de dépôts liquides automatisé appelé Bioplume, utilisant des plumes microfabriquées en silicium. La modification de l'énergie du liquide nous a alors permis de charger le fluide que l'on souhaite déposer sur un levier, limitant ainsi la quantité nécessaire. Le même phénomène physique a aussi été utilisé pour améliorer la versatilité des dépôts sur des surfaces hydrophobes. Ainsi, l'électromouillage a permis de moduler fortement la surface et le volume déposé pour un même liquide offrant ainsi une solution originale de structuration de surfaces fortement hydrophobes.

Ces travaux de thèse se sont ensuite portés sur la fabrication et l'optimisation de concentrateur basé sur l'électroosmose. Ceux-ci, de forme circulaire, ont été dessinés et étudiés afin d'accélérer la concentration de particules à la surface de capteurs résonants fabriqués au LAAS-CNRS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes). Ceux-ci, de type membranes résonantes, ne disposent pas de dispositifs de (pré-) concentration et nécessitent, de ce fait, des temps importants pour détecter les particules en suspension dans le liquide. En effet, en raison des faibles dimensions du système, l'arrivée naturelle de biomolécules par diffusion à la surface du capteur est extrêmement lente. L'utilisation de flux électroosmotiques permet d'aller au-delà de cette limitation et augmente fortement la concentration de particules sur la surface désirée.

Le premier chapitre de cette thèse sera construit autour des microTaS. Après une brève introduction à la mécanique des fluides aux dimensions microscopiques, les différentes opérations nécessaires à la réalisation et au fonctionnement optimal d'un laboratoire sur puce seront détaillées. Les actionnements électriques se révéleront d'excellents candidats pour réaliser la multitude des opérations requises. Une description rapide de ces phénomènes sera donnée avant de s'attarder spécifiquement sur l'électromouillage et l'électroosmose. L'origine et les manifestations de ceux-ci seront décrits avant de présenter les nombreux axes de recherches actuels les concernant.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'actionnement électrique de volumes finis : l'électromouillage. Un modèle théorique détaillé permettra de comprendre et de prévoir la propagation d'un liquide sous l'effet d'un potentiel électrique dans un canal de taille micrométrique. Ces prédictions seront ensuite utilisées sur des plumes de dépôts microfabriquées.

Le chargement de ces leviers et la modification de la surface des dépôts sera expérimentalement démontré par électromouillage.

Le troisième chapitre sera consacré à l'électroosmose et aux flux liquides. Un modèle théorique complet permettra de comprendre et prévoir les flux électroosmotiques ainsi que les mouvements des particules en suspension. Cette étude théorique sera complétée par de nombreuses d'expériences afin de valider cette idée et d'utiliser ces concentrateurs sur des biocapteurs de type membranes résonantes. La fin du chapitre s'orientera sur l'optimisation de cet outil dans des conditions favorables à la reconnaissance biologique.

La conclusion générale sera suivie des perspectives qui nous paraissent les plus importantes pour faire suite à cette thèse. On détaillera rapidement des améliorations possibles à courtes et longues échéances pour ces travaux. L'accent sera notamment mis sur le développement d'un système complet de tri et de concentration de particules d'intérêt biologique intégré à une structure de détection de type alerte.

DE LA MÉCANIQUE DES FLUIDES AUX LABORATOIRES SUR PUCES

1

1.1 LA MICROFLUIDIQUE

1.1.1 Histoire et nécessités

La microfluidique est une science récente qui a vu ses premiers développements dans le milieu des années 70. Le mûrissement des technologies de microfabrication a permis son expansion rapide à partir du milieu des années 80. Cet intérêt croissant s'illustre par le nombre de publications à ce sujet, qui ont explosé dans les deux dernières décennies, comme le montre la figure 1.1.

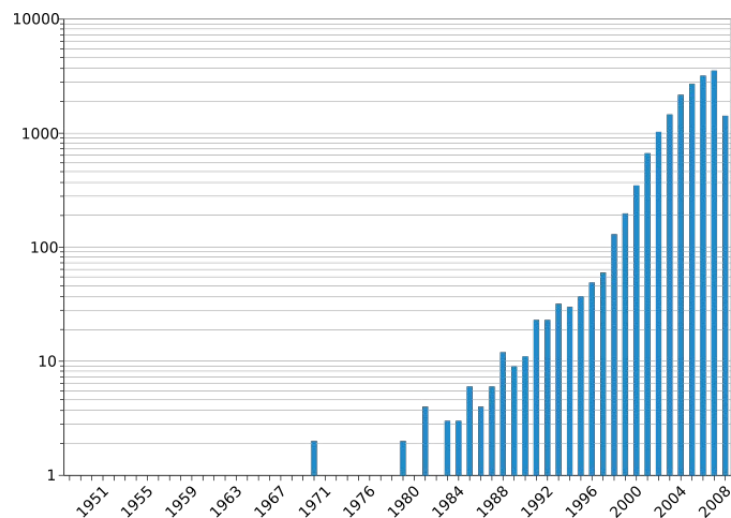


FIG. 1.1 – Evolution du nombre de publications sur la microfluidique au cours des dernières décennies données par le logiciel SciFinder Scholar (basé sur la base de données d'ACS).

En 2006, George Whitesides a proposé une définition de la microfluidique : *"It is the science and technology of systems that process or manipulate small (10^{-9} to 10^{-8} litres) amounts of fluids, using channels with dimensions of tens to hundreds of micrometers"* [1]. On trouve dans cette définition les différents aspects de cette science. Dans un premier temps, il s'agit de générer, de manipuler des petits volumes de liquides et d'étudier leurs comportements dans des systèmes ayant au moins une dimension micrométrique.

Au-delà de la physique des fluides, la microfluidique désigne donc également le développement des techniques de fabrication et leur mise en oeuvre dans ce cadre précis. Ce besoin de techniques et procédés fiables et efficaces explique en partie le développement relativement récent de cette discipline, malgré des débuts prometteurs dès la fin des années 70. En effet, dès 1978, Little propose un microsystème réfrigérant basé sur un cycle de Joule-Thomson et permettant d'atteindre 80K en quelques minutes [2]. En 1979, Terry propose un système de chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures fabriqué sur un wafer de Silicium [3]. Déjà doté de modules complexes (vanne, débit-mètre), cet outil ouvre de grandes perspectives à la microfluidique et pose d'ores et déjà les premières bases essentielles de systèmes bien plus complexes.

Face à ces nouveaux développements des petites dimensions et à des technologies permettant d'obtenir des expériences fiables et reproductibles, une partie de la communauté scientifique oriente ses recherches vers l'exploration de nouveaux phénomènes de la physique des fluides à ces petites dimensions. Deux de ses aspects seront étudiés dans les chapitres suivants.

1.1.2 La mécanique des fluides à faibles dimensions

La mécanique des fluides était d'ores et déjà largement étudiée aux échelles macroscopiques notamment grâce aux développements aéronautiques mondiaux, et ce principalement depuis le début du vingtième siècle. Néanmoins, les écoulements à petites échelles restaient un domaine inexploré de cette physique à cause, notamment, du manque d'outils et d'objets de petite taille. Afin d'explorer cette "nouvelle" physique des fluides, il semblait intéressant de pouvoir les comparer à ceux qui nous sont déjà familiers. Il existe pour cela en mécanique des fluides plusieurs nombres dit sans dimensions [4]. Ceux-ci sont fondamentaux. En effet, beaucoup de variables et d'effets physiques interviennent dans cette discipline, et ces nombres permettent de comparer rapidement deux écoulements et de les classer, mais aussi de connaître leurs allures et comportements généraux. Dans la suite de ce chapitre, on ne considérera que deux de ces nombres sans dimensions parmi les plus importants pour la microfluidique :

1. le nombre de Reynolds (Re) : Il se calcule comme le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho UL}{\eta} \quad (1.1)$$

où ρ est la masse volumique du fluide, η sa viscosité dynamique, U et L étant respectivement la vitesse et la longueur caractéristique de l'écoulement.

2. le nombre de Péclet (Pe) : Il exprime le rapport entre la convection et la diffusion :

$$Pe = \frac{Uw}{D} \quad (1.2)$$

où w est la largeur du canal, et D la constante de diffusion du fluide.

Afin de les comparer aux systèmes microscopiques et de comprendre leurs spécificités, considérons premièrement un écoulement classique macroscopique. Prenons, par exemple, un fleuve s'écoulant autour d'une pile de pont. En utilisant l'équation 1.1, et avec une vitesse de l'eau de l'ordre de 1 m/s (débit de la Seine : $540\text{ m}^3/\text{s}$), et la taille de la pile de pont de l'ordre de 1 m , on trouve alors un Reynolds de $\approx 10^6$. L'interprétation brute de ce résultat nous dit que les forces inertielles sont extrêmement prépondérante sur les forces visqueuses. On va alors observer des écoulements turbulents, qui peuvent notamment s'illustrer par le phénomène des allées de Von Karman. Les figures 1.2 et 1.3 montrent ces allées de tourbillons en aval d'un obstacle pour des écoulements gazeux et liquides.

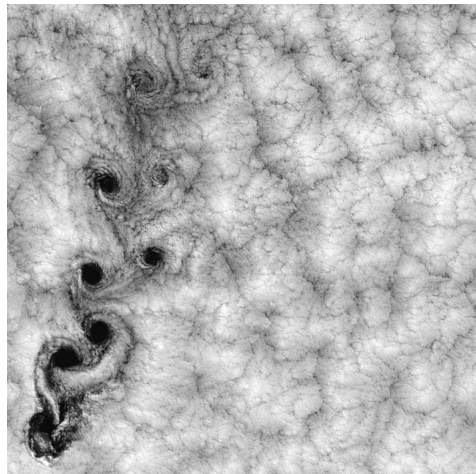


FIG. 1.2 – Création de tourbillons dans un nuage passant autour d'une île (Japon).

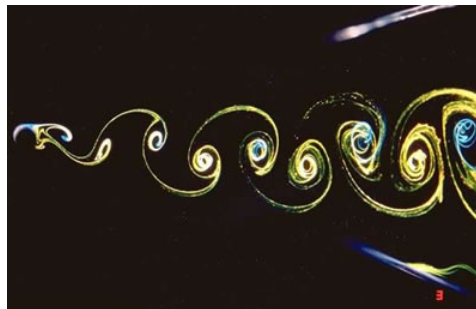


FIG. 1.3 – Création de tourbillons dans un fluide autour d'un cylindre (D'après ONERA).

Évaluons maintenant l'ordre de grandeur du nombre de Reynolds dans les systèmes de petites dimensions en réutilisant l'équation (1.1). La vitesse du fluide va se situer entre $1\mu\text{m/s}$ et 1 cm/s , et L entre $1\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$. Ce qui permet d'obtenir un nombre de Reynolds entre $\approx 10^{-6}$ et ≈ 1 . Ce faible nombre de Reynolds est une caractéristique des écoulements en microfluidique, et marque la prépondérance des forces visqueuses sur les forces inertielles à cette échelle. Quel est l'impact de ce résultat en pratique et pourquoi parlons-nous autant du nombre de Reynolds en microfluidique alors qu'il sera quasiment toujours faible ? Il s'agit principalement de défaire les préjugés dus à notre connaissance de la mécanique des

fluides à l'échelle macroscopique [5] que l'on a illustrée précédemment. En effet, aux petits Reynolds, les écoulements deviennent laminaires et perdent leur aspect turbulent, comme l'illustre la figure 1.4.

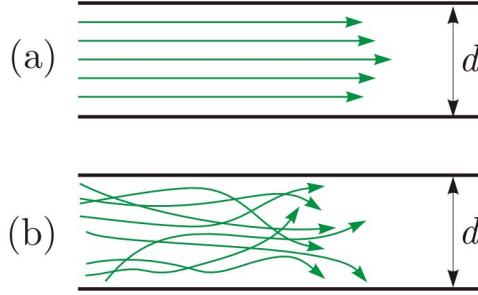


FIG. 1.4 – Illustration d'un écoulement a) laminaire ($Re \ll 1$) ou b) turbulent ($Re \gg 1$).

Cet aspect facilite les modèles et les calculs numériques. Ainsi ces écoulements sont régis par l'équation de Stokes [6] :

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla P \quad (1.3)$$

où $\mathbf{u}$ est la vitesse du fluide, P la pression. Si l'on regarde alors comment ce résultat s'exprime dans un canal, on obtient un écoulement dit de Poiseuille [7]. Dans un canal dont la largeur w est très grande par rapport à la hauteur d , la vitesse s'exprime alors :

$$v = z(z - d) \frac{1}{2\eta} \nabla P \quad (1.4)$$

où z est la hauteur dans le canal et ∇P le gradient de pression uniforme à travers tout le canal. Le débit correspondant est :

$$Q = -\frac{d^3 w}{12\eta} \nabla P \quad (1.5)$$

Celui-ci dépend ainsi de la hauteur du canal au cube. Ainsi la microfluidique est très défavorable pour les flux créés par gradients de pression qui sont classiquement utilisés à l'échelle macroscopique. Mais la disparition des turbulences dans notre écoulement pose un autre problème majeur. Sans celles-ci, le mélange naturel que nous connaissons aux échelles macroscopiques disparaît. Seule la diffusion joue ce rôle de mélangeur entre les fluides. C'est pourquoi nous avons introduit le nombre de Péclet. Celui-ci est le rapport entre la convection et la diffusion, et va donc nous permettre de connaître l'importance relative de ces deux éléments dans l'écoulement. Un exemple classique pour retrouver et interpréter l'expression (1.2) est de prendre une jonction en T [8], illustrée sur la figure 1.5.

Une particule arrivant par une des deux entrées (A ou B) va mettre un temps $\tau \approx w^2/D$ pour traverser la largeur du canal w , où D la constante de diffusion de la particule considérée. Durant ce même temps, les fluides A et B vont parcourir la distance Uw^2/D . Le nombre de Péclet (rapport entre cette distance et w) exprime donc la distance que va parcourir le fluide (exprimée en nombre de largeurs de canal) pour que la particule passe du bord extérieur du flux A à celui du flux B ou inversement. Ainsi, pour une vitesse $U = 100 \mu\text{m/s}$ et $w = 25 \mu\text{m}$, il faudra un canal d'une

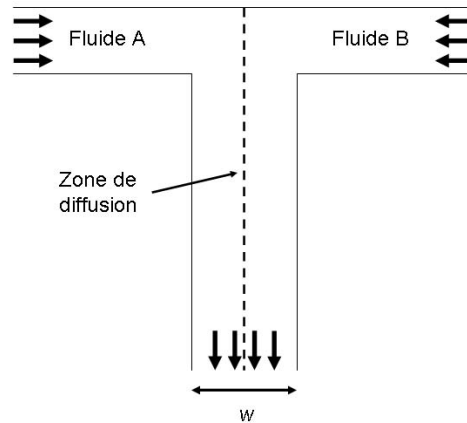


FIG. 1.5 – Illustration d'une jonction en T entre deux fluides A et B se déplaçant à une vitesse U .

longueur $\approx 60w$ pour qu'une petite protéine ($5nm$) diffuse sur toute la largeur et de $\approx 5000w$ pour une bactérie ($1\mu m$). Les temps de mélange entre deux fluides mis en contact deviennent donc extrêmement grands, ce qui est contraire à notre intuition macroscopique et aux phénomènes dit classiques.

Ainsi illustrés, les nombres de Reynolds et de Péclet montrent deux principales caractéristiques des fluides dans la microfluidique. Ces changements majeurs dans le comportement des liquides doivent être étudiés et pris en compte pour toutes les applications de la microfluidique.

1.2 LES MICROTaS

La microfluidique n'ouvre pas seulement les portes de nouveaux comportements intéressants pour la physique, elle peut également servir d'outil pour les microsystèmes (chimiques) d'analyses totales intégrées, plus connus sous le nom de microTaS. Elle permet ainsi de réduire fortement les volumes utilisés, tout en laissant présumer une sensibilité meilleure et une portabilité inespérée avec des systèmes macroscopiques.

1.2.1 Introduction aux microTaS

La notion de microTaS est introduite en 1990 par A. Manz [9]. Ces systèmes (également appelés par extension "laboratoires sur puces") doivent intégrer toutes les fonctions de la préparation de l'échantillon à la livraison du résultat, en passant par le traitement, l'analyse et la détection. La miniaturisation de chaque étape permet notamment de réduire grandement les volumes utilisés à la fois des réactifs et des échantillons, mais permet aussi de réaliser sur la même puce de nombreuses analyses différentes en parallèle. Le chromatographe et le système de refroidissement proposés dans le courant des années 1970 sont deux des premiers exemples de ce type de systèmes. Ils offrent un ensemble complet de tâches qui, mises bout à bout, permettent d'atteindre des objectifs qui demandaient auparavant des machines de taille macroscopique. Parmi les domaines les plus concernés, on trouve la chimie analytique et les analyses biologiques, et

ce notamment à cause des réductions de volume, de l'augmentation du nombre de réactions possibles et de la diminution globale des coûts. Les microTaS visent ainsi à l'heure actuelle de multiples applications [10]; citons par exemple la culture cellulaire, les tests immunitaires, les diagnostics cliniques, la séparation et l'analyse de brins d'ADN, l'Amplification en Chaîne par Polymérase (en anglais Polymerase Chain Reaction ou PCR), le séquençage ou la désorption-ionisation laser assistée par matrice (en anglais Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation ou MALDI). Cette dernière technique est une des rares permettant de connaître la composition de biomolécules et est pour cette raison souvent mise en série avec un spectromètre de masse (MALDI-MS).

Les microTaS sont maintenant devenus un grand sujet de la recherche mondiale. De nombreuses conférences y font explicitement référence (exemples : Transducers, μ TaS), et également de nombreux journaux de renom (exemple : Lab On a Chip). Ce domaine souffre malheureusement de l'inertie inhérente à l'industrie pharmaceutique et aux technologies déjà installées et établies [11]. Ainsi ces nouvelles solutions ont beaucoup de mal à s'établir dans le domaine industriel et à supplanter les systèmes existants, d'ores et déjà fonctionnels et optimisés.

L'objectif de la suite de ce chapitre est de décrire les besoins en termes de maîtrise des fluides à l'échelle microscopique nécessaires aux micro-TaS, et d'en présenter les diverses solutions existantes. On fera donc ainsi principalement référence à des systèmes se basant sur des liquides, qui représentent la grande majorité des laboratoires sur puce actuels.

1.2.2 Les tâches à accomplir : Importance de la fluidique

Le nombre de tâches pour un laboratoire sur puces est très impressionnant et couvre de nombreux domaines. Tout commence avec l'échantillon de départ, qui peut être par exemple une goutte de sang. Cette goutte doit, dans un premier temps, être introduite dans le système, puis traitée de façon à la rendre adéquate pour les capteurs en aval. Cette étape de pré-traitement peut comporter elle-même plusieurs sous-fonctions différentes. Ainsi, l'échantillon peut subir une dilution (ce qui implique une étape de mélange), du tri sélectif, de la concentration spécifique ou des pré-traitements chimiques. Il faut ensuite conduire le fluide obtenu vers la méthode de détection ou le capteur désiré, pour finalement donner une réponse le plus rapidement et de la façon la plus fiable possible. On peut ainsi résumer le processus d'un microsystème à ces cinq étapes :

1. L'injection de l'échantillon dans la puce.
2. Le déplacement des liquides.
3. La transformation et le pré-traitement de l'échantillon (mélange, concentration, tri).
4. La réaction chimique ciblée.
5. Le diagnostic du résultat et la communication vers l'utilisateur final.

Ces différentes opérations sont représentées sur le graphique 1.6.

Dans la suite, chaque étape sera mise en lumière et les différentes solutions actuellement disponibles lors de la conception d'un laboratoire sur puce seront décrites. Il est bien clair que le choix de la technologie et du

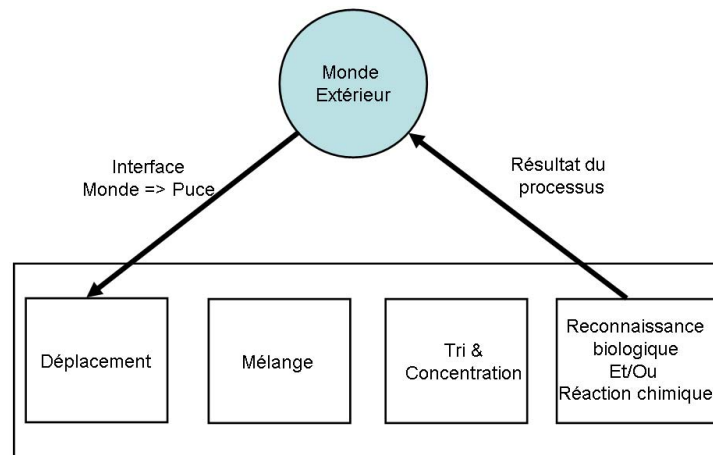


FIG. 1.6 – Représentation graphique du mode de fonctionnement d'un laboratoire sur puce et des différentes opérations nécessaires.

phénomène dépend de nombreux paramètres, et on ne jugera que rarement de l'intégrabilité de la solution dans un ensemble plus complet. Un intérêt tout particulier sera consacré aux parties 1, 2 et 3 nécessitant une réelle intervention sur le ou les fluides impliqués. Dans la suite de cette thèse, le chapitre 2 illustrera en partie le déplacement fluide, tandis que le troisième sera plus orienté sur le mélange et la concentration.

Du monde extérieur à la puce

Une étape fondamentale et parfois négligée [11] est la préparation de l'échantillon et surtout l'interface *Monde* $\rightarrow$ *Puce* [12]. Les deux principales sources d'échantillons sont soit gazeuses, soit liquides.

Dans le premier cas, afin de pouvoir ensuite aboutir à un traitement en solution, il est nécessaire de passer les particules souhaitées du milieu gazeux au milieu liquide. Certaines applications reposent sur le piégeage des particules sur une surface solide, soit par diélectrophorèse (ou DEP) [13], soit par filtrage à l'aide de membranes à trous adaptés [14, 15]. Ces particules peuvent ensuite être ramassées soit par un ménisque oscillant autour d'une position, soit par une goutte déplacée par électromouillage comme illustré sur la figure 1.7.

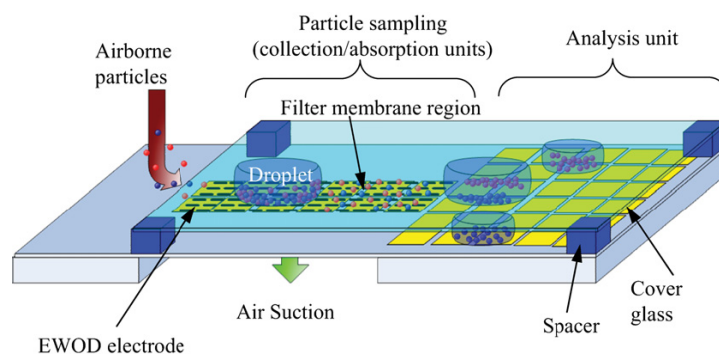


FIG. 1.7 – Méthode permettant de fixer les particules venant d'un gaz sur une membrane à trous puis de les récolter avec une goutte déplacée par électromouillage [15].

Une autre solution peut être de faire passer le flot liquide en parallèle du flux gazeux, afin que les particules passent d'elles-mêmes en solution par simple diffusion [16, 17]. Une amélioration de ce système a été proposée pour amener plus rapidement le flux d'air vers une membrane trouée (permettant donc de laisser passer les particules sans que le liquide ne coule). Un fort champ électrique ($\sim 16\text{kV}$) est appliqué sur une pointe, celui-ci génère alors des électrons libres et des ions entraînant l'air environnant vers la membrane, accélérant ainsi le passage en solution [18]. Ces types de systèmes visent à remplacer leurs équivalents macroscopiques qui sont en général des cyclones permettant de passer en solution le gaz visé [19] et sont illustrés sur la figure 1.8.

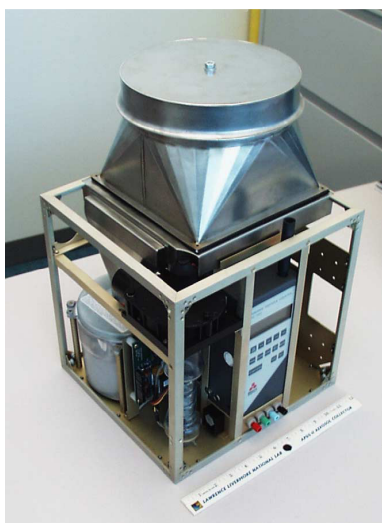


FIG. 1.8 – Cycloneur permettant de passer l'air en solution, première entité du système APDS (Autonomous Pathogen Detection System) développé par le laboratoire Livermore aux USA [19].

Dans un second cas, l'échantillon originel est un liquide, on peut ainsi reprendre notre exemple du sang ou un autre fluide corporel humain (salive, urine, serum, liquide céphalo-rachidien). Il faut encore une fois penser à l'interface *Monde* $\rightarrow$ *puce*. Les solutions les plus classiques sont alors la capillarité [20] par trempage (on peut ici citer les tests de grossesse), l'injection par pompe péristaltique [21] ou pousse-seringue [22], par injection de l'échantillon dans la puce à l'aide d'une pipette [23], ou par simple dépôt sur la puce [24]. Une fois le liquide à l'intérieur, on peut le garder sous forme de flux liquide ou le séparer en gouttes par spray électrique [25], brisure due à la capillarité [26] ou électromouillage [27]. Le choix du flux ou des gouttes dépend énormément de la suite du processus et des buts du système, chacun des deux aspects offrant des avantages et des inconvénients.

Le déplacement

Une fois le liquide à l'intérieur, il faut le déplacer conformément au schéma prévu pour l'amener vers les différents réacteurs souhaités et ensuite l'évacuer vers le diagnostic puis les déchets. On va discerner à partir de maintenant deux aspects différents de la microfluidique dans les mi-

croTaS. Le liquide peut-être déplacé principalement sous deux formes : en flux ou en gouttes. Les mécaniques d'actionnement et de manipulation sont souvent très différentes, et on fera donc à chaque fois que nécessaire la distinction entre ces deux modes, en ajoutant parfois une troisième précision pour les méthodes exotiques tirant partie des deux aspects.

Le déplacement de flux est le plus naturel au regard de l'habitude d'utilisation des gradients de pression à échelle macroscopique. La pression comme présentée précédemment peut déplacer les fluides (pompes péristaltiques ou pousse-seringue). Mais il ne faut pas oublier le problème exposé au début de cette partie : la chute du débit des canaux en fonction du cube de leur hauteur, pouvant ainsi rendre ces méthodes difficiles à mettre en oeuvre de façon efficace. De plus, les pompes externes au système ne rendent pas le microTaS facilement transportable et des systèmes de propulsion interne sont donc largement préférables. Ceux-ci peuvent ainsi être directement intégrés dans la puce et agir sur le liquide par des effets d'électroosmose [28], de magnétisme par l'intermédiaire de la force de Lorentz [29], ou bien utiliser ces mouvements fluides pour pomper un autre liquide [30]. Mais le pompage fluide a également été démontré en utilisant des microactionneurs en matériaux piézoélectrique (ou PZT) [31]. D'une façon plus originale, une équipe a montré qu'en tapissant les parois d'un microcanal de bactéries vivantes [32], on pouvait également s'en servir comme pompe grâce à l'auto organisation des flagelles déplaçant ainsi le fluide dans la même direction (voir figure 1.9).

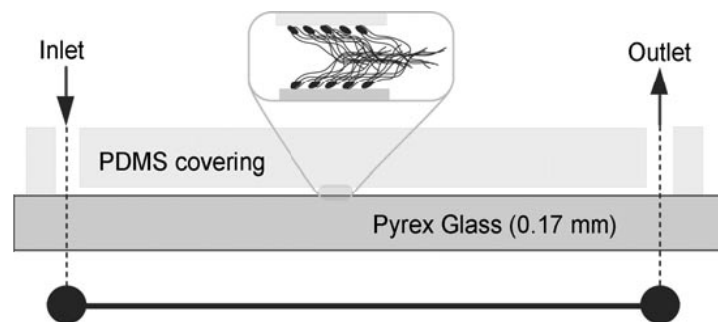


FIG. 1.9 – Illustration du pompage fluide en utilisant les flagelles de bactéries auto-organisées dans un micro canal [32].

De nombreuses méthodes ont été explorées et exploitées au cours de la dernière décennie pour mettre en mouvement des gouttes de liquide. Une des plus répandues est l'électromouillage digital (ou DEW pour Digital ElectroWetting) [23, 27]. Le déplacement est créé grâce à l'action d'un champ électrique modifiant localement la mouillabilité des surfaces et attirant ainsi la goutte (Ce phénomène sera traité beaucoup plus en détail dans la suite du manuscrit). Les gouttes peuvent également être déplacées à l'aide d'un champ magnétique [33], de pression [34, 35], par des ondes acoustiques de surface (ou SAW pour Surface Acoustic Waves) [36], par diélectrophorèse [37], ou vibration mécanique [38]. De simples effets géométriques permettent également de créer des gouttes à partir d'un flux en utilisant la rupture de capillarité [39, 40]. Les gouttes sont ensuite emportées par le fluide environnant (souvent un liquide non miscible) et se comportent chacune comme des réacteurs indépendants. Les gradients

de mouillabilité peuvent également être causés par la topographie de la surface [41] ou par des variations de température (créées par un faisceau laser causant un effet Marangoni) [42, 43] ou par les propriétés chimiques de la surface [44]. Déplacer des gouttes apporte de nombreux avantages en comparaison des flux continus. En effet, ces derniers seraient, selon Quake, inadaptés aux traitements de tâches complexes, ou requérant une grande flexibilité [45].

Une méthode séduisante entre gouttes et flux a été proposée par Whitesides [46]. Il s'agit de stocker une séquence de fluides en les empilant dans une cartouche avec des intercalaires de gaz. Ce système est illustré sur la figure 1.10. Une méthode plus originale pour le déplacement des particules a également été proposée en se basant sur une forme de vie existante. Ainsi Whitesides a montré l'utilisation d'une algue vivante monocellulaire *Chlamydomonas reinhardtii* pour déplacer des particules dans un canal [47]. Ces algues accrochent l'objet à un bout du canal, se déplacent, et le relarguent à l'autre extrémité.

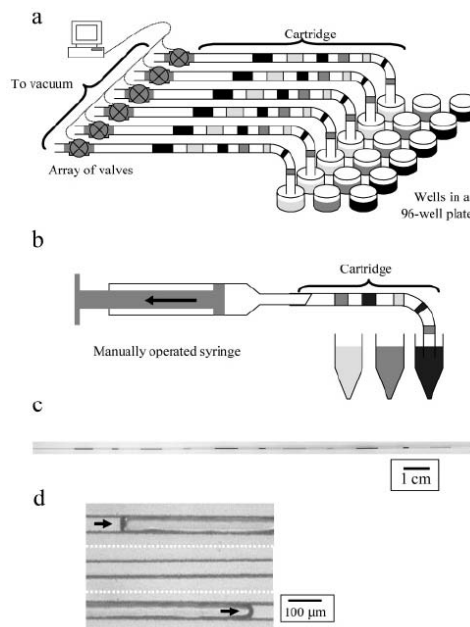


FIG. 1.10 – Illustration d'une méthode utilisant une cartouche pour charger la séquence des différents réactifs [46]. a) Schéma de principe du système complet. Les cartouches sont connectées d'un côté au vide et de l'autre immergées dans les liquides voulus. La gestion des valves par ordinateur permet le chargement contrôlé. b) Version techniquement plus simple du a) avec une seringue actionnée manuellement. c) Photo d'une cartouche remplie de gouttes d'encre à différentes concentrations. d) Déplacement d'un bouchon liquide dans un microcanal (haut : arrivée de la goutte, milieu : corps de la goutte, bas : arrivée de l'intercalaire de gaz).

Le mélange

Une fois propulsé à l'intérieur de la puce, le liquide doit souvent être mélangé à d'autres liquides ou simplement homogénéisé. Comme on l'a vu dans la première partie de ce chapitre les mélanges sont très lents [6] et ne sont pas du tout adaptés pas aux dimensions et objectifs des laboratoires

sur puces. Il faut donc prévoir des dispositifs pour augmenter et surtout accélérer le mélange des fluides en présence que ce soit sous forme de gouttes ou de flux. On peut, tout d'abord, classer les micromixeurs en deux catégories [48] :

1. Les mélangeurs passifs : Ils ne requièrent pas d'apport d'énergie extérieure, et reposent sur la diffusion ou des mouvements chaotiques.
2. Les mélangeurs actifs : Ils se basent sur l'action d'un champ extérieur pour mélanger les fluides en présence.

Les mélangeurs passifs se basent principalement sur des variations de géométrie pour créer des mélanges chaotiques du fluide. Le mélangeur le plus simple, dit laminaire, est celui en forme de jonction T. Il demande une grande longueur de canal (comme vu à la section consacrée) afin d'obtenir un mélange complet des deux fluides. Pour accélérer ce phénomène, différentes techniques sont possibles. Leur idée principale est de briser la linéarité du canal afin de créer des tourbillons et d'autres effets chaotiques amenant à un mélange beaucoup plus rapide. Ces modifications peuvent être contenues dans le plan de l'écoulement (canal en S), ou bien en trois dimensions (creux, serpentín) [49]. Ces variations géométriques visant à briser l'état laminaire de l'écoulement sont principalement dédiées aux écoulements en flux. En effet, les gouttes circulant dans un canal profite déjà d'un écoulement interne accélérant le mélange [50]. La figure 1.11 illustre que les variations géométriques aident au mélange des gouttes alors qu'en flux, les deux flots restent parfaitement laminaires et ne montrent aucun mélange significatif. Il faudra donc utiliser des variations de géométrie plus importantes ou un mélange actif pour que ces deux fluides s'homogénéisent.

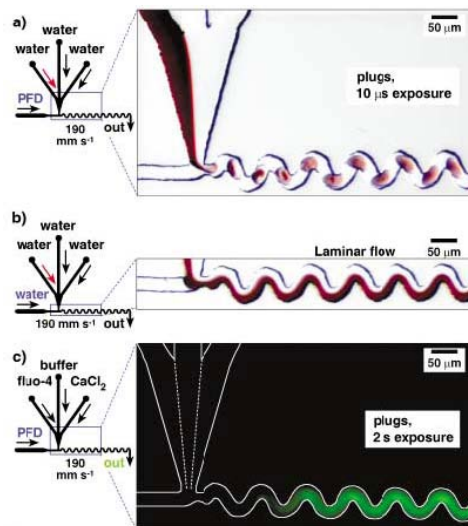


FIG. 1.11 – Méthode de mélange pour gouttes en utilisant un canal en forme de serpentín [51]. a) Visualisation du mélange de gouttes le long du canal. b) Même observation mais avec des flux continus, il n'y a pas de mélange observable. c) Reproduction de a) mais en fluorescence avec un long temps d'exposition 2s.

Les mélangeurs actifs demandent, eux, une perturbation afin de mélanger activement les deux fluides. Celle-ci peut être d'origines diverses :

- Pression : Modification de la pression sur un des deux fluides pour créer des perturbations [52].
- Acoustique : Utilisation de pastille piézoélectrique pour générer des vibrations [53].
- Diélectrophorétique : Déplacement de particules de polystyrène dans un champ électrique alternativement à 700kHz ou 15MHz exerçant ainsi respectivement une force attractive ou répulsive sur les particules [54].
- Electroosmotique : L'électroosmose permet de créer des vortex entre les deux fluides en présence, permettant un mélange en quelques dizaines de secondes [55].
- Magnétique : Déplacement fluide par la force de Lorentz [56], ou agitation de particules magnétiques par un champ magnétique tournant [57].

La figure 1.12 résume les différentes méthodes "mécaniques" (acoustique et de pression) exposées ci-dessus.

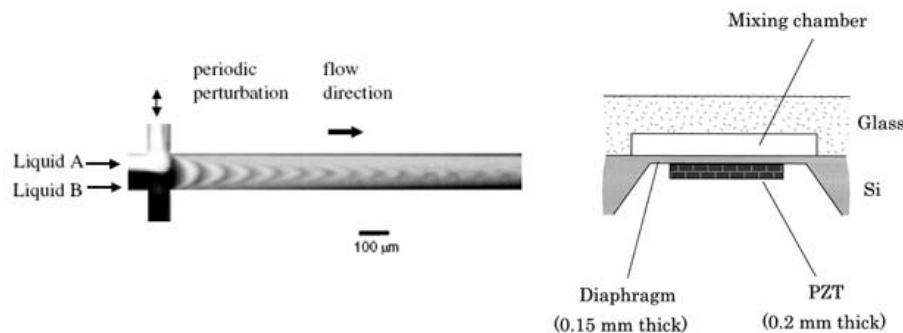


FIG. 1.12 – Méthodes "mécaniques" de mélange actif. a) Une pression de perturbation (de type sinusoïdal) est appliquée sur le fluide du haut, améliorant ainsi le mélange [52]. b) Le matériau PZT permet de générer des vibrations et ainsi de mélanger les fluides [53].

Il y a ainsi de nombreuses méthodes possibles en fonction des fluides en présence et des circonstances. Un article de Fair *et al* propose en 2003 une rapide revue des différentes associations d'actions possibles pour mélanger au plus vite deux gouttes aqueuses, l'une d'entre elles étant fluorescente (celle-ci servant à quantifier le taux de mélange entre les deux fluides) et ce en dehors des écoulements en canaux [58]. Les temps observés varient de 1.9s à 15s pour mélanger les deux gouttes. Au-delà de ces méthodes complètement artificielles, là encore la nature propose des solutions que l'on peut imiter. Une équipe a ainsi fabriqué un cil en polymère sur le modèle des micro organismes, qui s'enroule et se déroule en fonction du potentiel appliqué [59]. Ces mouvements transversaux à l'écoulement du fluide permettent d'agiter les fluides et d'accélérer les mélanges.

Le tri, la discrimination et la pré-concentration

Le tri et la pré-concentration des espèces en solution sont d'une importance cruciale, et ce notamment lorsque le laboratoire sur puce est dédié à

la détection de particules d'intérêt médical. En effet, de faibles concentrations d'agents bactériologiques peuvent être mortels [60]. Il faut être certain de les détecter sans créer de faux positifs. Là encore on peut distinguer des méthodes passives et actives. On parlera dans la suite des méthodes de pré-concentration pures, qui ne font pas de distinction dans le type de particules visées, et des méthodes associant tri et pré-concentration.

Premièrement regardons les méthodes passives existantes. Elles sont plutôt rares et reposent par exemple sur des géométries particulières et des systèmes de particules spécifiques. Ainsi, dans cette publication [61], les auteurs proposent de créer des flots transversaux, permettant de concentrer les particules sur un côté du canal, augmentant artificiellement la concentration des particules sur une moitié de l'écoulement. Une autre solution pour trier les particules en fonction de leur coefficient de diffusion est d'utiliser une jonction en double T [62]. Les particules les plus mobiles auront le temps de migrer de l'autre côté, tandis que les plus statiques resteront principalement du côté de leur entrée, et on obtiendra ainsi un premier raffinement des particules en présence.

La pré-concentration

Afin d'améliorer la sensibilité du capteur, de réduire son temps de détection ou d'améliorer le rapport signal sur bruit, la pré-concentration des espèces qui intéressent l'opérateur peut être primordiale. En appliquant un potentiel entre deux électrodes le long du flot de liquide, une équipe réussit à piéger les ions et les protéines, pouvant ensuite, en coupant le champ, les relâcher [63]. De la même manière, cette technique fut appliquée pour un liquide contenant des brins d'ADN. Ceux-ci étant naturellement chargés ils réagissent en présence du champ électrique et sont capturés malgré le flux continu [64]. Cette dernière méthode est illustrée sur la figure 1.13.

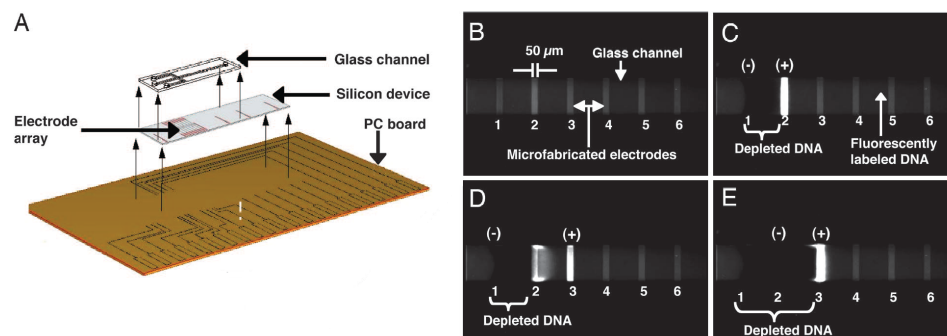


FIG. 1.13 – Capture d'ADN grâce à un champ électrique [64]. Le schéma A montre le système global. Les photos B->E montrent le système sans tension appliquée aux électrodes, le canal fait $275\mu\text{m}$ de large et $45\mu\text{m}$ de haut (B), puis en appliquant une différence de potentiel de 1V entre les deux premières électrodes, on observe une concentration des brins d'ADN fluorescent (C). Le changement de polarisation vers la troisième électrode déplace le front de concentration (D), pour arriver à un nouvel équilibre (E).

L'électroosmose permet également de pré-concentrer les particules en flux [65] ou des cellules et molécules à la surface d'un capteur [66]. Ce phénomène peut également servir à aligner des microtubules le long d'électrodes [67]. En l'associant à l'évaporation, on peut maîtriser le dépôt

de particules à la surface [68]. En utilisant un fort potentiel électrique ($3kV$ ou plus) d'une fréquence élevée ($10kHz$ ou plus), une équipe a réussi à créer des flots électrohydrodynamiques basés sur des déplacements ioniques [69]. Cette technique permet soit de mélanger, soit de créer des agrégats de particules sans distinction d'espèces. Plusieurs méthodes hybrides ont également été proposées. L'une d'entre elles consiste à utiliser les vortex créés par l'électroosmose pour transporter des bactéries en solution et les faire passer à côté d'un piège qui se base sur des effets de diélectrophorèse (ou DEP) [70]. L'une d'entre elles utilise à la fois DEP et forces acoustiques créées par des matériaux piézoélectriques [71]. Mais, les ondes acoustiques seules peuvent également pré-concentrer les espèces en solution dans une goutte. Les ondes permettent de concentrer en moins de 15s les cellules de la goutte au centre de celle-ci [72, 73].

Le tri et la pré-concentration

En appliquant un potentiel sur un flot liquide contenant des peptides, on peut également retenir toutes les espèces. Puis en baissant progressivement la tension appliquée, on parvient à libérer séquentiellement les différents peptides, réussissant ainsi à pré-concentrer et trier simultanément [74]. Le piégeage ou la discrimination dans des zones de forts ou faibles champs électriques par diélectrophorèse reste une des méthodes les plus communément adoptées. Elle permet en effet de concentrer ou de trier de nombreuses espèces biologiques (microbes[75], spores[76], cellules[77, 78]) ou d'intérêt pour les laboratoires sur puce (nanofils [79]). La DEP permet également de faire de la discrimination en fonction du facteur de Clausius-Mossotti qui varie selon les espèces en présence [78] (On reviendra plus en détails sur ce phénomène dans la suite). Ainsi, dans cette dernière publication, les auteurs montrent qu'en plus de les concentrer, il est possible de séparer diverses cellules en fonction de leur réaction dans le champ électrique. Le système est prévu pour que les cellules se déposent à différents endroits sur une plaque de verre de microscope en fonction de leurs caractéristiques électriques.

Une élégante méthode de séparation et concentration a été proposée par CJ Kim en se basant sur une association de l'électrophorèse et de l'électromouillage comme le montre la figure 1.14.

L'utilisation d'un champ d'ultrasons a également permis de trier des plaquettes et des globules rouges dans un flux continu de liquide[81]. De la même manière, le déplacement de cellules vivantes a été démontré par utilisation d'un champ électrique [37] ou d'un champ magnétique [82].

On a ainsi de nombreuses méthodes qui permettent de déplacer, mélanger, trier et pré-concentrer les espèces en solution, que ce soit en goutte ou en flux. Le chapitre 3 proposera d'aller plus loin dans ces phénomènes en utilisant l'électroosmose grâce à une étude théorique et expérimentale. Tout ceci mène enfin au but final du microTaS, le traitement des espèces et la réaction spécifique souhaitée.

Le traitement

Les microTaS peuvent viser différents objectifs, et les réaliser de différentes façons. Le premier peut être la séparation d'espèces, comme le montrait

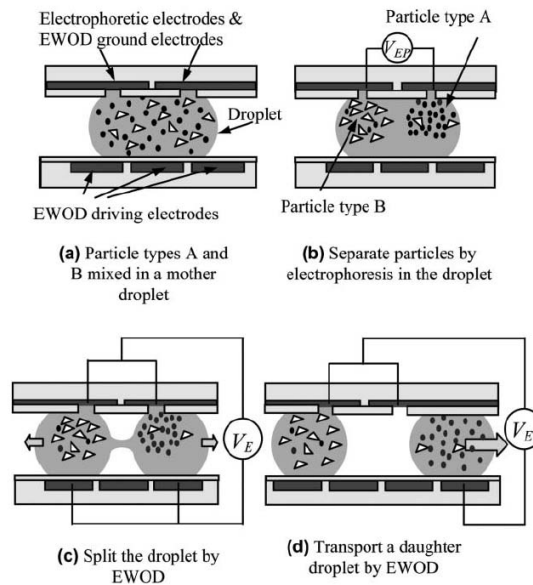


FIG. 1.14 – Méthode de pré-concentration et de tri par combinaison d'électrophorèse et d'électromouillage [80]. A) Une goutte avec un mélange de particules est mise dans un système d'électromouillage digital. B) L'application d'un potentiel V_{EP} permet séparer les particules dans la goutte. C) La technique classique de l'électromouillage (on attire la goutte vers la droite et vers la gauche) casse la goutte en deux, permettant ainsi de séparer les particules A et B dans deux gouttes différents (D).

l'exemple introductif de chromatographe gazeux. Un exemple plus récent montre la séparation en continu et en phase liquide de composants de grand poids moléculaire [83]. Mais la plupart des laboratoires sur puces sont de nos jours consacrés à la détection de reconnaissances biologiques (médecine et biologie) ou à la réalisation de réactions chimiques (chimie analytique). Pour atteindre ce but, on peut distinguer deux logiques de détection différentes.

Premièrement, on considère le concept de microcapteur qui associe une partie fonctionnalisée permettant une reconnaissance biologique spécifique de l'espèce ciblée à un transducteur transformant l'hypothétique réaction entre les deux espèces en un signal de sortie [84]. La transduction peut reposer sur de multiples mécanismes différents. Dans ce cas, la détection se fait au même endroit que la réaction, et il est souvent nécessaire d'y adjoindre une électronique spécifique pour traiter et exploiter le signal de sortie. Il y a principalement trois types de transductions [85] : optique, électrochimique et mécanique. En optique, la méthode la plus répandue est la résonance plasmonique de surface (SPR) qui permet de caractériser les couches minces et donc de suivre en direct les événements à la surface de métaux et ce sans marquage spécifique. La transduction électrochimique se base, elle, sur la génération d'un signal lors de la reconnaissance des analytes et la transduction mécanique se base sur la détection de la modification comportementale lors de l'accroche du capteur soumis à une excitation mécanique (vibration, onde acoustique). L'exemple le plus répandu est la microbalance à quartz (QCM) commercialisée notamment par la société Q-sense. Un exemple de l'extrême sensibilité que peut démontrer ce type de capteurs a été proposé par Scott Manalis [86]. En in-

tégrant la microfluidique à l'intérieur d'un levier vibrant dont la fréquence de résonance est mesurée, ils arrivent à détecter la masse et la densité des espèces biologiques ciblées. La pré-concentration des espèces et la maîtrise de leur déplacement dans l'espace peuvent ainsi devenir essentielles sur ce genre de systèmes afin de réduire les temps de détection et d'améliorer les résultats de ces capteurs [87].

Deuxièmement, il existe un autre type de fonctionnement bien distinct. En effet, on peut produire la réaction à un endroit précis et ensuite analyser le résultat, contrairement au paragraphe précédent où la réaction et la détection étaient simultanées. On parle alors de microréacteurs où ont lieu la ou les réactions. L'objectif de ces derniers est de reproduire à très petites échelles ce qui est souvent déjà fait à grande échelle [88], mais également de diminuer les temps de réactions et d'augmenter les rendements en microstructurant l'intérieur du système. Ainsi la surface spécifique de réaction passe de $100\text{m}^2\text{m}^{-3}$ à $10^4\text{m}^2\text{m}^{-3}$, et la surface spécifique des interfaces de phase de $100\text{m}^2\text{m}^{-3}$ à $> 5000\text{m}^2\text{m}^{-3}$, respectivement pour des réacteurs de tailles macroscopique et microscopique. De plus, les mélangeurs microscopiques, comme décrit précédemment, ont des temps caractéristiques parfois inférieurs à la seconde, tandis que dans le cas classique il faut plusieurs dizaines de secondes. Les applications de ces réacteurs sont multiples et concernent aussi bien les perspectives industrielles que médicales.

Plutôt que de réaliser les réactions dans des structures intégrées sur la puce, il a été également proposé d'utiliser les gouttes comme des réacteurs elles-mêmes. Leur faible volume, la facilité de manipulation, et leur mouvement interne causant un mélange convectif naturel, montrent à quel point ce sont de bons candidats pour réaliser des réactions chimiques rapides et économiques en terme de réactifs. Une revue d'Ismagilov [50] passe en revue les nombreuses démonstrations de l'efficacité de ce concept. Les applications majeures sont la synthèse de molécules organiques, de nanoparticules monodisperses ou de microparticules avec une forme contrôlée (illustré sur la figure 1.15). Les réactions de synthèse ne sont pas les seules possibles dans des gouttes ; on peut également citer l'analyse ADN ou la cinétique d'enzyme [50].

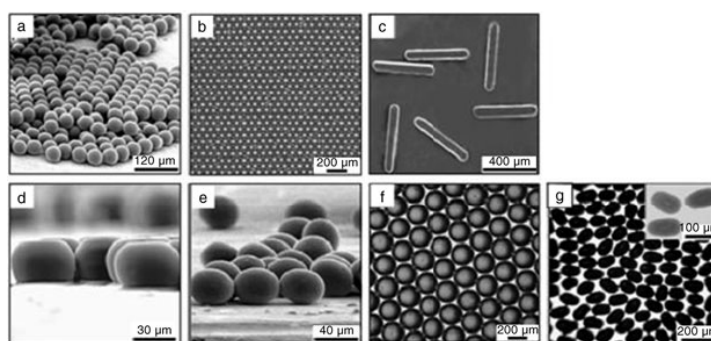


FIG. 1.15 – Images en microscopie optique de particules de polyTPGDA créées dans des gouttes [89]. a) Microsphères. b) Crystal de microsphères. c) Bâtonnets. d) Disques. e) Disques en Agarose. f) Disques. g) Ellipsoïde en Bismuth.

Ainsi, on retient deux visions des réactions biochimiques au sein d'un laboratoire sur puce. Dans le premier cas, on visualise en "direct" une ré-

action sur la surface, tandis que dans le second la détection est postérieure à la réaction. On peut maintenant s'attarder sur le diagnostic et la transmission de l'information au patient.

Le diagnostic et la communication vers l'utilisateur

On s'intéresse aux différentes stratégies en dehors des microcapteurs pour utiliser le résultat de la réaction qui a eu lieu. Comment exploiter le produit de la réaction ? Il faut encore intégrer la dernière étape du laboratoire sur puce, c'est-à-dire, l'analyse des produits. Une méthode très élégante a été proposée par Whitesides [20]. L'enjeu de ce microTaS est de mesurer les concentrations de glucose et de protéine dans l'urine. Le principe global est décrit sur la figure 1.16. La réaction est de type colorimétrique, et la détection est donc optique. Pour éviter d'intégrer un banc de mesure colorimétrique au système, il est proposé de prendre une photo du résultat, permettant le traitement adéquat des données dans un autre laboratoire, et économisant ainsi du temps de développement, d'intégration et des coûts de fabrication élevés. Ce genre d'appareil simple et peu coûteux devrait permettre d'améliorer les diagnostics et les soins dans des régions du monde isolées et démunies.

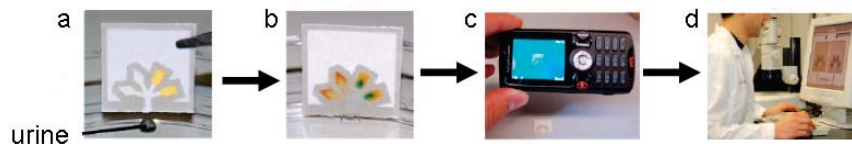


FIG. 1.16 – Principe de fonctionnement du système proposé par G. Whitesides [20]. a) L'entrée de la puce est trempée dans l'urine. b) L'urine se répand alors dans les zones de réactions. c) Une photo du résultat est prise et envoyée à un expert (d) qui analyse et renvoie le résultat avec le traitement adapté au patient.

En effet, beaucoup de ces développements se font dans un objectif de diffusion dans les régions isolées et démunies de moyens afin d'y garantir des diagnostics de qualité. En 2008, les problèmes subsistent toujours, et on peut notamment citer le cas du phénotypage immunologique (SIDA, leucémie) [90].

Néanmoins, il existe aussi de nombreux moyens pour faire le diagnostic in situ. Mais ceux-ci nécessitent de les implémenter sur la puce ce qui complique la fabrication, la conception et l'utilisation et augmente les coûts de développement, de fabrication et de fonctionnement. Les détecteurs peuvent se faire notamment selon les méthodes suivantes (on cite ici les plus connues, et les plus classiques, pour un inventaire plus complet se reporter à [10]) :

- Optique 1 : On peut utiliser la luminescence chimique [91] ou électrochimique [92]. Il faut alors intégrer à notre microTaS un photodétecteur (souvent accompagné d'un photomultiplicateur). Le concept de ce genre de système est illustré sur la figure 1.17
- Optique 2 : Grâce à une source d'illumination extérieure et des agents fluorescents, on peut également détecter une reconnaissance biologique ou chimique [93]. Mais il faut pour cela introduire une optique dédiée à la fluorescence.

- Spectromètre : Il en existe de différents types (d'émission de flamme, par transformée de Fourier), le principal étant celui à temps de vol (en anglais Time Of Flight ou TOF) qui est un spectromètre de masse (en anglais Mass Spectrometer ou MS) [94].

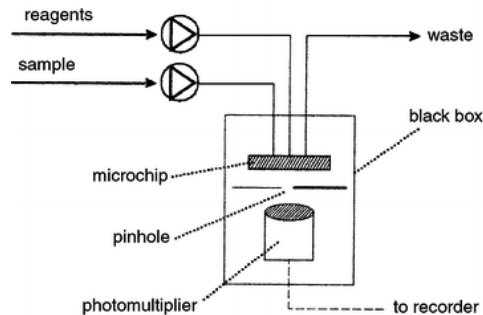


FIG. 1.17 – Schéma de principe de détection de luminescence chimique [91]. Le diagnostic en luminescence électrochimique exige le rajout d'électrodes afin d'initier la réaction.

Les détections optiques sont facilement intégrables dans le microTaS lui-même. Néanmoins, les spectromètres de masse ne sont pas à l'heure actuelle suffisamment miniaturisés pour cela. Mais ils restent un des outils les plus précis et complets pour l'analyse biologique. Ils nécessitent également l'adjonction d'un spray électrique pour disperser le résultat du microTaS.

1.2.3 L'actionnement électrique de fluide : une solution ?

Comme montré dans la partie précédente, de nombreuses tâches sont effectuées dans un laboratoire sur puce pour lesquelles des méthodes multiples ont été mises au point. Au cours du paragraphe précédent, de nombreux actionnements électriques de fluides ont été cités. Passons-les maintenant en revue, leurs actions sur les fluides, mais également les applications plus diverses qui peuvent en découler au-delà des laboratoires sur puce. Parmi ces actionnements, on en trouve principalement quatre (électrophorèse, diélectrophorèse, électromouillage et électroosmose) qui revêtent une grande importance dans le domaine des microTaS. Le magnétisme apporte également d'élégantes solutions à certains de ces problèmes mais demande une technologie plus lourde pour générer des champs magnétiques suffisants. Le nombre de publications concernant ces domaines a largement augmenté ces dernières années. On est ainsi passé de 251 publications en l'an 2000 à plus de 874 en 2007. Parmi celles-ci, on est passé respectivement de une publication à 139 pour l'électromouillage. Les quatre paragraphes suivants permettent d'expliquer clairement et de mettre en valeur la diversité des choses accomplies en microfluidiques par ces différentes techniques, autant du point de vue des actions, des produits traités que des objectifs.

Electrophorèse

L'électrophorèse est la migration d'un objet chargé sous l'action d'un champ électrique E . Cette action se traduit par une vitesse de déplacement u_{EP} vers l'électrode de charge opposée qui s'écrit :

$$u_{EP} = \mu_P E \quad (1.6)$$

Où μ_P est appelée la mobilité électrophorétique. Elle est proportionnelle à la charge nette de l'objet z et inversement proportionnelle aux forces de friction. Elle peut s'écrire :

$$\mu_P = \frac{z}{6\pi\eta r_S} \quad (1.7)$$

Où η est la viscosité du milieu, et r_S le rayon de Stokes, c'est-à-dire le rayon de la sphère dure qui diffuse à la même vitesse que la molécule. La figure 1.18 illustre le déplacement d'une sphère chargée plongée dans un électrolyte.

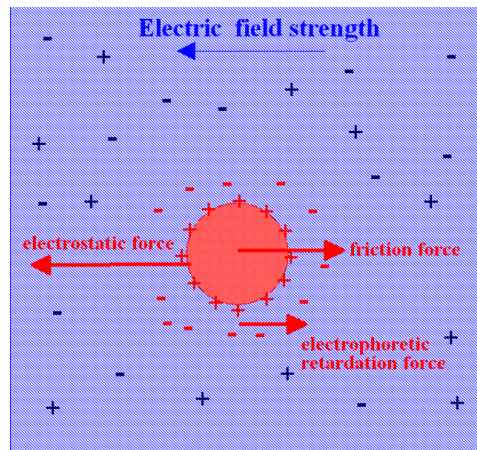


FIG. 1.18 – Principe de fonctionnement de l'électrophorèse. La sphère chargée positivement est attirée par les régions de champ négatif.

- Actions : Migration en fonction de la charge et de la tension.
- Liquides variés : Tampon aqueux à pH et conductivités maîtrisés.
- Applications : Séparation de particules suivant la charge ou la taille (principalement protéines et acides nucléiques).

Diélectrophorèse

La diélectrophorèse est la force exercée sur le moment du dipôle induit dans une particule diélectrique non chargée et/ou conductrice par un champ électrique non uniforme [95]. La figure 1.19 illustre le phénomène de DEP sur un liquide ainsi que les deux comportements possibles fonction des permittivités du liquide et de l'objet ainsi que des caractéristiques du champ électrique.

Il faut toutefois être prudents, car une particule peut réagir de deux façons différentes quand elle est soumise à la DEP. En effet, la force F_{DEP} s'exerçant sur une particule diélectrique sphérique homogène de rayon R

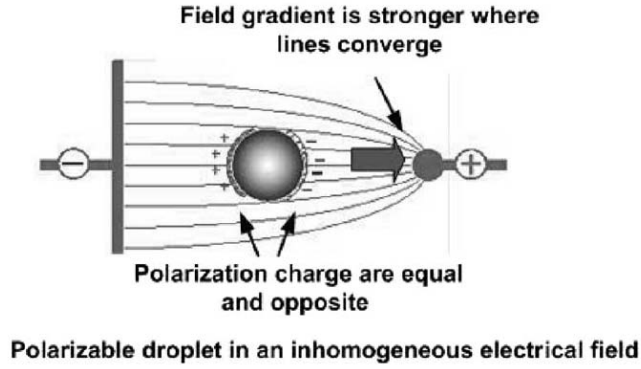


FIG. 1.19 – Principe de fonctionnement de la diélectrophorèse sur une goutte plongée dans un champ inhomogène [23].

dans un milieu fluide diélectrique, avec simplement des pertes ohmiques, s'écrit [95] :

$$\langle F_{DEP} \rangle = 2\pi\epsilon_1 R^3 \text{Re} [K(\omega)] \nabla E_{rms}^2 \quad (1.8)$$

Où E est le champ électrique, ω sa fréquence et $K(\omega)$ est appelé facteur de Clausius-Mossoti. Il s'exprime ainsi :

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1 - j(\sigma_2 - \sigma_1) / \omega}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - j(\sigma_2 + 2\sigma_1) / \omega} \quad (1.9)$$

Où ϵ et σ sont respectivement la permittivité diélectrique et la conductivité, les indices 1 et 2 désignant respectivement le milieu fluide et la particule. Ce terme peut changer de signe en fonction de la fréquence [95], rendant la force exercée par le champ électrique soit attractive soit répulsive par rapport aux zones de fort champs. On parle alors respectivement dans ces cas de DEP positive ou p-DEP, ou de DEP négative ou n-DEP.

- Actions : Attirer ou repousser des objets polarisables dans un champ électrique non uniforme.
- Liquides : Aqueux principalement.
- Applications : Discrimination de cellules et bioparticules, concentration maîtrisée.

Electromouillage

L'électromouillage est une modification des forces capillaires par un apport extérieur de charges électrostatiques à l'interface entre le liquide et un conducteur [96]. La figure 1.20 montre le principe premier de l'électromouillage (ici sur diélectrique). La diminution de l'angle de contact θ avec l'augmentation de la tension V suit la loi dite de Young-Lippmann :

$$\cos(\theta(V)) = \cos(\theta(0)) + \frac{cV^2}{2\gamma} \quad (1.10)$$

Où γ et c sont respectivement la tension superficielle entre le liquide et le milieu environnant, et la capacité surfacique de la couche diélectrique.

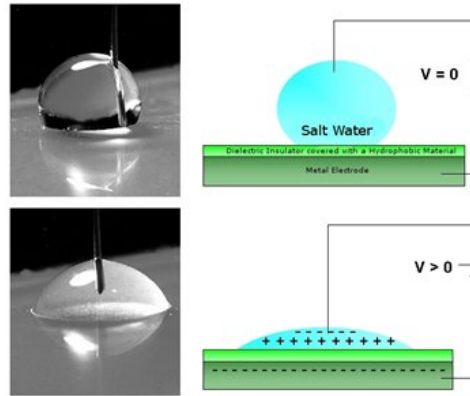


FIG. 1.20 – Principe de fonctionnement de l'électromouillage, lors de l'application d'une tension entre la goutte et la surface conductrice (ici protégée par une couche d'isolant diélectrique), la mouillabilité du liquide change et la goutte s'étale à la surface. (D'après [http : // physicaplus.org.il/zope/home/en/1185176174/water_elect_en](http://physicaplus.org.il/zope/home/en/1185176174/water_elect_en))

- Actions : Extraire une goutte d'un réservoir, la déplacer, la mélanger à d'autres et/ou la couper en deux.
- Liquides variés : sang, urine, sueur, serum, eau [97], liquides ioniques.
- Applications : MicroTaS complet.

Electroosmose

L'électroosmose est le mouvement d'un liquide polaire le long d'une surface artificiellement ou naturellement chargée sous l'influence d'un champ électrique. Ce phénomène repose sur la formation d'une double couche électrique (en anglais Electrical Double Layer ou EDL) à proximité de la surface et son déplacement sous l'action du champ électrique entraînant le fluide environnant par viscosité. Ce phénomène est illustré sur la figure 1.21. Ce phénomène est également connu sous le nom de DC électroosmose. La vitesse d'écoulement v_{EOF} du fluide s'exprime alors :

$$v_{EOF} = -\frac{\epsilon\zeta}{\eta}E \quad (1.11)$$

Où ζ est le potentiel de surface, ϵ la permittivité électrique du fluide et η sa viscosité.

L'AC électroosmose, elle, repose sur un champ électrique externe alternatif appliqué au métal qui permet à la fois de créer la double couche et de générer le champ entraînant le déplacement fluide.

- Actions : Déplacer des courants fluides, créer des tourbillons.
- Liquides : Aqueux de conductivités maîtrisées.
- Applications : Pompe et déplacement de particules (concentration).

La partie suivante va se focaliser plus spécifiquement sur l'électromouillage et l'électroosmose en approfondissant les détails de ces phénomènes, et en présentant d'une façon globale à la fois les investigations dont ils sont objets mais aussi leurs applications possibles.

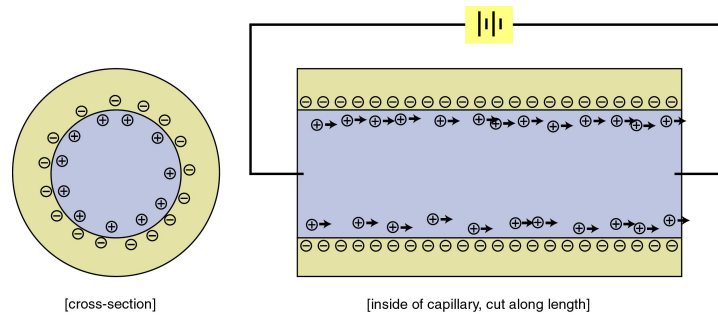


FIG. 1.21 – Principe de fonctionnement de la DC électroomose, les charges qui ont migrées vers la paroi sont attirées par le champ électriques et créées un flux liquide, dit écoulement bouchon de vitesse v_{EOF} .

1.3 L'ÉLECTROMOUILAGE : GÉRER DES VOLUMES FINIS

1.3.1 Définition

L'électromouillage, décrit initialement par Lippmann en 1875, a connu un fort développement dans les dix dernières années. L'application principale pour les laboratoires sur puces de l'électromouillage apparaît dès la fin des années 90, avec l'électromouillage digital (DEW) [98]. La versatilité, la flexibilité et les multiples actions que l'on peut mener grâce à ce phénomène en font une des physiques clés du traitement des gouttes micrométriques. La renaissance de l'électromouillage est principalement due aux travaux de Berge [99, 100] qui a montré l'existence de l'effet d'électromouillage en intercalant une couche isolante entre le métal et le liquide, connus sous le nom d'électromouillage sur isolant (ou EWOD pour Electrowetting On Dielectric). Cette grande avancée a permis le développement de la technique pour les laboratoires sur puce sans détériorer l'échantillon.

Avant de décrire les applications de l'électromouillage, de nombreuses équipes se sont également attaquées aux défis théoriques amenés par ce phénomène physique. On peut citer parmi les plus grands sujets d'études : l'angle de saturation (angle de contact en dessous duquel il est impossible de descendre quelque soit la tension électrique appliquée) soulève le plus grand nombre de questions. A la fois son origine [101, 102], l'aspect de la goutte dans ces conditions limites [103] et les phénomènes au-delà de la saturation, comme la création de gouttes satellites par rupture de capillarité [104] comme le montre la figure 1.22, sont dignes d'intérêts et pleins d'enseignements.

1.3.2 L'électromouillage digital

L'électromouillage digital est devenu le fer de lance de plusieurs équipes à travers le monde. On peut ainsi citer notamment Robin Garrell (UCLA), CJ Kim (UCLA), Richard Fair (Duke University), mais aussi Thomas B. Jones (University of Rochester) qui ont su développer à la fois les cotés théoriques, systémiques et applicatifs de cette nouvelle discipline et technique. L'électromouillage digital fonctionne habituellement tel que présenté sur la figure 1.23. Le système est composé d'électrodes adressées électrique-



FIG. 1.22 – Ejection de gouttes satellites lors d'une expérience d'électromouillage [104]. Au delà de la tension de saturation, le liquide éjecte des gouttelettes.

ment individuellement. La goutte est coincée entre les électrodes isolées par un diélectrique et une plaque de verre recouverte d'Indium Titanium Oxide (ou ITO), servant de contre-électrode. La goutte fait à peu près la même taille que les électrodes qui la déplacent.

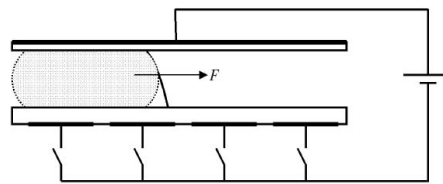


FIG. 1.23 – Schéma de principe du fonctionnement de l'électromouillage digital [105]. L'application d'un potentiel V à la seconde électrode (en partant de gauche) attire la goutte vers la gauche car la zone sous tension est énergétiquement plus favorable à la goutte générant ainsi son déplacement.

L'utilisation de "cellules individuelles" pour déplacer des gouttes, et donc la digitalisation des processus, facilite le design et la flexibilité des puces créées. De plus, les défauts et les tolérances à l'erreur sont plus facilement maîtrisables. Il devient facile de doubler un circuit pour en assurer le bon fonctionnement sur de longues périodes. L'architecture du laboratoire sur puce est ainsi beaucoup plus accessible et versatile [23]. Afin de faire progresser à la fois la théorie et l'utilisation de cette technique pour les laboratoires sur puce, des études sont menées sur l'efficacité de différents matériaux ou sur la dynamique de déplacement des gouttes [106]. L'équipe de Robin Garrell a également proposé une étude de l'adsorption des biomolécules sur les puces basées sur l'électromouillage afin de limiter la contamination directe et croisée [107]. Beaucoup de laboratoires sur puces se basent sur des systèmes avec un capot supérieur en verre ou autre matériaux transparents. L'équipe de CJ Kim a proposé en 2005 un moyen de déplacer également des gouttes sans les enfermer [108]. Ainsi on peut également transférer cette technique sur des matériaux souples et donc pour des structures plus complexes [109] et conduire ainsi à des applications en 3D.

Cette technique a permis d'aboutir notamment à deux laboratoires sur

puces. Le premier proposé par Fair *et al* permet de quantifier le glucose in-vitro par une réaction de cinématique enzymatique [97]. Cette puce utilise un système de détection optique avec une diode émettrice et une photodiode pour récupérer le signal. Le second proposé par CJ Kim et Robin Garrell, propose de construire une puce sur le principe de l'électromouillage digital pour ensuite s'en servir pour du MALDI-MS [110]. Cet article propose une purification du fluide dans la puce afin d'augmenter significativement les taux de détection, le rapport signal sur bruit passant de 20 à plusieurs centaines suivant le protocole.

1.3.3 La gestion de la goutte

Comme on l'a vu au paragraphe précédent, une goutte de liquide peut être déplacée en fonction des cellules intégrées dans le laboratoire sur puce. Au-delà des aspects purement applicatifs, beaucoup d'études ont également lieu dans le domaine théorique. Ainsi lors de la création ou de la gestion d'une goutte, de nombreux aspects peuvent être étudiées. On trouve notamment une étude de la charge résiduelle d'une goutte détachée par électromouillage ainsi que la démonstration du contrôle sur cette charge résiduelle [111]. Les études portent également sur la dynamique de la goutte elle-même. Comme on l'a déjà vu précédemment, les gouttes peuvent être utilisées comme réacteurs de mélange. Certaines études cherchent donc à mieux comprendre la dynamique de l'électromouillage et portent sur la forme de l'enveloppe de la goutte lors d'alternances mouillage et dé mouillage, qui créent des mouvements internes [112].

Au-delà de ces études sur les gouttes en elles-mêmes de nombreuses équipes travaillent sur l'amélioration des surfaces et des angles de contact à leur surface. Ainsi, une équipe propose de l'électromouillage sur des sphères entourées de billes de silice hydrophobique pour atteindre des angles de contact de 150° , qui conservent des comportements réversibles lors de l'application d'une tension électrique [113].

1.3.4 L'électromouillage continu

L'électromouillage continu (ou CEW) est une application visant à un mouvement continu se basant sur une différence de mouillabilité. Ce phénomène a principalement été utilisé de deux façons différentes. La première, qui fût exploitée pour produire un microsystème, est d'immerger un métal liquide (couramment du mercure) dans une électrolyte, comme cela est présenté sur la figure 1.24. Kim propose alors de créer un micromoteur en faisant avancer la goutte de mercure dans un canal circulaire et en utilisant une série d'électrodes pour faire avancer la goutte en continu [114].

Cette action sur la mouillabilité tendant à faire avancer perpétuellement un liquide peut également être utilisé sur des liquides aqueux [115]. Dans cette publication, les auteurs nous montrent la possibilité de tirer un doigt de liquide d'un grand réservoir mais également la possibilité d'utiliser ce phénomène dans les laboratoires sur puce en mesurant électrochimiquement des variations de pH.

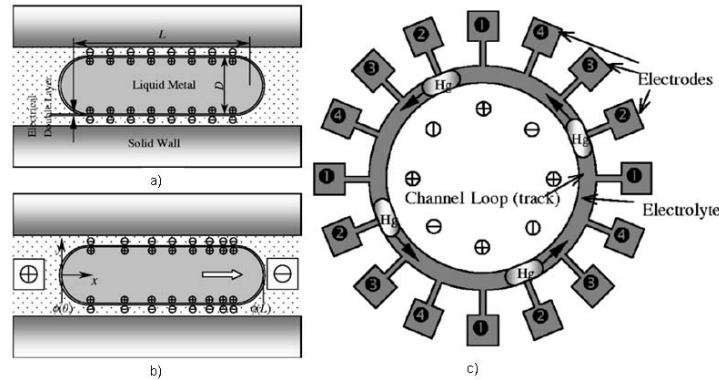


FIG. 1.24 – Principe de fonctionnement de l'électromouillage continu à base de goutte de mercure [114]. Lors de l'application du champ électrique (b), la différence de charge à la surface entre l'avant et l'arrière de la goutte de mercure crée une différence de mouillabilité, attirant la goutte vers la source de charge négative. C) Illustration du principe du micromoteur ; en alternant les électrodes alimentées, on fait avancer le bouchon de mercure dans les canaux.

1.3.5 Quelques applications exotiques

Une revue récente [116] met en lumière quelques applications en dehors de l'axe des laboratoires sur puces. Les premières applications de l'électromouillage n'ont pas été les microTaS et le déplacement de liquides. En effet, la variation de l'angle de contact en fonction de la tension, en fait un parfait candidat pour fabriquer des lentilles optiques variables et adaptatives [117]. Ainsi en changeant le potentiel électrique, on modifie l'aspect de la goutte et on change donc l'agrandissement et la distance de mise au point. Ces études ont conduit à la commercialisation de produits par la société Varioptic. En poursuivant dans les applications optiques, on peut également fabriquer des micromiroirs qui passent de 3% à 90% de réflectivité en moins d'une $1ms$ [118]. Ce type d'instrument s'applique facilement à toutes les routines optiques et d'affichage. On peut également grâce à des gouttes créer des écrans digitaux avec des temps de réponses très courts (environ $10ms$, résultat comparable aux écrans plats actuels d'ordinateur) et des tailles de pixels d'un minimum de $3\mu m$ [119]. Le fonctionnement se base sur une utilisation d'eau et d'huiles colorées enfermées dans un pixel. Lors de l'application d'une tension, la partie aqueuse chasse l'huile qui se retracts, tandis que sans tension appliquée, l'huile occupe toute la surface du pixel. Ce genre de produit est actuellement en voie de commercialisation par la société Liquivista qui développe des affichages à base d'électromouillage et dont le principe est illustré sur la figure 1.25.

On trouve non seulement des applications en optique mais également en électronique. L'électromouillage peut ainsi servir de base au refroidissement de circuits intégrés en faisant circuler des gouttes sous la puce problématique [120]. Une autre possibilité pour exploiter ce phénomène se trouve dans les transistors liquides à effet de champ permettant de transformer des informations de charges en signal électrique conventionnel [121].

Majoritairement l'électromouillage s'applique à des liquides aqueux ou à des gouttes de métaux liquides à température ambiante. Néanmoins

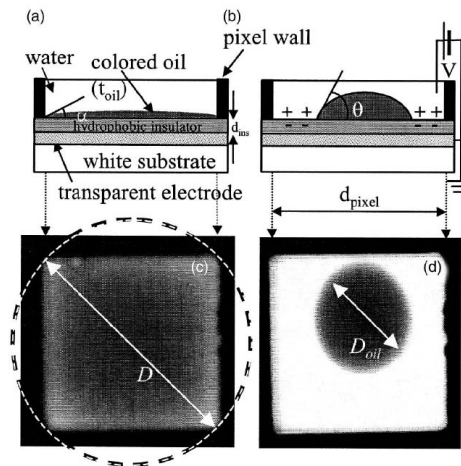


FIG. 1.25 – Illustration du fonctionnement d'un pixel actionné par électromouillage [119]. a) et c) Sans tension, le pixel affiche une teinte colorée due à l'huile. b) et d) L'application de la tension force l'eau à s'étaler sur l'électrode, faisant ainsi se rétracter la goutte d'huile.

cette technique peut également s'appliquer aux liquides ioniques ouvrant de nouvelles perspectives dans l'électrochimie de surface [122], mais aussi comme microréacteurs pour des réactions de Grieco [123].

Ainsi l'électromouillage est un actionnement électrique de fluides extrêmement puissant et versatile qui offre des solutions particulièrement séduisantes pour la manipulation de gouttes de liquide. Le chapitre 2 nous montrera deux applications de cet effet dédiées à un système de dépôt micrométrique (chargement de liquide et contrôle de la taille du dépôt).

1.4 L'ÉLECTROOSMOSE : GÉRER DES FLUX LIQUIDES

1.4.1 Définition

La section précédente s'attardait sur l'électromouillage et ses caractéristiques quant à la gestion des liquides. Le principal objectif de cette technique est de déplacer des volumes finis de tailles micrométriques. Néanmoins d'autres applications peuvent nécessiter de travailler avec des flux continus. On peut par exemple penser aux dispositifs de détection pour l'alerte qui sont mis en place dans les métros afin de découvrir une possible attaque bactériologique [19]. Ces détecteurs sont couplés à des extracteurs d'air qui fournissent donc en permanence des nouveaux échantillons. Les premières observations des effets d'électroosmose datent du début du 19ème siècle, avec les travaux de Reuss [124]. Comme présenté à la fin de la section 1.2, l'électroosmose repose sur la création d'une double couche électrique (ou EDL) à proximité d'une surface chargée par une migration des ions et des espèces chargées en solution. Ensuite l'application d'un potentiel crée une force sur cette couche qui entraîne le fluide par viscosité. L'apparition de l'électroosmose dans les microsystèmes est principalement due aux travaux de Ramos *et al* dont les effets sont apparus durant des expériences dédiées à la manipulation de particules par DEP [125, 126].

1.4.2 La double couche électrique

En mettant une électrolyte en contact avec une surface, celle-ci se charge spontanément et perturbe la distribution de charge sur une longueur λ_D , dite longueur de Debye qui varie classiquement entre $1nm$ et $100nm$. Les premiers modèles de cette couche sont dus à Gouy [127] et Chapman [128] respectivement en 1910 et 1913, et Stern y rajouta ensuite en 1925 les couches dites de Stern [129]. La figure 1.26 illustre les différentes couches qui se forme dans l'électrolyte près de la surface.

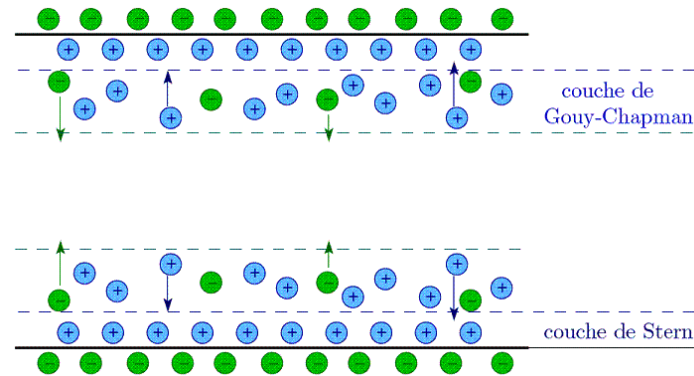


FIG. 1.26 – Schéma représentatif de la double couche électrique composée de la couche de Stern dite compacte et de la couche de Gouy-Chapman, dite diffuse.

Comme on l'a précédemment écrit, la double couche électrique peut avoir deux origines distinctes. Premièrement elle peut se former en réponse à la présence de groupements chimiques chargés à la surface du canal. On a alors simplement le contrôle sur le champ externe que l'on applique aux deux extrémités du canal pour faire varier la vitesse de l'écoulement. Deuxièmement, la création de la double couche électrique peut se faire grâce à l'application d'un potentiel sur une surface métallique.

De nombreux travaux concernent la double couche électrique et ses possibles modélisations [130]. Afin d'obtenir des prédictions plus précises, mais aussi de rendre les calculs analytiques et/ou numériques faisables, de nombreuses équipes ont proposé des modèles pour le calcul de la double couche électrique. La théorie classique de Poisson-Boltzmann a connu plusieurs révisions au cours des dernières décennies [131]. Ces révisions prennent notamment en compte la taille finie des ions, ou l'importance de la tension électrique appliquée [132].

1.4.3 Les effets de pompe

Une des premières et des plus importantes applications de l'électroosmose est de pouvoir pomper un fluide sans déplacement mécanique d'aucune partie. C'est donc un énorme avantage pour la microfluidique car les déplacements par pression sont difficiles. L'écoulement bouchon créé par l'électroosmose permet de déplacer le fluide à des vitesses satisfaisantes, et le débit ne dépend que linéairement de la hauteur du canal. Sur ce principe, plusieurs équipes ont proposé divers modèles de pompes en 2D [28], en 2D en utilisant des électrodes transverses [133] ou bien en 3D [134] qui

permettent d'accéder à des vitesses jusque 3 fois supérieures. Pour générer des hauts débits et pressions, une équipe a proposé un système de pompes massivement parallélisées [135]. La figure 1.27 illustre les différents types de flux électro-osmotiques et notamment ceux utilisés pour les pompes 2D ou 3D.

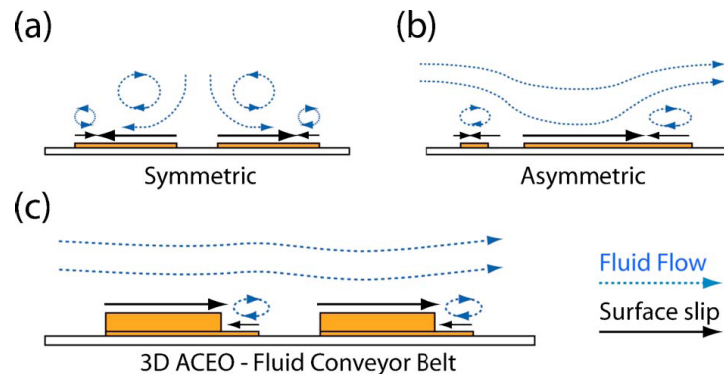


FIG. 1.27 – Présentation des différents types d'écoulement dus à l'électroosmose [134]. a) Des électrodes symétriques vont produire des vortex fluides, tandis que dans le cas b) l'asymétrie des électrodes permet de créer un flot total non-nul orienté vers la droite. c) Une autre façon de briser la symétrie des électrodes.

Au delà de la géométrie, les espèces en solution, leurs concentrations et le pH influencent également les performances de la pompe [136]. Par exemple, la mobilité des ions en solution joue fortement sur les écoulements. Ainsi, du KCl concentré à plus de $10mM$ ne montre plus d'effet d'électroosmose. Ces problématiques sont très peu explorées à l'heure actuelle, que ce soit du côté théorique ou expérimental. Outre les liquides aqueux "classiques", d'autres équipes ont travaillé sur le déplacement par électroosmose de solutions de polymères, offrant ainsi une plus grande diversité de possibilités pour ce phénomène [137]. Afin de permettre une meilleure implantation des pompes électroosmotiques dans les microTaS, une meilleure compréhension et prédiction de ces phénomènes sera primordiale dans les prochaines années.

1.4.4 Le mélange de fluides

L'électroosmose permet non seulement de créer des déplacement laminaires de fluides, principalement en utilisant le phénomène de DC électroosmose, mais aussi en imposant une alternance de charge sur la surface du canal ; ce flux peut alors se transformer en tourbillons contra rotatifs. On illustre ce phénomène sur la figure 1.28.

Comme on peut le voir sur le a) de la figure 1.27, l'AC électroosmose permet également de créer des tourbillons dans le fluide. Ces vortex permettent de créer des flux mélangeant les fluides en présence [55]. Les temps caractéristiques présentés ici sont relativement élevés (de l'ordre de 10s), surtout si on les compare aux performances obtenues à l'aide de l'électromouillage. Cependant ils sont valables en flux, et ne requièrent que des champs électriques relativement faibles (quelques volts au maximum). Et il n'y a aucune partie mobile ni aucune modification de l'alimentation des électrodes. De plus, si le fluide que l'on veut déplacer n'est pas

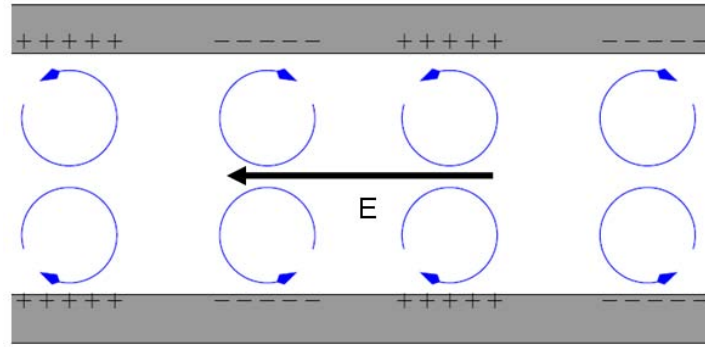


FIG. 1.28 – Vortex créés par une modification de charges à la surface du canal (D'après [138]).

adapté à l'AC-EOF, on peut se servir d'un autre fluide (celui-ci adapté), dont le mouvement nous servira à pomper le premier [30].

1.4.5 La concentration de particules

La manipulation de particules par des effets électriques est fortement développée depuis une quinzaine d'années. L'électroosmose rentre ici en compétition principalement avec la diélectrophorèse, et ce notamment à basses fréquences. Afin de connaître précisément le régime dans lequel on se trouve, Morgan *et al* ont proposé une étude comparative des nombreuses forces qui s'exercent sur une particule plongée dans un électrolyte et soumise à des champs électriques, et ce dans divers cas[139]. Les effets considérés sont la force de Stokes, la gravité, la DEP, le mouvement Brownien. La force de Stokes prend en compte tous les déplacements fluides entraînant la particule (électrothermique, et électroosmotique). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.29.

En utilisant ces graphiques, on peut choisir de se situer dans un régime limitant les effets non voulus qui pourraient modifier les déplacements des particules. De nombreuses équipes ont ensuite utilisé les flux électroosmotiques (EOF) afin de concentrer des particules ou des molécules biologiques à la surface d'électrodes. On doit la première concentration de particules, de cellules et de brins d'ADN fluorescent à Ho *et al* [66] dont le concept et un des résultats sont illustrés sur la figure 1.30. Un des grands intérêts de cette technique est que le déplacement des particules est dû au fluide environnant, et on peut ainsi déplacer toutes sortes d'objets tant que le fluide est adapté au phénomène voulu.

En utilisant le même principe, Jie Wu *et al* ont proposé la concentration par EOF et la détection à la surface des électrodes de cellules en temps réel par mesure d'impédance [140]. Une autre équipe a également proposé d'utiliser une couche de verre photoconducteur comme support pour l'électroosmose [141]. La lumière réfléchiée par un micromiroir illumine cette plaque à travers une couche d'ITO (Indium Tin Oxide) qui sert de contre-électrode. Cette technique permet de concentrer de façon très localisée et contrôlée les objets en solution et montre notamment le piégeage d'une seule particule de $2\mu m$ au maximum par spot illuminé. L'inconvénient majeur de cette technique est sa forte dépendance par rapport aux

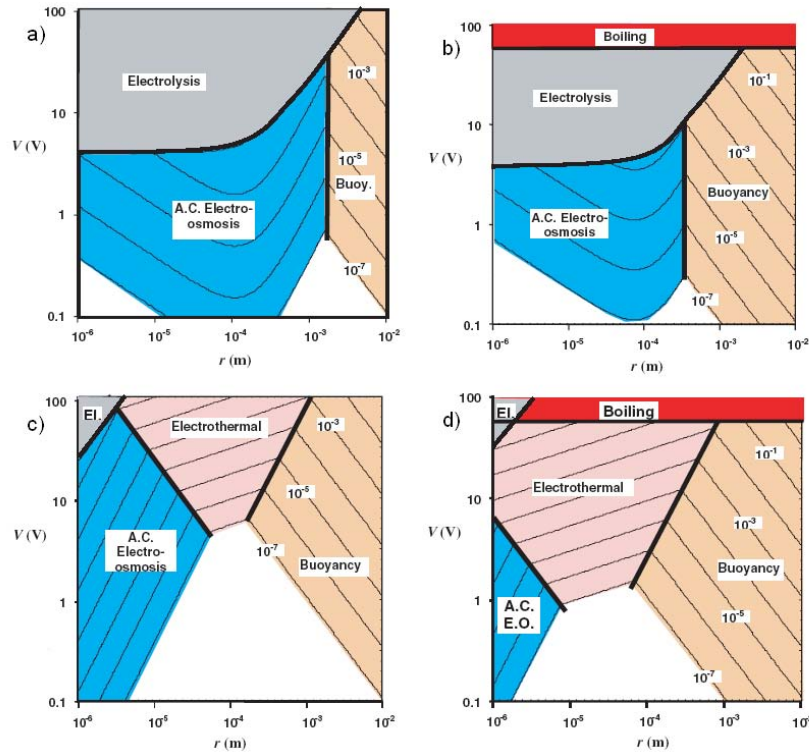


FIG. 1.29 – Différents effets dominants en fonction de la conductivité σ , et de la fréquence f sur une particule de rayon r en fonction de la tension V [139] : a) $f = 100\text{Hz}$ et c) $f = 100\text{kHz}$ pour $\sigma = 10^{-3}\text{Sm}^{-1}$. b) $f = 1\text{kHz}$ et d) $f = 10\text{MHz}$ pour $\sigma = 10^{-1}\text{Sm}^{-1}$.

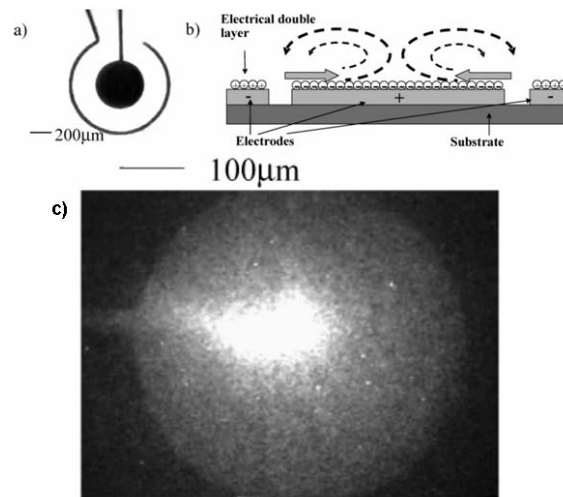


FIG. 1.30 – Utilisation de l'électroosmose pour concentrer des brins d'ADN [66]. Schéma de principe et de fonctionnement du concentrateur vu de dessus (a) et en coupe (b). c) Résultat obtenu pour un champ électrique de $4V_{pap}$ à une fréquence de 1kHz avec une solution de double brins d'ADN fluorescent. On voit nettement la concentration au centre de l'électrode.

caractéristiques qualités du fluide (principalement la conductivité), et de celles des particules ou molécules biologiques que l'on souhaite concentrer (propriétés électriques, charges naturelles). Il ne faut pas non plus oublier la compétition de ce phénomène avec ceux décrits au début de ce paragraphe qui peuvent perturber le processus. Tous ces paramètres rendent délicate la concentration en utilisant des flux électroosmotiques.

L'électroosmose est un phénomène connu depuis longtemps, qui a trouvé de nombreuses applications dans les laboratoires sur puce. La possibilité de déplacer des fluides sans déplacement de partie mécanique en fait un excellent remplaçant des pompes mécaniques à pression rendues difficilement utilisables par les tailles réduites des canaux. Les autres applications, en déplaçant simplement les fluides (concentration et mélange), font de l'électroosmose un des actionnements électriques clés pour la gestion des flux liquides. Le chapitre 3 illustrera la grande utilité de l'électroosmose pour la concentration de particules sur un microcapteur à travers une étude théorique et expérimentale des mouvements fluides et des particules.

CONCLUSION

Depuis 1980, et le début de la miniaturisation de la fluidique, le domaine des laboratoires sur puces a connu un large développement dans la communauté scientifique. Les retombées de ces vingt dernières années de recherche commencent à apparaître sous la forme de multiples applications principalement dédiées à la médecine ou la biochimie. Les nombreuses opérations nécessaires dans un microTaS et la grande diversité des liquides ou objets à traiter ont permis un développement très diversifié d'un grand nombre d'idées afin de réaliser les tâches nécessaires dans les meilleures conditions et pour le coût le plus faible possible. L'étude des diverses solutions a clairement montré la prépondérance des actionnements électriques de fluides dans ces domaines. Les quatre principales forces à l'oeuvre (Electrophorèse, Diélectrophorèse, Electromouillage et Electroosmose) montrent de grandes capacités à manipuler fluides et particules afin de simplifier et d'améliorer les laboratoires sur puces. Ce premier chapitre nous a ensuite amenés à approfondir deux de ces quatre forces, à savoir l'électromouillage et l'électroosmose. Les applications, qui leur sont liées, sont nombreuses que ce soit directement dans les microTaS où à leurs frontières, et de nombreuses équipes continuent leurs investigations sur ces sujets.

On propose ainsi, dans un premier temps, d'étudier plus en profondeur l'utilisation de l'électromouillage en l'intégrant à un système de dépôt automatisé nommé Bioplume [142] pour deux objectifs distincts : le chargement de canaux de taille micrométrique et le contrôle de la taille des dépôts en fonction de la tension appliquée. Dans un second temps, l'étude portera sur l'étude et le développement d'un module de concentration basé sur des flux électroosmotique afin de l'intégrer sur une micromembrane résonante dédiée à la détection de molécules biologiques en temps réel [85].

L'ÉLECTROMOUILLAGÉ APPLIQUÉ À UN SYSTÈME DE DÉPÔTS LIQUIDES PAR CONTACT

2

Ce chapitre est dédié à l'intégration et à l'utilisation de l'électromouillage afin de manipuler des gouttes et doigts de liquide. Nous avons introduit ce phénomène dans un système de dépôts liquides par contact de tailles micro et nanométriques développé au sein du LAAS-CNRS au cours du projet européen NAPA (Emerging Nanopatterning Methods), et dénommé Bioplume. Après une rapide introduction aux différentes techniques de structurations de surfaces, on présentera plus en détails le système et ses différentes spécificités et applications. Une fois l'outil présenté, ce chapitre exposera dans deux parties distinctes l'utilisation de l'électromouillage pour réaliser le chargement liquide des plumes, et le contrôle de la taille -volume et surface- des dépôts.

2.1 INTRODUCTION

2.1.1 La structuration de surface

La structuration de surface consiste à modifier physiquement ou chimiquement cette dernière afin de créer des différences topographiques, de fonctionnalités ou de propriétés physiques (pour une revue plus complète voir [142]). La modification de la topographie implique de rajouter ou d'enlever une couche. La fonctionnalisation d'une surface est, quant à elle, une alteration locale des propriétés chimiques, physiques ou biologiques. La micro structuration de surfaces permet d'obtenir des outils plus intégrés et moins coûteux en matériaux [143], mais également, comme on a pu l'illustrer dans le premier chapitre, d'observer l'émergence de nouveaux phénomènes [144]. Les applications, au-delà de la microélectronique et de la miniaturisation des transistors, sont multiples. On y trouve la photonique [145], les biotechnologies [146], la chimie [147], et les sciences des matériaux et des surfaces [148]. Les éléments prépondérants pour juger de la viabilité d'un outil de microstructuration sont la résolution minimale, la versatilité, et l'uniformité et la reproductibilité des motifs. Il existe de nombreuses techniques permettant ce genre de modifications. Chacune possède ses propres spécificités et applications. On parcourt, dans les paragraphes suivants les quatre grandes familles existantes à l'heure actuelle.

Ecriture directe :

Tout d'abord il existe des méthodes dites d'écriture directe. Elles se basent sur une modification locale des propriétés du matériau, soit par un ajout soit une gravure locale. Les exemples les plus connus sont le laser, l'e-beam, ou la gravure par pointe solide. Ces méthodes sont généralement lentes et adaptées à des motifs que l'on reproduit en faible nombre.

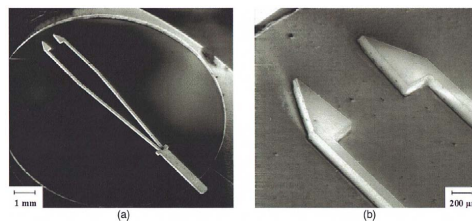


FIG. 2.1 – Images optiques d'une pince créée par gravure Laser [149].

Auto-assemblage :

Ces méthodes permettent de créer des motifs à partir de petites entités telles que des nanoparticules ou des molécules qui ont l'aptitude de s'auto organiser elles-mêmes en une structure bien définie. Cette méthode dépend de nombreux paramètres, à la fois du substrat, du liquide et des objets que l'on veut assembler. Les structures ainsi assemblées peuvent notamment servir de couches actives dans un système ou bien de masques pour structurer la surface.

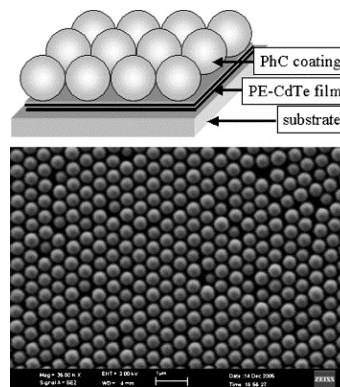


FIG. 2.2 – Schéma et image MEB d'un crystal obtenu par film de Langmuir-Blodgett [150].

Réplication :

Cette méthode, actuellement en pleine expansion, se base sur la réplique de motifs déjà créés sur un masque, un tampon ou un maître avec une grande fidélité. Les techniques les plus connues sont l'utilisation d'"encres" avec un timbre en polymère, ou le transfert d'informations, à travers un masque, par un flux de matériaux (stencil lithography). Ces méthodes permettent une fabrication rapide de copies multiples et sont ainsi parfaitement indiquées pour la fabrication de masse.

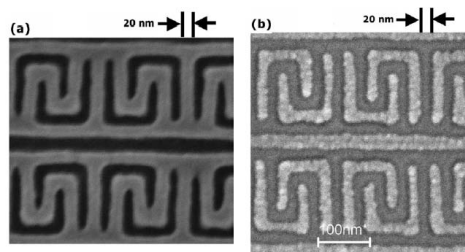


FIG. 2.3 – Illustration de motifs obtenus par nanolithographie douce [151]. a) Impression de résine avec des motifs de 20nm de large. b) Structures de Cr obtenues après une étape de lift-off de la résine (a).

Liquide :

Ces techniques consistent en un dépôt local de matériaux sur une surface par un liquide (goutte ou ménisque). Ceci peut se faire soit par projection (principe du jet d'encre) soit par contact. Elles peuvent notamment permettre de structurer à grandes échelles des surfaces à topographies simples ou complexes (principalement pour les méthodes sans contact).

Bioplume se classe dans cette dernière catégorie et nous allons à présent détailler un peu plus les spécificités de ce système.

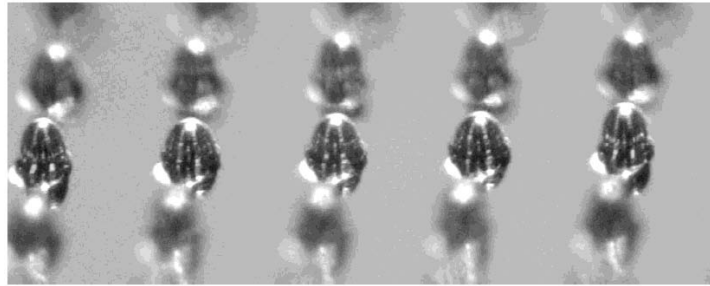


FIG. 2.4 – Gouttes de métal de soudure placées sur des plots de $250\mu\text{m}$ à un taux de 400 par seconde par projection [152].

2.1.2 Présentation de Bioplume

Bioplume est un système permettant la réalisation de microdépôts liquides par contact. Il est composé d'une rangée de 12 (10+2) plumes permettant de déposer en parallèle différentes solutions. Les plumes sont fabriquées à partir de plaques de silicium sur isolant (SOI pour Silicon On Insulator) [153]. Une plume à canal simple est schématisée par la figure 2.5. Il existe différents modèles de plumes suivants les applications souhaitées et les tests effectués. Les matériaux en surface peuvent changer (présence ou non d'une électrode d'or dans le canal), et la géométrie peut également varier (insertion de réservoir le long du canal de chargement). Dans la suite de ce manuscrit, on précisera à chaque fois quels types de plumes ont été utilisés pour les différentes expériences.

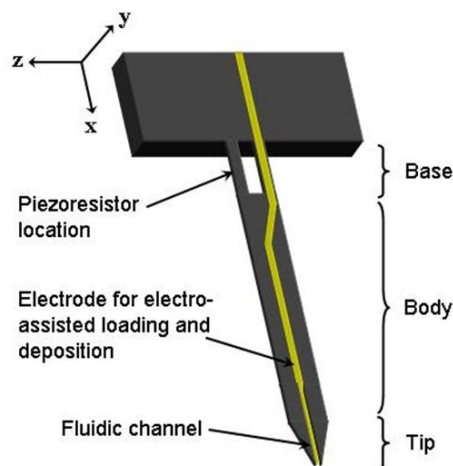


FIG. 2.5 – Schéma d'une plume et des différentes parties la composant. Celle-ci fait $1500\mu\text{m}$ de long, $42\mu\text{m}$ de large, et le canal fluidique de chargement $4\mu\text{m}$ de large, $5\mu\text{m}$ de profondeur et $200\mu\text{m}$ de long [142].

La figure 2.6 présente une puce complète de 12 leviers. Celle-ci, montée sur un support électronique PCB est ensuite utilisée au sein d'un banc expérimental permettant un alignement et déplacement précis et contrôlés de la puce. Ce robot automatisé et piloté par ordinateur, est présenté sur la figure 2.7.

Une boucle fermée permet de détecter la surface de dépôt, de mesurer l'erreur angulaire et de la corriger avant de déposer le liquide [154].

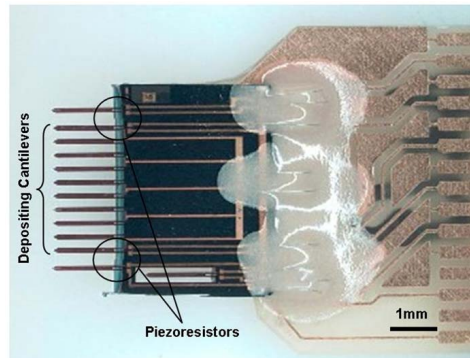


FIG. 2.6 – Photo optique d’une puce complète de 12 leviers montée sur un support PCB [142]. Les deux plumes extérieures sont légèrement avancées par rapports aux 10 autres. Elles permettent de régler l’inclinaison de la puce sans détériorer les 10 plumes du milieu et de mesurer la force et le temps de contact pendant les dépôts.

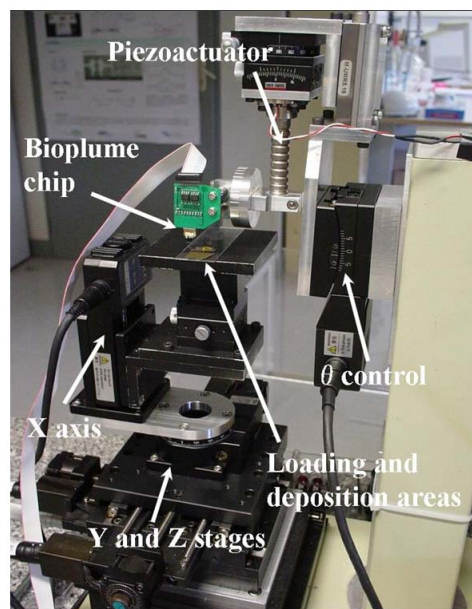


FIG. 2.7 – Photo du robot à quatre degrés de liberté (selon les axes (x,y,z) et en rotation pour régler l’alignement angulaire de la puce par rapport à la surface) sur lequel sont montées les puces [142].

Le chargement des puces est réalisé par trempage dans une goutte de réactifs ou dans des réservoirs dédiés [142]. Durant les dépôts, les leviers extérieurs piezorésistifs permettent de contrôler le temps et la force du contact. Les dépôts n'ont pas montré de dépendance de la force d'appui des plumes, par contre, le temps permet de moduler légèrement la surface des gouttes déposées en fonction de la mouillabilité du substrat, comme l'illustre la figure 2.8.

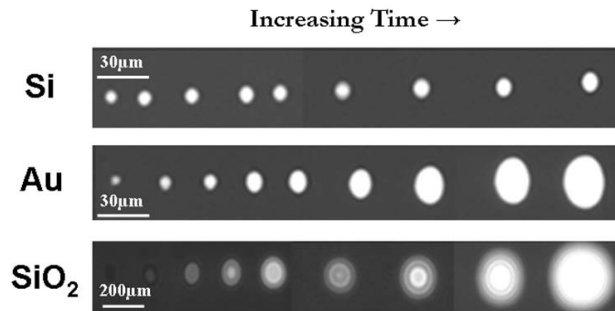


FIG. 2.8 – Images en fluorescence de gouttes déposées avec des temps de contact croissants (mélange eau/glycerol (75%, 25% en volume) avec 5mM de fluoréscéine) [142]. De gauche à droite : 20ms, 50ms, 100ms, 500ms, 1, 2s, 10s et 20s.

Parmi les récentes réalisations, Bioplume a notamment déjà permis de réaliser des microdépôts de cuivre localisés par électrochimie entre la pointe et la surface [155], le dépôt auto-assemblé de nanobilles [156], la fabrication de puces basées sur des oligonucléotides [157], ou bien la fabrication de lentilles optiques en polymère [158]. La fabrication de nanopointes a également permis de réduire la taille des dépôts d'un facteur 5 [159].

2.1.3 Motivations du travail

Les motivations pour l'introduction de l'électromouillage sur ce système sont doubles. Premièrement, le chargement par trempage dans la solution-mère reste une méthode basique qui n'offre que peu de contrôles sur la quantité et la qualité du chargement, et qui engendre souvent la création d'une goutte sur chacune des faces du levier. Elle nécessite, de plus, un grand volume ($\geq 1\mu L$, comparativement au dépôt effectués $1pL$) et reste ainsi en contradiction avec la volonté de réduire au maximum les volumes utilisés. Deuxièmement, même si le temps de dépôt permet de moduler la surface de la goutte, cette tendance dépend fortement des surfaces considérées (étalement beaucoup plus rapide sur les surfaces hydrophiles comme le SiO_2 que sur le silicium, plus hydrophobe), et une autre méthode de contrôle de la mouillabilité et ainsi de la surface et du volume du dépôt peut-être extrêmement utile. La suite de ce chapitre montre l'utilisation de l'électromouillage dans le système Bioplume pour améliorer ces deux aspects.

2.2 CHARGEMENT DE CANAUX MICROMÉTRIQUES

L'objectif de cette partie est donc d'étudier le chargement d'un fluide par électromouillage dans un canal de petite dimension ($5\mu m$) afin de pouvoir calibrer les temps nécessaires et la tension électrique à appliquer lors de son utilisation sur un levier. En appliquant un potentiel entre le métal et le liquide, celui-ci a tendance à s'étaler sur la surface de la plume. La présence d'un canal, plus favorable à l'écoulement de fluides (meilleur rapport surface/volume), permet au liquide de monter dans la plume et ainsi de la charger spécifiquement dans la tranchée. On obtient ainsi un contrôle du volume et du temps de chargement. Une étude statique de l'écoulement fluide dans des microcanaux a déjà été effectuée par Baret [160]. Cette étude s'est focalisée sur la longueur finale d'un doigt de liquide dans un canal, mais pas sur l'aspect dynamique du remplissage de celui-ci.

Il est à noter, qu'à l'avenir, on fera l'amalgame entre électromouillage sur diélectrique et sans diélectrique (ceci dépendant notamment des plumes et de leurs fonctionnalisations). La première partie sera donc dédiée à la description théorique de la dynamique du phénomène, tandis que la deuxième se concentrera sur la fabrication des puces de tests et des expériences. La dernière partie traitera de l'application aux leviers eux-mêmes.

2.2.1 Description géométrique et physique

L'électromouillage se manifeste par une modification de l'angle de contact d'un liquide sur une surface conductrice en injectant des charges à l'interface (voir figure 1.20). Une couche isolante est souvent rajoutée pour éviter les fuites de courant ainsi que les réactions électrochimiques. Les charges injectées modifient l'énergie totale de la goutte qui s'étale pour atteindre un nouvel équilibre. Afin de connaître les temps de chargement des canaux, ainsi que les tensions électriques nécessaires, on va décrire, dans un premier temps, les hypothèses physiques puis les forces qui s'exercent sur le liquide. On résoudra ensuite l'équation de la dynamique pour en déduire la longueur en fonction du temps.

Considérations physiques

Les hypothèses physiques concernent à la fois les parties fluides, électriques et la résolution de la dynamique de l'avancée de notre doigt de liquide.

Aspect Fluide : L'écoulement est sans glissement aux bords. Le nombre de Reynolds est faible ($Re \ll 1$). Le liquide est Newtonien, et le flot stationnaire. On a ainsi un écoulement laminaire et le profil de vitesse peut être décrit par un écoulement de Poiseuille. Les effets pouvant intervenir à l'entrée du canal sont négligés.

Electromouillage : On considère que le liquide est un parfait conducteur et que les couches diélectriques sont de parfaits isolants. Les effets de bord de la goutte sont également négligés. La tension appliquée est

sinusoïdale ($f = 1\text{kHz}$) pour limiter les effets de chargement des couches hydrophobes [101] et les réactions électrochimiques. Néanmoins, le temps nécessaire aux espèces chargées en solution pour migrer à chaque changement de polarité est suffisamment faible et la fréquence suffisamment basse pour que le phénomène dominant soit l'électromouillage et non la diélectrophorèse [161]. De plus, la longueur capillaire de l'eau déionisée (DI) est $\kappa^{-1} = 2.7\text{mm}$ [162]. Celle-ci est bien plus grande que les longueurs caractéristiques de nos expériences (quelques centaines de micromètres). Ainsi la force gravitationnelle aura une influence négligeable sur nos expériences et est donc négligée dans le modèle théorique.

Dépendance temporelle : Comme précisé précédemment, les flux liquides sont stationnaires. Néanmoins, pour étudier la vitesse d'expansion et la longueur de notre doigt de liquide, il nous faut pouvoir introduire une dépendance temporelle sur la longueur. Pour ce faire, il est nécessaire de vérifier que le temps de réponse visqueux de l'écoulement τ_V est négligeable devant le temps de réponse mécanique du doigt de liquide τ_M [163, 164], temps caractéristique nécessaire au fluide pour atteindre son équilibre. Estimons ces deux grandeurs :

$$\tau_V = \frac{\rho h^2}{\mu} \approx 5.10^{-4}\text{s} \quad (2.1)$$

et, dans nos conditions expérimentales,

$$1.10^{-3}\text{s} \leq \tau_M \leq 1.10^{-1}\text{s} \quad (2.2)$$

On peut donc introduire une dépendance temporelle dans l'équation de flux sans pour autant, modifier les hypothèses faites précédemment. Néanmoins, à plus haute tension électrique (et donc à plus haute énergie) ou pour des propriétés géométriques ou fluidiques différentes, le temps de réponse mécanique pourrait devenir trop faible pour que l'on puisse conserver cette approximation. Il faudrait alors calculer le profil de vitesse de façon dynamique.

Evaporation : A faible volume, l'évaporation peut devenir problématique et empêcher l'observation fiable de faibles quantités de liquide. On évalue donc le taux de perte de masse $\dot{m}$ d'une goutte déposée sur le substrat au cours du temps afin de quantifier et de s'affranchir de cette difficulté. Pour une goutte parfaitement hémisphérique ($\theta = 90^\circ$), on a selon [165] :

$$\dot{m} = -4\pi R D (c_0 - c_\infty) \quad (2.3)$$

où R est le rayon de la goutte, D la constante de diffusion de la vapeur d'eau ($D = 26,1.10^{-6}\text{m/s}$), c_0 la pression de vapeur saturante ($c_0 = 23,2\text{g/m}^3$ à 25°C) et c_∞ la pression de la pièce loin de l'échantillon ($c_\infty \approx 0.4c_0$ pour 40% d'humidité). La loi 2.3 dépend linéairement du rayon, tandis que la masse totale de la goutte dépend, elle, du volume (donc du rayon au cube). Ainsi la masse totale à évaporer diminue beaucoup plus vite que le taux d'évaporation lorsque l'on diminue la taille de

la goutte ($\dot{m}/m \propto 1/R^2$). Les petites dimensions deviennent ainsi très rapidement critiques pour des échelles de temps de l'ordre de la seconde. Le tableau 2.1 donne les taux ainsi que les temps moyens d'évaporation pour des volumes caractéristiques de nos expériences.

TAB. 2.1 – Calcul de taux d'évaporation pour des gouttes de tailles différentes à 25°C pour 40% d'humidité. L'angle d'équilibre de la goutte est pris à 90°.

Volumes des gouttes	Taux d'évaporation	Temps moyen d'évaporation
1 μ L ($R = 7,8 \cdot 10^{-4}m$)	$3,56 \cdot 10^{-6}g/s$	$\approx 280s$
1nL ($R = 7,8 \cdot 10^{-5}m$)	$3,56 \cdot 10^{-7}g/s$	$\approx 2,8s$
1pL ($R = 7,8 \cdot 10^{-6}m$)	$3,56 \cdot 10^{-8}g/s$	$\approx 28ms$

On constate ainsi que pour des volumes de l'ordre du microlitre l'évaporation n'est pas un problème au regard des temps faibles de déplacement fluide (quelques secondes). Ce phénomène entrera néanmoins en compétition dès que l'on utilisera des volumes plus faibles. Afin de limiter cet inconvénient, l'eau DI sera mélangée à du glycerol. Le mélange conserve toutefois des propriétés fluides et électriques proches de celles de l'eau pure (pour des proportions de glycerol inférieur à 50% en volume).

Présentation du problème géométrique

Le modèle géométrique est présenté sur les figures 2.9 et 2.10.

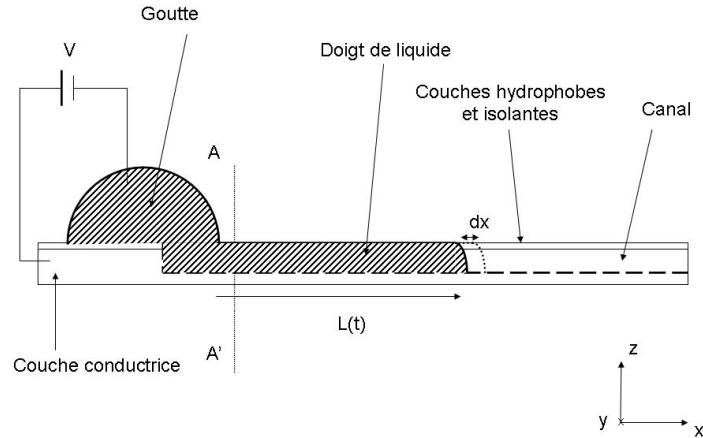


FIG. 2.9 – Vue en coupe d'un doigt de liquide s'écoulant dans un canal sous une tension V . Le doigt est de longueur $L(t)$ à l'instant t .

Pour rendre les calculs analytiques possibles, la section du canal est considérée comme une demi-ellipse. On admet également que le liquide occupe la partie basse du canal, que l'interface air/liquide est plate et qu'elle reste stable sur la distance et le temps. Le liquide s'écoule préférentiellement dans le canal suivant l'axe (O_x). Ainsi, selon ces hypothèses, et celles présentées dans le paragraphe précédent, on peut exprimer le profil de vélocité le long de l'axe (O_x) comme [166, 167] :

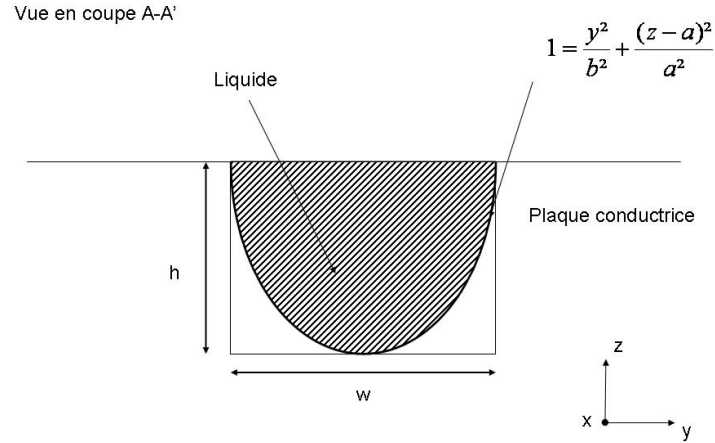


FIG. 2.10 – Vue de face du canal et de la section elliptique (AA') (voir figure 2.9).

$$v_x(y, z, t) = V_{max}(t) \left[1 - \frac{y^2}{b^2} - \frac{(z-a)^2}{a^2} \right] \quad (2.4)$$

avec $-b \leq y \leq b$ et $0 \leq z \leq a$

où $V_{max}(t)$ est la vitesse maximale atteinte au centre de l'ellipse au temps t , et a et b les longueurs des demi-axes de l'ellipse définies sur la figure 2.10. Cette expression de la vitesse permet de mener des calculs analytiques à la fois pour les forces de frottements fluides et la dynamique de la longueur du doigt de liquide.

Force capillaire

Quand on applique un potentiel à l'interface entre le liquide et le solide, les charges et dipôles dans le liquide se déplacent modifiant ainsi l'énergie de surface de l'interface. La relation entre le potentiel appliqué (V) et l'angle de contact résultant $\theta_E(V)$ peut se retrouver par une analyse thermodynamique de l'interface [168]. Elle est connue sous le nom de relation de Lippmann-Young :

$$\cos[\theta_E(V)] = \cos[\theta_E] + \frac{cV^2}{2\gamma} \quad (2.5)$$

où c est la capacité surfacique et où les autres variables sont définies sur la figure 2.11.

Pour évaluer la force capillaire qui s'exerce sur le doigt de liquide dans le canal, on se place dans la situation décrite sur la figure 2.9. La différence d'énergie dU due à un déplacement dx du doigt de liquide le long de l'axe (O_x) est la suivante :

$$dU = \gamma w dx + \gamma_{LS} P_{ell} dx - \gamma_{GS} P_{ell} dx \quad (2.6)$$

où P_{ell} est le demi-périmètre de l'ellipse qui peut être évalué de la manière suivante :

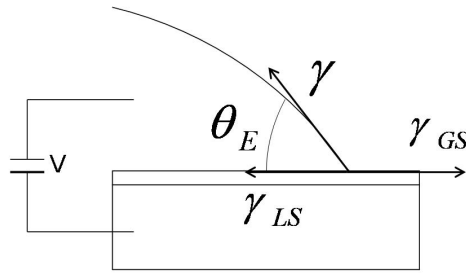


FIG. 2.11 – Equilibre des forces agissant sur la ligne triple d'une goutte. V est la tension appliquée, γ la tension de surface du fluide, et γ_{GS} et γ_{LS} sont respectivement les tensions d'interface entre le solide et le gaz et entre le liquide et le solide. θ_E est l'angle d'équilibre de la goutte.

$$P_{ell} \approx \frac{\pi}{2} \sqrt{2(a^2 + b^2)} \quad (2.7)$$

Le premier terme de l'équation 2.6 est dû à l'augmentation de l'interface air/liquide en haut du doigt de liquide, le second à l'augmentation de l'interface solide/liquide (et dépend donc de la tension appliquée), et le troisième à la diminution de l'interface entre l'air environnant et le substrat.

La force totale due aux effets capillaires F_M s'exprime alors :

$$F_M = -\frac{dU}{dx} \quad (2.8)$$

Et l'équilibre des forces sur la figure 2.11 permet d'écrire :

$$\gamma_{LS} - \gamma_{GS} = \cos[\theta_E(V)] \gamma \quad (2.9)$$

On obtient alors, en utilisant les équations 2.5 et 2.9 :

$$F_M = +\gamma[-w + P_{ell}\cos(\theta_E)] + \frac{1}{2}cP_{ell}V^2 \quad (2.10)$$

Ainsi, on peut d'ores et déjà remarquer que cette force peut être soit négative soit positive suivant la valeur de la tension appliquée. Quand la tension est nulle, elle est négative pour une surface hydrophobe ($\theta_E > 90^\circ$). Il n'y a donc pas d'écoulement naturel du fluide dans un canal hydrophobe. Pour un canal de $100\mu m$ de largeur et $50\mu m$ de profondeur, l'angle de contact θ maximal pour que le liquide s'écoule est de 50° .

Hystérésis de l'angle de contact

Les états de surface des matériaux utilisés sont parfois inhomogènes. Cette propriété fait qu'une goutte d'eau avance avec un angle de contact parfois beaucoup plus important que celui d'équilibre, et il en est de même lorsque la ligne triple recule. Ainsi pour faire avancer le liquide, il faut tenir compte de ces imperfections car elles nécessitent un apport d'énergie supplémentaire pour être contrebalancées.

L'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta$ est la différence entre l'angle dit d'avancé θ_A et de reculé θ_R [162]. Ces angles sont représentés sur la figure 2.12.

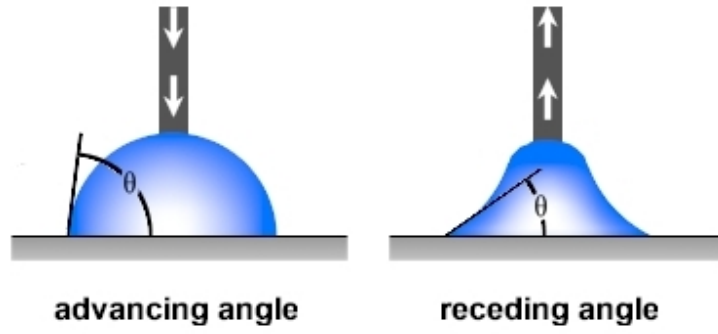


FIG. 2.12 – Illustration des notions d'angles d'avancé θ_A (gauche) et de recul θ_R (droite) d'après <http://www.ramehart.com/goniometers/contactangle.htm>.

La force d'hystérésis représente donc l'énergie supplémentaire nécessaire pour contrebalancer ces effets de rugosité. Dans notre cas (la goutte mère étant supposée suffisamment grande), il n'y a pas de ligne triple qui recule. La force F_H due à l'hystérésis de l'angle de contact dépend donc uniquement de l'angle d'équilibre θ_E et d'avancée θ_A le long de la ligne triple [162] :

$$F_H = -P_{ell}\gamma [\cos(\theta_E) - \cos(\theta_A)] \quad (2.11)$$

Cette force (toujours négative) augmente la tension nécessaire pour créer et déplacer le doigt de liquide, car elle demande un apport d'énergie par électromouillage. On notera que l'équation 2.11 est valide pour les angles de contacts d'une goutte au repos, sans tension appliquée.

Les frottements visqueux

Les frottements visqueux génèrent une force le long du canal parcouru par le fluide. Cette force se calcule en utilisant le profil de vitesse écrit précédemment (équation 2.4) :

$$\mathbf{F}_V = \int \int_{\text{surface de contact}} [\boldsymbol{\sigma}] \cdot \mathbf{n} dS \quad (2.12)$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ est le tenseur de contraintes,

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} p' & \mu(dv_x/dy) & \mu(dv_x/dz) \\ \mu(dv_x/dy) & p' & 0 \\ \mu(dv_x/dz) & 0 & p' \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide, p' la pression, et (v_x, v_y, v_z) les projections des vitesses sur les trois axes. Les grandeurs vectorielles sont représentées en gras.

On calcule alors la projection de cette force sur l'axe (O_x) (seule composante qui nous intéresse). On obtient :

$$F_V = -\mu V_{max}(t) h(a, b) L(t) = -h(a, b) \mu \frac{dL(t)^2}{dt} \quad (2.14)$$

avec $V_{max}(t) = 2V_{moy}(t) = 2 \frac{dL(t)}{dt}$

où $h(a,b)$ est une somme d'intégrales dépendant de paramètres géométriques, $L(t)$ la longueur totale du doigt de liquide, et $V_{moy}(t)$ la vitesse moyenne du fluide obtenue en intégrant l'équation 2.4 sur la section du canal.

La force résultante est typique d'un système diffusif et le résultat $L(t)$ aura donc une dépendance en racine carrée du temps si les frottements sont la force de dissipation principale.

Friction de la ligne triple

On introduit, finalement, une dernière force résistive qui fut, pour la première fois, décrite par Blake en 1969 [169]. Elle est due au déplacement moléculaire et à la dissipation d'énergie lors de l'avancée de la ligne triple. On utilise ici une approximation de l'expression originale, valable dans les régimes de faibles dissipations [164] :

$$F_T = -P_{ell}\xi V_{moy} \quad (2.15)$$

où ξ est en Ns/m^2 , la même unité que la viscosité dynamique. ξ est un paramètre inconnu de l'étude et reste à déterminer au cas par cas. Il sera donc la variable à déterminer lors de la mise en correspondance du modèle et des expériences dédiées. Alors que les frottements fluides dépendaient de $\frac{dL(t)}{dt}$, la friction de ligne triple dépend linéairement de la vitesse. Ainsi si cette force est dominante, on devrait observer une croissance linéaire de la longueur du doigt de liquide en fonction du temps.

Les deux forces résistives de notre système dépendantes du temps sont la friction de la ligne triple et les forces de frottements visqueux. Afin de connaître et de prédire au mieux le comportement de la longueur en fonction du temps, il est intéressant de les comparer. Leur rapport s'exprime :

$$\frac{F_T}{F_V} = \frac{P_{ell}\xi}{2\mu h(a,b)L(t)} \approx 5 \frac{P_{ell}}{L(t)} \quad (2.16)$$

en utilisant les valeurs numériques typiques des microcanaux expérimentés dans la suite de ce chapitre. Ainsi pour les faibles longueurs de doigt de liquide ($L(t) \leq P_{ell}$), la friction de la ligne triple sera la force prédominante. La croissance du doigt de liquide sera alors quasi linéaire. Au fur et à mesure que le doigt s'allongera, la force de frottements visqueux deviendra prépondérante. La croissance de la longueur du liquide dans le canal prendra alors une forme de loi en racine carrée, typique d'un phénomène diffusif.

Equation dynamique

En appliquant l'équation de conservation du mouvement au doigt de liquide, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt} \left[\rho \frac{\pi w h}{4} L \frac{dL(t)}{dt} \right] = F_M + F_H + F_V + F_T \quad (2.17)$$

Et l'ordre de grandeur du moment fluide est :

$$\frac{d}{dt} \left[\rho \frac{\pi w h}{4} L \frac{dL(t)}{dt} \right] \approx 5e^{-11} N \quad (2.18)$$

Cette valeur est faible, comparée aux forces qui interviennent dans notre problème (de l'ordre de $0.1 - 1 \mu N$) pour des canaux de dimensions similaires à ceux utilisés.

L'équation 2.17 devient donc simplement :

$$0 \approx F_M + F_H + F_V + F_T \quad (2.19)$$

Afin de confirmer cette approximation, l'équation 2.17 a été résolue numériquement avec Matlab. On a ensuite pu comparer le résultat obtenu avec la solution de l'équation 2.19. La différence entre ces deux méthodes s'est révélée extrêmement faible ($\leq 0.1\%$), et valide donc cette approximation.

L'équation 2.19 est une simple équation différentielle dont la solution se calcule analytiquement :

$$L(t) = -\alpha + \frac{1}{2} \sqrt{4\alpha^2 + \beta t} \quad (2.20)$$

avec les paramètres :

$$\alpha = \frac{P_{ell} \tilde{\xi}}{2\mu h(a, b)} \quad (2.21)$$

et

$$\beta = 4 \frac{P_{ell} \tilde{\xi}}{\mu h(a, b)} \left[\cos(\theta_A) - \frac{w}{P_{ell}} + \frac{1}{2} \frac{c}{\gamma} V^2 \right] \quad (2.22)$$

Pour obtenir une longueur croissante et positive pour $t > 0$, il faut que β soit positif. Cette considération seule permet d'aboutir à l'existence d'une tension seuil V_{lim} d'actionnement pour la création d'un doigt de liquide :

$$V_{lim} = \sqrt{\frac{2\gamma}{c}} \sqrt{\frac{w}{P_{ell}} - \cos(\theta_A)} \quad (2.23)$$

L'équation 2.20 est bien évidemment non physique car la longueur du doigt de liquide peut croître indéfiniment avec le temps. Pour cela, deux raisons principales peuvent être avancées. Premièrement, le liquide n'est pas parfaitement conducteur et une chute progressive de la tension électrique peut avoir lieu le long du canal dans le liquide (entre la pointe qui applique la tension et le front avançant du fluide) causant ainsi une modification de la dynamique et un arrêt de l'avancée [160]. Deuxièmement, le volume total n'est pas infini, ainsi le liquide arrêtera quand le canal sera plein ou que la goutte sera entièrement passée dans le canal.

Quelques commentaires

Pour des tensions plus faibles que la tension seuil, il n'y a pas de création de doigt de liquide dans les canaux, mais par contre, on observe un étalement de la goutte sur le substrat conformément à l'équation de

Lippmann-Young. La loi obtenue est en racine carrée du temps, ce qui confirme que le phénomène est bien une diffusion vers un nouvel équilibre suite à un apport d'énergie. Les frictions seront donc principalement issues du frottement fluide qui dominera à grande échelle. De plus, la dérivée quand $t \xrightarrow{0} 0$ de $L(t)$ n'est pas égal à $+\infty$, montre que le phénomène n'est pas purement diffusif. La longueur $L(t)$ devrait donc se comporter linéairement autour de $t = 0$ quand la tension excède la tension seuil. Ce comportement est une conséquence de la friction de la ligne triple.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons ensuite fabriqué des structures tests pour observer la création et la dynamique d'un écoulement de liquide dans des canaux de tailles micrométriques.

2.2.2 Fabrication et expériences

Fabrication

Les puces de test ont été fabriquées à partir de plaques de silicium 4" fortement dopées au phosphore ($< 100 >$). Les différentes étapes de fabrication sont présentées sur la figure 2.13.

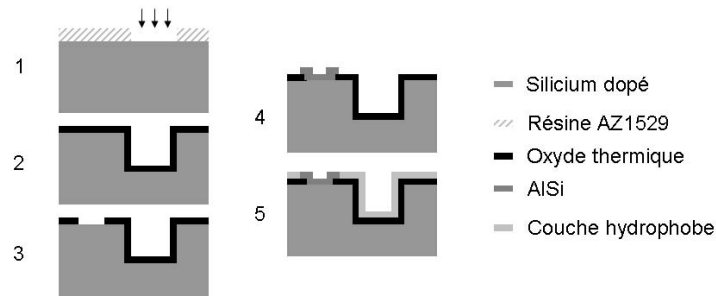


FIG. 2.13 – Étapes de fabrication des structures de test. 1) Gravure du Silicium. 2) Croissance d'un oxyde thermique. 3) Ouverture de contact dans l'oxyde. 4) Dépôt et structuration de la couche d'AlSi pour permettre un contact ohmique avec le silicium. 5) Dépôt de la couche hydrophobe.

Une étape de gravure ionique profonde (deep reactive ion etching (DRIE)) permet de créer les canaux dans le silicium (10, 20, 50, 100, et $200\mu m$ de largeur et $48\mu m$ de profondeur). On fait ensuite croître thermiquement un oxyde de silicium de $1,1\mu m$ d'épaisseur. Les contacts électriques avec le silicium dopé sont ouverts dans du buffer HF, et une couche d'AlSi est déposée, structurée puis recuite ($450^\circ C$ pendant 20') pour permettre un contact ohmique avec le silicium dopé. Finalement, la plaque est plongée dans une solution de fluoropolymère (PFC1302A-FC de chez Cytonix), et le polymère est recuit pendant 30' à $85^\circ C$ pour évaporer le solvant et durcir la couche hydrophobe. La couche résultante, mesurée au profilomètre, est approximativement de $1\mu m$ d'épaisseur.

Les angles de contact ont ensuite été mesurés pour le liquide choisi sur cette couche hydrophobique en utilisant une expérimentation dédiée (digidrop BFX). L'angle d'équilibre constaté est $\theta_E = 105^\circ$, tandis que l'angle d'avancée est de $\theta_A = 115^\circ$ et celui de recul $\theta_R = 100^\circ$. L'hystérésis est ainsi de $\Delta\theta \approx 15^\circ$.

Les figures 2.14 et 2.15 présentent une vue MEB (pour Microscope Electronique à Balayage) en coupe d'un canal de $100\mu m$, ainsi qu'une vue rapprochée de la couche de fluoropolymère. On obtient ainsi de nombreuses informations sur la géométrie et les aspects de surface. Premièrement, la couche n'est pas du tout conforme dans le canal, et forme une section de canal elliptique. Cette grande épaisseur de polymère dans les angles diminue fortement la capacité surfacique entre le liquide et le silicium dopé. Une estimation de cette nouvelle capacité sera proposée dans la suite pour décrire plus précisément les conditions expérimentales. De la même manière, la couche hydrophobique est inhomogène et présente des bulles et des trous. Ces défauts peuvent concurrencer l'avancée du fluide en créant notamment des forces d'accroches, ou en modifiant les propriétés électriques locales, altérant ainsi la dynamique de progression.

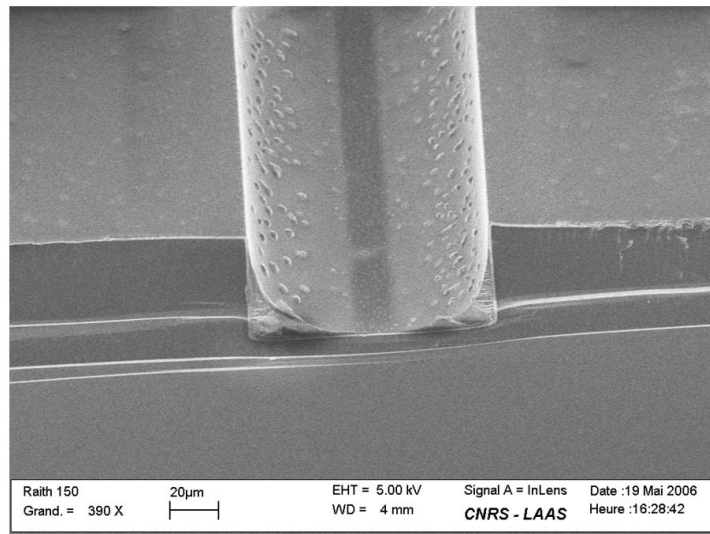


FIG. 2.14 – Photo MEB de la section d'un canal de $100\mu m$ de large. La couche hydrophobe confère au canal une section elliptique.

Conditions expérimentales

Afin de tester ces structures et de mesurer la vitesse d'avancée du fluide dans les canaux, on utilise un mélange de glycerol, d'eau DI et de KCl (1M) (47.5%, 47.5% et 5% respectivement en volume). Une pointe métallique (Karl Süss) permet d'appliquer la tension électrique à la plaque par contact avec les plots d'AlSi. La goutte est reliée à la masse à l'aide d'une seconde pointe. Un générateur HP33120A est utilisé pour créer le signal sinusoïdal à une fréquence de $1kHz$. Un étage amplificateur (A800 de FLC Electronics) permet d'amplifier le signal par un facteur 100 et d'atteindre ainsi un maximum de $800V_{pp}$ (soit $280V_{rms}$). L'étage d'amplification a été testé par une sonde haute-tension et un oscilloscope TDS3054B.

La dynamique des doigts de liquide est enregistrée à 25 images/s grâce à une caméra reliée à un ordinateur. Les films sont ensuite exploités sous Matlab pour extraire l'avancée du liquide dans le canal. La figure 2.16 montre un exemple typique d'expériences et d'un doigt de liquide en pro-

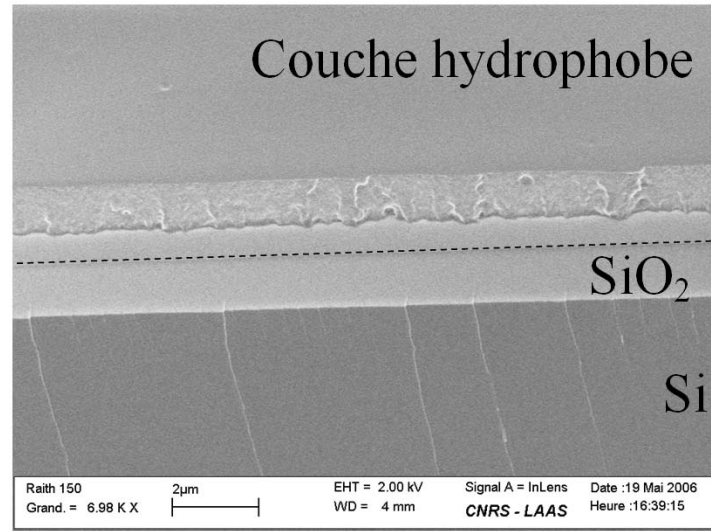


FIG. 2.15 – Photo MEB de la couche hydrophobe mettant en lumière les défauts de celle-ci (bulles, trous) pouvant créer de grandes disparités entre les expériences. La ligne pointillée marque la rupture entre les plans horizontaux et verticaux.

gression. Des structures carrées ont également été gravées en dessous et au-dessus du canal afin de pouvoir quantifier l'avancée du liquide.

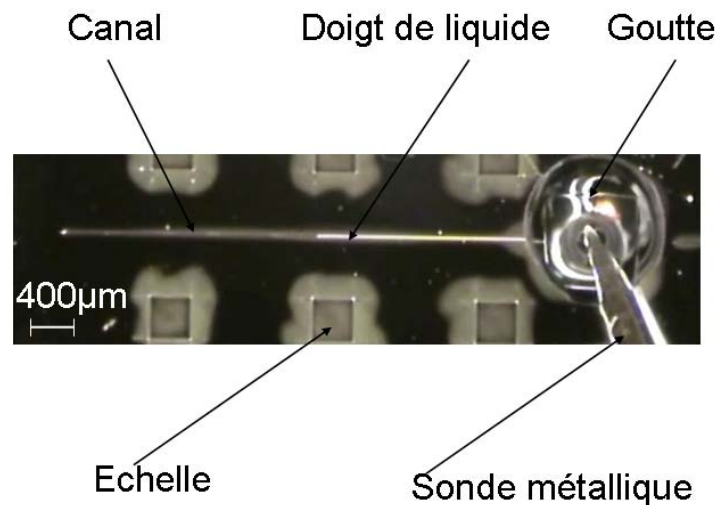


FIG. 2.16 – Photo d'un doigt de liquide se propageant dans un canal de 20 μm sous une tension de 161 V_{rms} . Les carrés en dessous et au dessus du canal font 400 μm de côté.

2.2.3 Expériences et théorie

Il s'agit, dans cette partie, de présenter les résultats obtenus lors des expériences sur les structures de tests. On comparera ensuite ces résultats au modèle présenté en première partie. Une correction de celui-ci sera également proposée afin de décrire au mieux nos expériences.

Les canaux fabriqués de 10 μm et 200 μm de large n'ont pas donné de résultats suffisamment satisfaisants lors des expériences. Pour les premiers, ceci s'explique par une obstruction récurrente du canal par des agrégats

de polymère empêchant le fluide de s'écouler sur des distances suffisamment longues pour être exploitables. Pour les seconds, l'angle de contact nécessaire (35°C) pour un écoulement était trop faible comparativement à l'angle de saturation ($35^\circ\text{--}40^\circ$), débouchant ainsi sur des écoulements localisés dans les coins du canal et donc non satisfaisants pour nos expériences. La suite de la discussion concernera donc uniquement les canaux de 20 , 50 et $100\mu\text{m}$.

Tension seuil

Le premier paramètre à étudier est la tension seuil (équation 2.23) nécessaire pour la création et la propagation d'un doigt de liquide dans un canal. Les résultats obtenus par les expériences et la théorie sont résumés sur la figure 2.17.

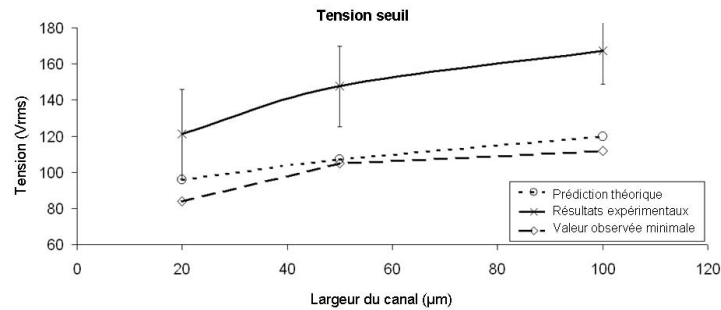


FIG. 2.17 – Comparaison des tensions électriques seuils : données expérimentales et barres d'erreurs indiquant la variance, prédictions théoriques pour une couche hydrophobe épaisse d' $1\mu\text{m}$ et valeurs expérimentales minimales observées pour chaque largeur de canal.

Le premier calcul théorique a été réalisé pour une couche isolante de $1\mu\text{m}$ d'oxide thermique et $1\mu\text{m}$ de matériau hydrophobe le long de la paroi elliptique (voir figure 2.18 partie (2)). Pour chaque largeur de canal, on présente la valeur moyenne expérimentale, la plus basse valeur observée ainsi que la prédiction donnée par le modèle. Les résultats obtenus sont reproductibles et toujours au-dessus de la théorie. Néanmoins la variance est grande, de l'ordre de $20V_{rms}$, alors que l'erreur de mesure est de $7V_{rms}$ (le pas imposé par notre système électrique). Celle-ci peut s'expliquer par les grandes variations d'épaisseur et d'aspect de la couche hydrophobe d'un canal à l'autre.

Il subsiste néanmoins une grande différence entre expérimentations et résultats (de $+25V_{rms}$ à $+47V_{rms}$). Plusieurs explications peuvent être proposées. La rugosité peut augmenter fortement la tension seuil par l'intermédiaire des forces d'accroches ; Les variations géométriques augmentent également localement l'angle d'avancé demandant ainsi au fluide une énergie supérieure pour progresser. Ces problèmes ne sont pas reproductibles d'un canal à l'autre et peuvent donc expliquer un écart-type important mais difficilement une telle différence pour la moyenne des observations. La principale erreur semble venir de la couche hydrophobe et de sa non-conformité dans les angles, qui diminue la valeur de la capacité totale entre le liquide et le substrat conducteur.

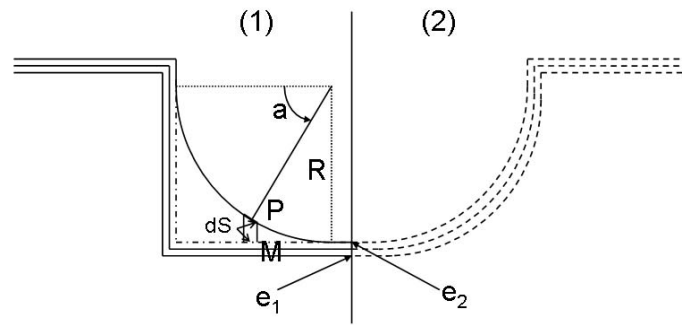


FIG. 2.18 – *Modèle géométrique du calcul de la capacité surfacique. 1) Nouveau calcul de l'épaisseur prenant en compte la sur-épaisseur angulaire. 2) Profil utilisé dans le premier calcul des tensions seuils.*

On présente sur la figure 2.18 les deux modélisations des couches isolantes entre le silicium dopé et le liquide. On souhaite prendre en compte la sur-épaisseur de la couche hydrophobe dans les angles afin de réévaluer la capacité surfacique entre le liquide et le silicium dopé, conformément à ce que l'on a pu observer sur les images MEB des canaux. Les calculs sont détaillés dans l'annexe 1, et le résultat final est une nouvelle capacité surfacique :

$$C' = 5,93 \cdot 10^{-6} Fm^{-2} \quad (2.24)$$

calculée pour un canal de $100\mu m$, qu'il faut comparer à la précédente valeur $C = 11,8 \cdot 10^{-6} Fm^{-2}$. Ainsi, le premier modèle simple surévaluait la capacité surfacique d'un facteur 2. On peut alors directement reprendre le calcul de la tension seuil avec cette nouvelle donnée en l'injectant dans l'équation 2.23. La nouvelle prédiction pour un canal de $100\mu m$ est alors de $161V_{rms}$, ce qui est $41V$ au-dessus de la précédente prédiction et en excellent accord avec les expériences. Les différentes tensions seuils calculées et observées sont résumées sur la table 2.2.

TAB. 2.2 – *Comparaison entre les différentes valeurs de tensions seuils (rms) observées : moyennes et celles issues de la première et deuxième prédiction du modèle. Le deuxième calcul offre une prédiction plus fiable des résultats expérimentaux.*

Largeur du canal (μm)	20	50	100
Valeur moyenne expérimentale (V)	121	147	167
Première prédiction (V)	96	107	120
Deuxième prédiction (V)	121	143	161

Dynamique d'un doigt de liquide

Maintenant que l'on a étudié et fixé les tensions seuil moyennes pour déclencher le déplacement du fluide dans le canal, il s'agit de caractériser la dynamique de cet écoulement et de vérifier l'adéquation avec l'équation 2.20. Ce paragraphe se focalise sur une seule expérience, dont le déroulement est présenté sur la figure 2.19. Une tension de $161V_{rms}$ permet de parcourir un peu moins de $3mm$ en moins de $2s$.

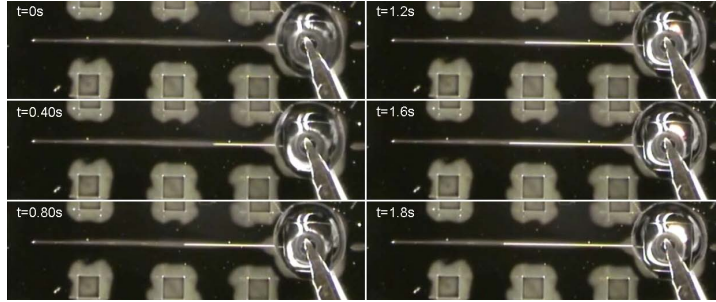


FIG. 2.19 – Photos optiques du déplacement d'un doigt de liquide dans un canal de $20\mu\text{m}$ de largeur. La tension appliquée ($161V_{rms}$) dépasse la tension seuil à $t = 0$, quand le liquide commence à se propager. Les carrés font $400\mu\text{m}$ de côté.

On compare alors la progression du fluide dans le canal en fonction du temps au résultat donné par le modèle, présenté sur la figure 2.20. Il a été calculé pour le paramètre $\xi = 5\text{Ns}/\text{m}^2$. Cette valeur est comparable à celles proposées par Wang et Jones [163] et par De Coninck [164]. Les deux dynamiques sont en excellente corrélation pendant 1.8s , instant où le fluide arrête de s'écouler dans le canal. Deux raisons peuvent être avancées pour cet arrêt. Premièrement, en avançant, le fluide tend de plus en plus lentement vers son état énergétique le plus stable (comme pour tout comportement diffusif) et ainsi les forces d'accroches (pinning force) peuvent stopper brutalement l'avancée du liquide. Deuxièmement, le liquide n'est pas parfaitement conducteur, et la tension appliquée dans la goutte mère chute le long du doigt de liquide à cause de la résistance ohmique; le gain d'énergie à l'extrémité est donc plus faible qu'au début et mène à une propagation plus lente du liquide. L'arrêt interviendrait alors quand le voltage au bout du doigt de liquide serait égal à la tension seuil [160]. L'augmentation de la tension après l'arrêt permet en effet, d'observer une prolongation de la propagation du liquide dans le canal.

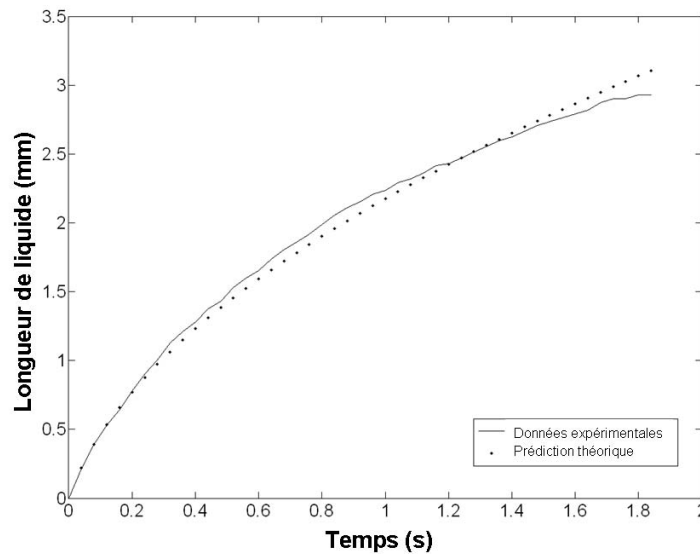


FIG. 2.20 – Comparaison entre l'expansion observée d'un doigt de liquide à $161V_{rms}$ et la courbe théorique correspondante obtenue pour une tension appliquée de $161V_{rms}$, et $\xi = 5\text{Ns}/\text{m}^2$.

Les expériences sont reproductibles et réversibles. En effet, quand la tension appliquée passe sous la tension seuil, le doigt de liquide se rétracte dans la goutte mère. On peut alors observer, à nouveau, l'avancée dynamique du fluide dans le canal en rétablissant une tension suffisante.

Dynamique générale

On traite ensuite l'ensemble des courbes obtenues par observation de la propagation du fluide dans les différents canaux. Chacune de ces courbes a été mise en correspondance avec le modèle $L(t) = -\alpha + 1/2\sqrt{4\alpha^2 + \beta t}$. On extrait ainsi α et β pour chaque expérience. Le seul paramètre variable de ces grandeurs expérimentales est ξ , il permet donc de faire correspondre le modèle aux expériences.

Les valeurs extraites de α permettent de calculer ξ pour chaque expériences selon l'équation 2.21. On peut clairement extraire une tendance des différents résultats obtenus, même s'il y a une grande dispersion. En effet, l'aspect très rugueux de la couche hydrophobe, et les différences d'épaisseur de cette même couche entre les différents canaux de même largeur modifient sensiblement les conditions de chaque expérience. Le tableau 2.3 résume les différentes valeurs obtenues pour ce paramètre.

TAB. 2.3 – Valeurs obtenues pour ξ et β lors du traitement numériques des courbes expérimentales de $L(t)$. On donne également la prédiction du modèle pour le paramètre β .

Largeur du canal (μm)	20	50	100
Valeur moyenne de ξ (NS/m^2)	2,87	1,25	0,26
Valeur moyenne de β ($10^{-5}m^2/s$)	1,53	1,66	1,94
Valeur théorique de β ($10^{-5}m^2/s$)	0,33	3,5	13,0

Ainsi, ξ croît avec la diminution de la largeur du canal. L'interprétation de ce résultat est difficile. En effet, ξ décrit normalement les dissipations qui ont lieu lors du déplacement de la ligne triple. Il n'y a donc pas de raisons évidentes pouvant expliquer cette tendance. On peut toutefois penser que plus les dimensions sont réduites, plus la dissipation à la ligne triple devient importante, freinant ainsi l'avancée du liquide.

On observe que β augmente expérimentalement lentement en fonction de la largeur du canal. Ceci est dû au ratio surface/volume qui diminue. Par contre, une grande différence subsiste entre les observations et les prédictions de ce paramètre. Le résultat pour les canaux de $50\mu m$ semble en bonne adéquation avec les calculs théoriques. Pour les petits canaux ($20\mu m$), il y a un rapport de 7 entre les deux valeurs de β . Ainsi, on devrait observer une vitesse beaucoup plus faible que celle expérimentalement observée. Inversement, pour les canaux larges de $100\mu m$, on devrait observer une vitesse supérieure à celle que l'on a obtenue. Cela peut notamment s'expliquer par la valeur de l'angle de saturation ($35^\circ-40^\circ$) proche des angles nécessaires pour obtenir un écoulement dans le canal. Ainsi, localement, les défauts de la surface peuvent facilement ralentir l'avancée du fluide.

Néanmoins, même si la dispersion est grande pour les différents écoulements fluides observés, l'aspect général de la dynamique de leur lon-

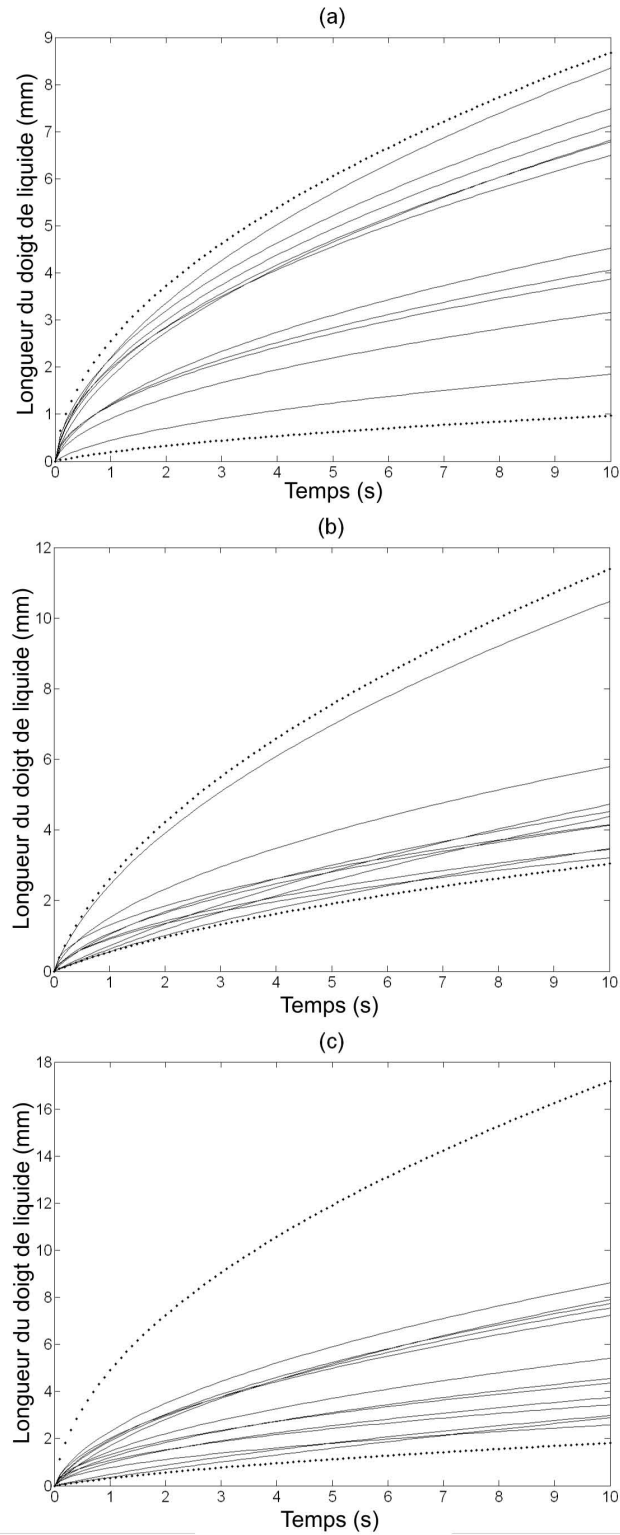


FIG. 2.21 – Faisceaux de courbes issus de l'observation de la dynamique de doigts de liquide dans des canaux de différentes largeurs. Les résultats expérimentaux sont les courbes adaptées du modèle (lignes pleines). a) Canaux de $20\mu\text{m}$. Tension des courbes théoriques : $122V_{rms}$ et $166V_{rms}$ (lignes pointillées). b) Canaux de $50\mu\text{m}$. Tension des courbes théoriques : $144V_{rms}$ et $153V_{rms}$ (lignes pointillées). c) Canaux de $100\mu\text{m}$. Tension des courbes théoriques : $161V_{rms}$ et $166V_{rms}$ (lignes pointillées).

gueur en fonction du temps t est bien prédit par le modèle. La figure 2.21 présente l'ensemble des résultats obtenus pour les trois largeurs de canal. Sur chaque faisceau de courbes, deux tracés issus de notre modèle illustrent les dynamiques proches de la tension seuil et pour une tension supérieure.

Conclusion

On a ainsi pu prédire avec précision les tensions seuils nécessaires pour créer un doigt de liquide dans un canal de dimensions variables. Grâce aux différentes dynamiques observées, on peut conclure que le temps nécessaire pour charger un canal sur une longueur de plusieurs millimètres est de l'ordre de quelques secondes, ce qui est extrêmement intéressant et en adéquation avec le système Bioplume. Les tensions nécessaires pour le chargement des canaux sont de l'ordre de $100V_{rms}$. Néanmoins, au vue de la géométrie et de la fabrication des leviers, l'isolation ne pourra pas être aussi épaisse, les tensions électriques devraient donc être naturellement plus faibles sur les plumes. De plus, même si la différence de potentiel est élevée, la consommation de puissance reste très faible, car le courant circulant à travers les couches isolantes est quasiment nul.

2.2.4 Applications aux plumes

Après cette étude théorique de la propagation de fluide dans des canaux gravés, il s'agit de vérifier nos prédictions dans des canaux plus petits (de section $4\mu m * 5\mu m$ déjà fabriqués sur les plumes) dont le principe est illustré sur la figure 2.22.

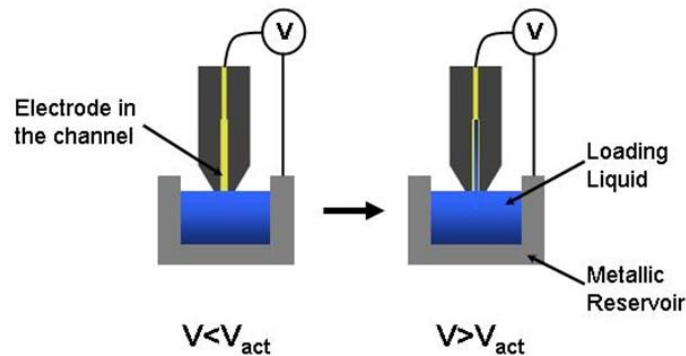


FIG. 2.22 – Schéma de principe du chargement de plumes par électromouillage [170]. A gauche : pour une tension électrique sous la tension seuil, il n'y a pas de montée du liquide. A droite : dès que la différence de potentiel dépasse V_{lim} , le liquide monte dans le canal.

En trempant les plumes dans le liquide et en appliquant une tension électrique entre celui-ci et l'électrode dorée dans le canal, le fluide va monter sur la plume et préférentiellement dans le canal amenant ainsi à un chargement plus simple et plus contrôlé.

Premières expériences

Le chargement de DMSO, moins sujet à l'électrolyse, a permis de valider le concept et de réaliser plus de 50 dépôts sans rechargement. La figure 2.23 illustre le chargement de deux plumes dans un canal et un réservoir recouvert d'or en appliquant une tension de 4V [170]. La faible valeur de la tension s'explique par l'absence de couche isolante.

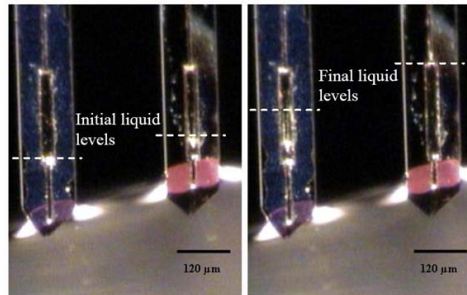


FIG. 2.23 – Première expérience de chargement de plumes (avec réservoir) avec un mélange eau/DMSO [170]. Les plumes ne sont pas fonctionnalisées ni isolées, et donc une tension électrique de 4V suffit pour tirer le fluide dans le canal et le réservoir.

Isolation

Le principal problème qui est apparu après plusieurs tests est l'isolation de l'électrode et des matériaux du levier. Sans fonctionnalisation particulière, les plumes sont naturellement très hydrophiles et le liquide a tendance à mouiller l'ensemble des surfaces rapidement. Un chargement par électromouillage serait donc anecdotique car il ne servirait en rien à contrôler le volume chargé. De plus, l'aspect géométrique des leviers favorise les effets de pointe créant ainsi de forts champs électriques rendant les chargements incertains et très souvent perturbés par de l'électrochimie (bulles).

Il convient donc, si l'on veut exercer un total contrôle sur le liquide chargé mais également empêcher les fuites de charges dans les liquides pouvant détériorer les échantillons solides et/ou liquides, d'isoler les plumes et de les rendre hydrophobes sur les deux faces. Nous avons donc choisi de déposer du Parylène en phase vapeur permettant, à la fois, d'isoler, de rendre hydrophobe et de recouvrir le levier de façon conforme. Le résultat est montré sur la figure 2.24.

On a donc obtenu un enrobage conforme de la plume permettant de protéger le levier et de le rendre hydrophobe. L'épaisseur obtenue était comprise entre 100nm et 1μm. Le canal faisant 4μm de large au minimum, seuls ceux dont les enrobages étaient les plus fins ont pu être utilisés pour les expériences.

Quelques résultats

Les tests sur les plumes ont été difficiles. En effet, même si le Parylène semble le meilleur candidat pour isoler de façon conforme les plumes, le contrôle de l'épaisseur et de la conformité étaient très difficiles à réaliser. Ainsi une légère imperfection ou sous-épaisseur locale suffisait à faire

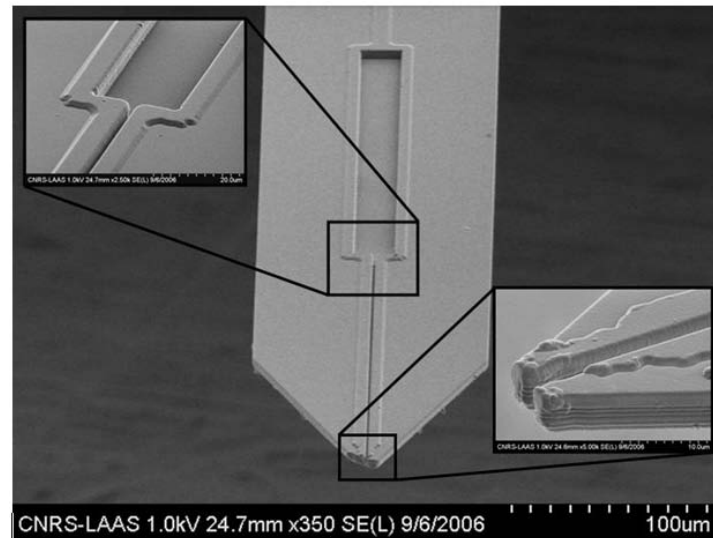


FIG. 2.24 – Photo MEB d'une plume (avec réservoir) recouverte d'une couche de parylène en phase vapeur (épaisseur de l'ordre de 100nm).

céder l'isolant et menait donc à de très fortes réactions électrochimiques sous une tension de plusieurs centaines de Volts. La figure 2.25 illustre le résultat avant et après l'apparition d'un défaut dans le parylène.

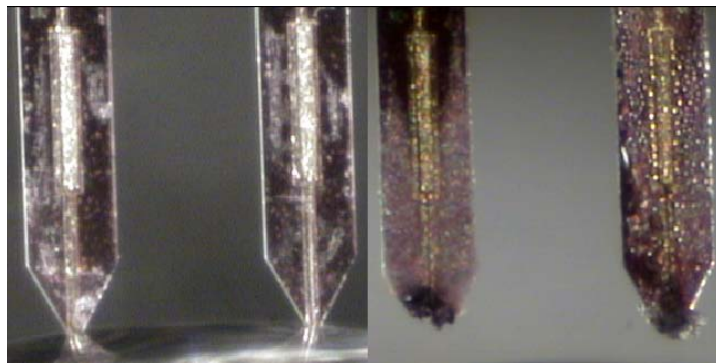


FIG. 2.25 – Expériences d'électromouillage sur plumes isolées par du parylène. Gauche : Avant l'application de la tension électrique. Droite : Quelques secondes après avoir appliquée 150V_{pp}.

La figure 2.26 illustre en trois étapes le chargement effectif d'une plume avec réservoir (électrode d'or). La première image présente la plume au repos, la pointe trempant dans le liquide. On augmente ensuite progressivement la tension, la goutte s'étale alors sur toute la plume (image centrale), avant de remplir spécifiquement le canal et le réservoir à une tension de 250V_{pp} (image de droite) en moins de 2s. L'observation est rendue extrêmement difficile, notamment à cause des reflets créés par la caméra sur les électrodes métalliques et le liquide et de la petite taille des écoulements.

Conclusion

On a ainsi réussi à charger les leviers avec un liquide comportant un canal de 4μm * 5μm avec ou sans réservoir à l'aide de l'électromouillage.

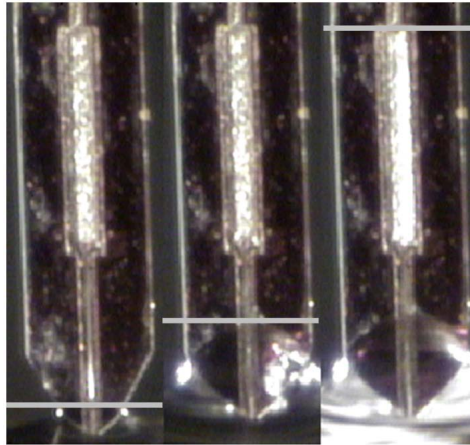


FIG. 2.26 – Photos optiques du chargement par électromouillage d'une plume recouverte d'une couche de Parylène à $250V_{pp}$. Gauche : Goutte et plume au repos. Milieu : Une tension est appliquée mais pas suffisante pour générer le chargement du canal, on observe donc un étalement sur tout le levier. Droite : Chargement spécifique du canal et du réservoir.

L'isolation par le parylène s'est révélée une bonne solution pour éviter l'accrochage de gouttes ailleurs qu'aux endroits souhaités. Néanmoins, les hauts facteurs de forme et la nécessité d'utiliser de fortes tensions électriques rendent difficile la reproductibilité des expériences. Les faibles dimensions du système et les conditions d'éclairage ont créé des conditions rendant l'imagerie imprécise et donc insuffisante pour pouvoir en extraire des données dynamique sur le chargement des canaux.

Pourtant les temps de chargement observés (quelques secondes) pour les distances parcourues (plusieurs centaines de μm) sont très cohérents avec la théorie présentée précédemment développée pour les microcanaux.

2.3 CONTRÔLE DE LA TAILLE D'UN DÉPÔT

L'électromouillage nous a permis de charger le canal, mais il peut également être utilisé pour améliorer la modularité des dépôts. En mettant cette fois-ci une différence de potentiel entre la plume non isolée, et donc le liquide, et le substrat sur lequel on veut déposer, on peut modifier l'angle de contact de la goutte déposée. Le principe de cette expérience est exposé sur la figure 2.27.

Considérations théoriques :

La géométrie complexe des plumes, et leur absence de symétrie rend très difficile la prédiction de la taille de la goutte lors du simple contact de la pointe avec une surface donnée pour un liquide précis. De plus la fabrication rend chaque plume unique, et le moindre défaut peut servir de ligne d'accroche à la goutte de liquide quand le levier rentre en contact avec la surface. Ainsi, la suite sera uniquement dédiée à des considérations expérimentales et aux différents résultats obtenus.

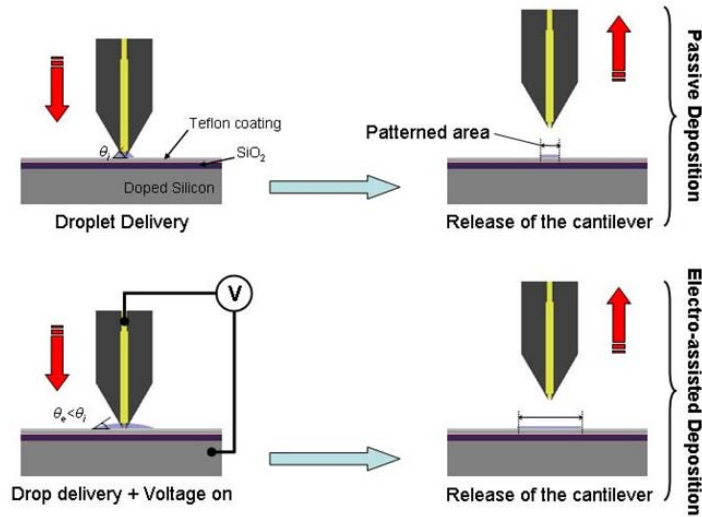


FIG. 2.27 – Principe de dépôt en utilisant l'électromouillage pour contrôler la taille du dépôt [142]. La mise sous tension électrique du substrat sous la plume par rapport au liquide (ligne inférieure) permet d'agrandir la surface du dépôt par rapport au fonctionnement classique (ligne supérieure).

2.3.1 Banc expérimental

Les tests ont été réalisés avec deux liquides différents. Le premier est un mélange d'eau et de DMSO (50% en volume), le deuxième un mélange d'eau et de glycerol (50% en volume également). On a rajouté à ces mélanges de la fluoréscéine (10mM) afin de faciliter les mesures et les observations des surfaces ainsi fonctionnalisées. Le signal appliqué entre le substrat et la plume est de tension variable, mais de fréquence fixée à 1kHz.

Pour observer le phénomène sur de larges échelles, et montrer la possibilité de déposer sur des surfaces hydrophobes, nous avons fabriqué notre substrat de dépôt. Premièrement, on fait croître une couche d'oxyde de silicium de 1 μ m d'épaisseur sur un wafer de silicium fortement dopé au phosphore. Cet oxyde est ensuite localement gravé et une couche d'AlSi est alors déposée, structurée puis recuite pour permettre un contact ohmique avec le substrat conducteur. Finalement, une couche de fluoropolymère (PFC1302A-FC de chez Cytonix) de 1 μ m est déposée par spin-coating et recuite. L'angle de contact obtenu est de 105° avec de l'eau.

2.3.2 Dépendance temporelle

Une des premières expériences portaient sur la vérification de la non dépendance en temps telle que démontrée avec de l'eau/glycerol sur du SiO₂ (figure 2.8), mais également de montrer la nécessité d'un autre moyen plus efficace et modulable pour faire varier la surface des dépôts. Pour vérifier ceci, deux expériences ont été réalisées dont les résultats sont exposés sur les figures 2.28 (eau/DMSO) et 2.29 (eau/glycerol). On constate que, quelle que soit la durée du dépôt (supérieure à 1s), la surface ne varie pas d'un dépôt à l'autre. Le temps de contact ne permet donc pas de moduler la surface. De plus, on constate que sur une surface hydro-

phobe, les dépôts sont très faibles, voire quasi inexistant dans le cas du mélange glycerol/eau. L'électromouillage devrait alors permettre de fonctionnaliser des surfaces trop hydrophobes pour des méthodes de dépôts classiques (contact ou non).

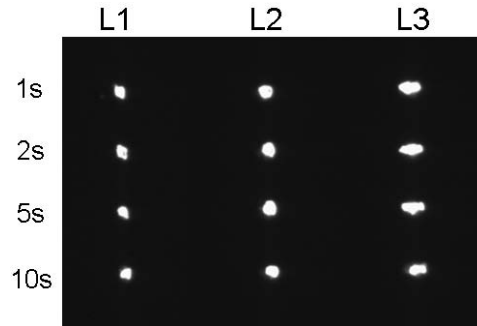


FIG. 2.28 – Dépôt du mélange eau/DMSO pendant 1s, 2s, 5s et 10s pour 3 leviers différents (L1, L2 et L3). Les spots font environ $5\mu\text{m}$ de diamètre.

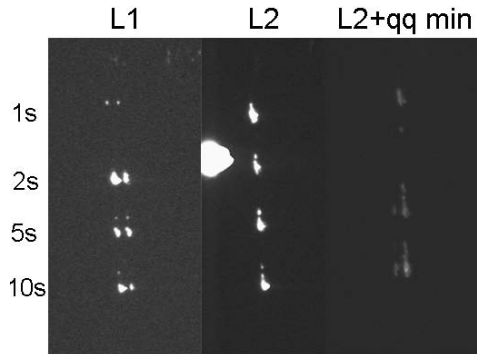


FIG. 2.29 – Dépôt du mélange eau/glycerol pendant 1s, 2s, 5s et 10s pour 2 leviers différents (L1 et L2). La colonne de droite représente les dépôts de L2 quelques minutes après la première observation. Les deux points correspondent aux extrémités de la pointe rentrées en contact avec la couche hydrophobe.

2.3.3 Temps de diffusion

La première méthode de dépôt réalisée est de fixer la tension sur le substrat avant de déposer le liquide à l'aide du levier. On peut ainsi faire varier le temps de contact de la plume avec la couche hydrophobe. Au vu de la première partie de ce chapitre et des dimensions de notre système, on peut penser que les temps caractéristiques sont de l'ordre de la seconde. Ceci devrait permettre notamment de quantifier le temps nécessaire à la goutte pour se répandre sur la surface. La figure 2.30 illustre la dépendance temporelle de la surface du dépôt pour le mélange eau/glycerol.

Ainsi la surface n'augmente plus pour des contacts d'une durée supérieure à 500ms . On peut donc fixer notre durée de dépôt à 1s et ainsi se focaliser sur les phénomènes et résultats uniquement causés par l'électromouillage et non par la diffusion de la goutte vers son état d'équilibre.

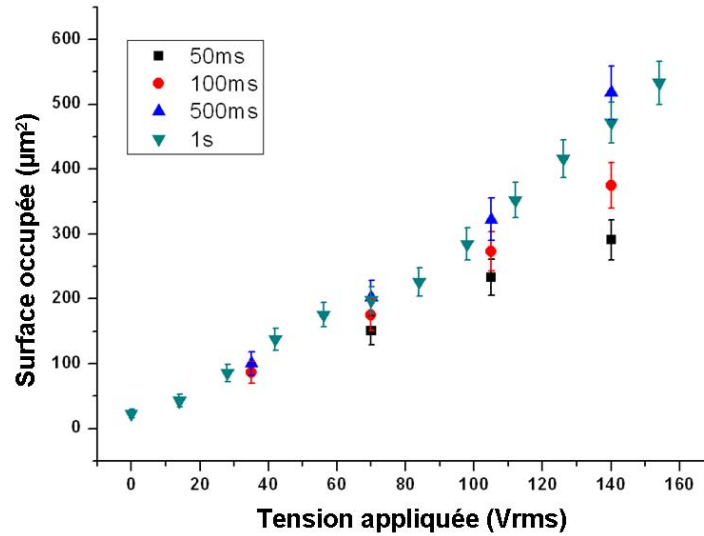


FIG. 2.30 – Surface structurée en fonction du temps de contact entre la plume et le substrat. Au delà de 500ms, il n'y a plus de différences dans l'étalement du liquide à la surface.

2.3.4 Augmentation de la surface et du volume déposés

En appliquant la tension directement avant d'entrer en contact avec la surface, la goutte s'étale et reste étalée tant que la pointe demeure en contact avec le liquide déposé et le substrat. Quand on retire la plume, la goutte déposée se rétracte et prend une forme déterminée par son angle de recul θ_R . On peut ainsi déterminer le volume grâce à une photo optique ou en fluorescence juste après le dépôt, qui permet de mesurer le rayon de la goutte résiduelle. On introduit alors ce rayon r_{obs} dans la formule du volume d'une goutte :

$$Vol(r_{obs}, \theta_R) = \pi r_{obs}^3 \left(\frac{2}{3} - \frac{\cos(\theta_R)}{4} + \frac{\cos(3\theta_R)}{12} \right) \quad (2.25)$$

où l'angle à prendre en compte est donc l'angle de recul θ_R . Néanmoins, à cause des propriétés volatiles du DMSO, l'observation de gouttes juste après les dépôts s'est révélée réellement difficile et n'a pas donné de résultats satisfaisants. Les résultats pour le mélange eau/glycerol sont illustrés sur la figure 2.36.

La mesure de la surface occupée par la goutte se fait après séchage. Lors de l'évaporation, les particules en suspension (notamment la fluorescéine) migrent vers les bords de la goutte et donc vers la ligne triple [171], laissant ainsi un anneau fluorescent délimitant la bordure extérieure. On peut ainsi estimer la surface maximale atteinte par le liquide lorsqu'il était étalé sur le substrat. La figure 2.31 présente les résultats pour le mélange eau/glycerol juste après le dépôt, puis après évaporation, tandis que la figure 2.32 donne les résultats obtenus simplement après séchage complet. On ne donne pas les résultats obtenus pour de faibles tensions sur le mélange glycerol/eau, car ils sont identiques à ceux sans différences de potentiel, et sont vraisemblablement des traces laissées par les plumes dans la couche hydrophobe.

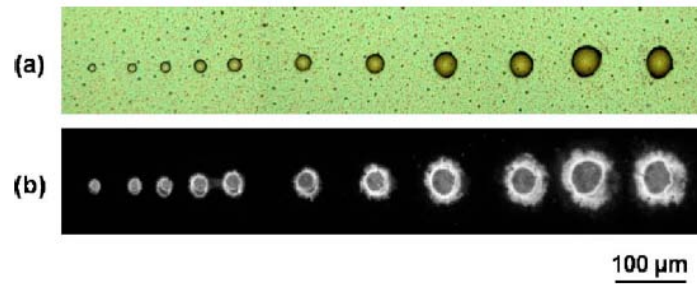


FIG. 2.31 – Photos optiques et en fluorescence de gouttes d'eau/glycerol déposées pour différentes tensions électriques allant de 70V à 210V (pas de 14V). a) Photos optiques juste après le dépôt. b) Photos en fluorescence après évaporation.

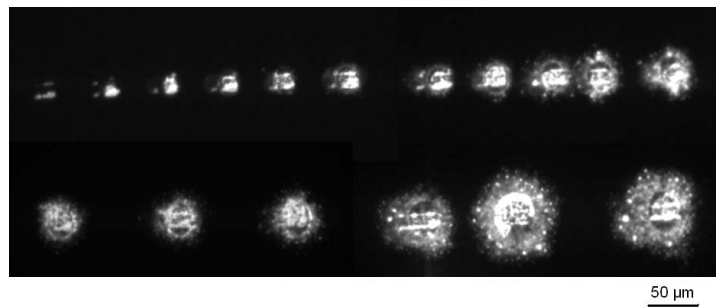


FIG. 2.32 – Photos en fluorescence des dépôts eau/DMSO pour des tensions électriques croissantes après évaporation de la goutte. Haut : 0V à 140V (pas de 14V). Bas : 140V à 210V (pas de 14V).

L'analyse des images nous permet premièrement de déduire l'évolution de la surface inscrite sur le substrat en fonction de la tension électrique appliquée. Les résultats sont montrés sur la figure 2.33. On observe ainsi une montée régulière de la surface en fonction de tension, comme on pouvait l'espérer avec la diminution de l'angle de contact en fonction de la différence de potentiel électrique appliquée. Le DMSO étant très volatile, il se crée facilement une aura fluorescente autour de la goutte déposée rendant ainsi plus incertaine l'évaluation de la surface maximale. De plus, on peut observer une diminution de la surface inscrite entre 196V et 210V pour le mélange eau/glycerol. Ceci peut s'expliquer par l'apparition de gouttes satellites, réduisant la surface effectivement produite. Elles sont difficilement visibles sur la photo optique 2.31 a), mais sont très clairement présentes sur la série de photos 2.34. C'est un phénomène connu, typique d'une situation de saturation de l'angle de contact (voir figure 1.22).

2.3.5 Surfaces variables mais volume constant

En appliquant la tension entre le liquide et le levier après le contact, puis en remettant la différence de potentiel à zéro avant de relever les plumes, on veut faire remonter le liquide sur la plume tout en ayant occupé une grande surface sur le substrat. Les images en fluorescence, obtenues pour les deux mélanges, sont présentées sur les figures 2.34 et 2.35. On distingue clairement la limite extérieure de la goutte au maximum de sa surface

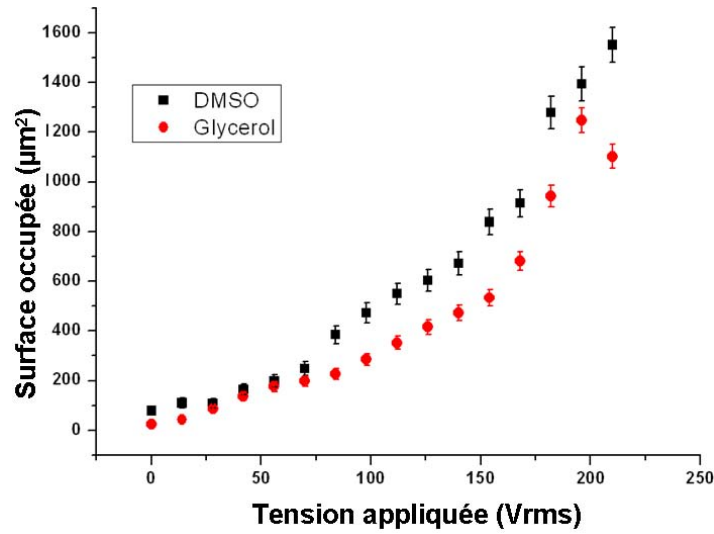


FIG. 2.33 – Surface occupée par le liquide sur le substrat pour les deux différents mélanges pour des tensions de 0V à 210V.

ainsi que le résidu à l'intérieur de cette couronne similaire au volume d'un dépôt sans application de tension électrique.

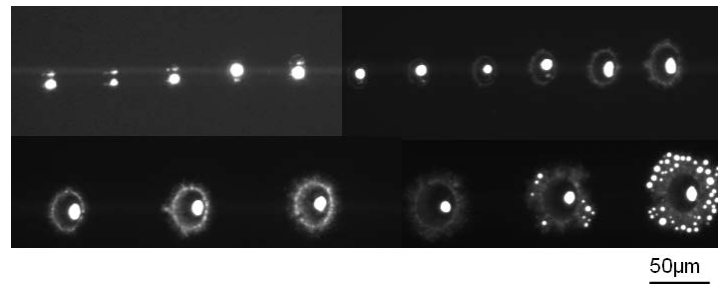


FIG. 2.34 – Dépôts obtenus par mise sous tension uniquement quand la plume est en contact avec le substrat pour le mélange eau/glycerol. Haut : Tensions de 0V à 140V. Bas : 140V à 210V (pas = 14V).

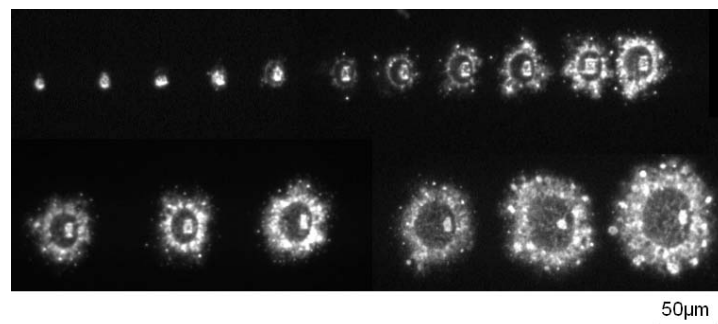


FIG. 2.35 – Dépôts obtenus par mise sous tension uniquement quand la plume est en contact avec le substrat pour le mélange eau/DMSO. Haut : Tensions de 0V à 140V. Bas : 140V à 210V (pas = 14V).

On peut également calculer le volume déposé lors de cette expérience avec le mélange eau/glycerol en utilisant l'équation 2.25. On obtient alors

le graphique 2.36. Alors que pour la première méthode, le volume et la surface varient fortement en fonction de la tension, en utilisant cette deuxième méthode, on arrive à maintenir la surface fonctionnalisée tout en gardant constant le volume déposé sur le substrat.

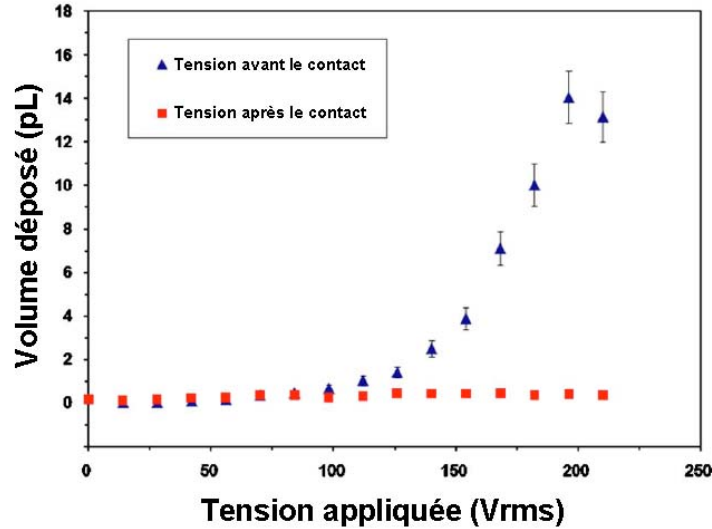


FIG. 2.36 – Volumes déposés selon les deux méthodes décrites ci-dessus pour le mélange eau/glycerol. Alors que pour la première méthode le volume déposé est corrélé à la surface structurée, on obtient avec la seconde méthode une surface égale mais avec un volume utilisé qui reste constant quelque soit la tension appliquée.

2.3.6 Discussion

Les tensions appliquées variant de 0V à 210V ont permis de créer des gouttes de 20fL à 14pL avec des diamètres de 5 μ m à 40 μ m pour le mélange eau/glycerol. Une décorrélation du volume utilisé et de la surface inscrite a même été démontrée quand le liquide est mis sous tension après le contact de la plume avec le substrat et remis à la masse avant leur séparation. On a ainsi démontré la possibilité de faire fortement varier la surface de dépôt sur un substrat fortement hydrophobe avec deux liquides différents.

La surface occupée sur le substrat par le liquide montre des défauts sur la périphérie, notamment avec le liquide le plus volatile, ou lorsque l'on dépasse la saturation de l'angle de contact. Néanmoins, l'utilisation de ce principe couplé au robot de dépôt Bioplume permet une plus grande versatilité des dépôts à la fois pour la surface considérée et pour les surfaces que l'on veut fonctionnaliser sur le substrat.

CONCLUSION

Ce chapitre a démontré l'implémentation et l'utilisation de l'électromouillage au sein d'un système de dépôt liquide par contact : Bioplume.

Premièrement, l'application d'une tension électrique entre un fluide et le levier devait permettre de faciliter et de rendre reproductible le chargement de la plume. Les temps et les longueurs de chargement, ainsi que

les tensions électriques nécessaires ont été préalablement étudiées théoriquement puis vérifiées expérimentalement grâce à des structures de tests dédiées. Les expériences ont montré une excellente adéquation avec le modèle et la propagation de doigts de liquide a été réalisée sur plus de 3mm en moins de 2s . L'étude s'est ensuite poursuivie sur les leviers eux-mêmes. Ceux-ci ont été passivés avec du Parylène déposé en phase gazeuse afin de créer une couche isolante et hydrophobe conforme. On a ensuite pu observer la montée de liquide dans les canaux et les réservoirs de plumes et réaliser des dépôts. Les petites dimensions des leviers et leur haut facteur de forme a rendu difficiles l'observation et la quantification du phénomène. Néanmoins les temps et longueurs de chargement observés étaient en accord avec le modèle théorique précédemment établi. Les tensions nécessaires étaient quant à elles supérieures à celles prédites.

Deuxièmement, en appliquant cette fois-ci, une différence de potentiel entre le substrat et le liquide, on a montré la possibilité de déposer de grandes surfaces en une seule fois sur des substrats hydrophobes. L'étude s'est focalisée sur deux mélanges liquides (eau/glycerol et eau/DMSO). La surface inscrite sur la couche hydrophobe peut ainsi varier de $100\mu\text{m}^2$ à $1500\mu\text{m}^2$. En appliquant différemment le potentiel, c'est-à-dire uniquement une fois que la plume est en contact avec le substrat, et en connectant à nouveau l'ensemble à la masse avant de retirer le levier, on a réussi à fonctionnaliser les mêmes surfaces que précédemment tout en récupérant le surplus de liquide à la surface. Ce principe peut être d'une très grande utilité lorsqu'on dispose de réactifs très coûteux ou disponibles en très faibles quantités.

Ce chapitre démontre l'utilisation de l'électromouillage en tant qu'actionnement électrique de fluide pour déplacer des petits volumes et modifier certaines de leurs caractéristiques. Cette gestion des volumes finis est d'une grande utilité pour les microTaS. Néanmoins, il est également nécessaire de pouvoir agir à l'intérieur d'une goutte ou sur un flux de liquide beaucoup plus important. Le chapitre suivant propose de réaliser ces actionnements à l'aide de flux électroosmotiques.

LE chapitre 2 a permis d'aborder l'actionnement électrique de fluides pour manipuler les volumes finis. On a ainsi pu observer le déplacement de liquides, mais aussi modifier leurs comportements grâce aux propriétés du substrat sur lequel ils sont déposés. Ce chapitre 3 est dédié aux mouvements internes du fluide. On y étudie l'utilisation et l'intégration de l'électroosmose sur des biocapteurs développés au LAAS-CNRS afin de concentrer les particules en suspension sur ces microsystèmes. Il s'agit de membranes piézoélectriques de tailles micrométriques qui sont destinées non seulement à la détection de type diagnostic mais aussi alerte.

3.1 INTRODUCTION

3.1.1 Problématique des biocapteurs

Principe de fonctionnement

Le chapitre 1 a permis un rapide passage en revue des différentes méthodes de détection qui existent à l'heure actuelle. Nous allons maintenant nous intéresser aux capteurs basés sur la transduction mécanique et plus particulièrement la détection d'une variation de masse ajoutée la surface, à l'instar des membranes fabriquées au sein du LAAS-CNRS. La figure 3.1 illustre le fonctionnement classique de ce type de capteurs. L'accroche de particules à la surface de l'élément vibrant augmente la masse totale de l'objet, entraînant ainsi une baisse de la fréquence de résonance. C'est un fonctionnement analogue au système masse-ressort dont la fréquence de résonance vaut $f_{res} = 1/2\pi \sqrt{(k/m)}$.

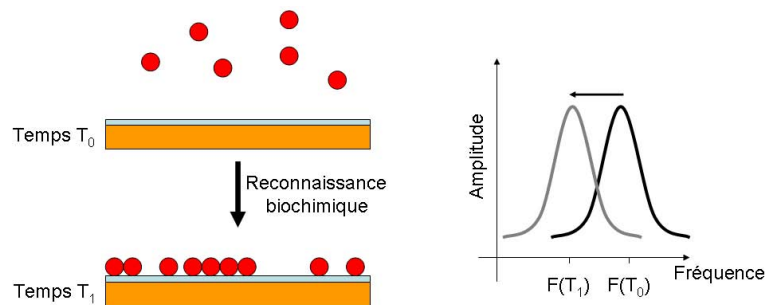


FIG. 3.1 – Illustration du mode de fonctionnement d'un transducteur mécanique. La reconnaissance biochimique des particules en solution augmente la masse totale de la surface vibrante et ainsi décale la fréquence de résonance vers des valeurs plus faibles.

L'utilisation d'une couche fonctionnalisée spécifique aux particules biologiques que l'on souhaite détecter permet de minimiser les fausses détections et d'obtenir une meilleure réponse.

Détection d'alerte et diffusion

La détection dite d'alerte vise à prévenir le plus rapidement possible de la présence d'une entité biologique dans un échantillon fluide ou gazeux. Cela est notamment nécessaire pour minimiser les dommages causés par des attaques chimiques ou biochimiques et qui peuvent viser des lieux publics. Ces particules peuvent également être létales à de très faibles doses et requièrent donc l'utilisation de capteurs avec une sensibilité extrême. La miniaturisation récente de ceux-ci a permis de réduire fortement les seuils de détection vers la femtomole [172] mais pose le problème du temps de détection.

En effet, le mécanisme de déplacement des particules dans le liquide vers la partie sensible repose bien souvent sur la diffusion. La diminution des dimensions devient alors extrêmement problématique si l'on a pas d'autres moyens pour amener les particules au contact du capteur [87]. La figure 3.2 illustre parfaitement les problèmes que l'on peut alors rencontrer. Dans le cas d'un capteur hémisphérique de 100nm de diamètre

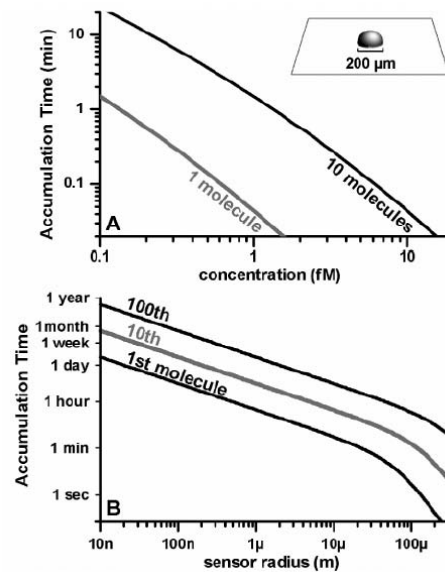


FIG. 3.2 – Problématique de la diffusion dans les capteurs de faibles dimensions dédiés à la détection de très faibles concentrations [87]. A) Temps nécessaire pour accumuler 1 ou 10 molécules sur un capteur hémisphérique de 200 μm de diamètre en fonction de la concentration ($D = 150 \mu\text{m}^2/\text{s}$). B) Temps nécessaire pour accumuler 1, 10 ou 100 molécules pour une concentration de 1 fM pour un capteur dont la taille varie entre 10 nm et 100 μm.

et pour une concentration de 1 fM, il faut statistiquement attendre plusieurs heures pour récolter la première particule. L'utilisation d'autres techniques, telles que discutées au chapitre 1, devient alors primordiale pour pouvoir obtenir à la fois un résultat certain dans des conditions difficiles et dans des temps suffisamment faibles.

(Pré-)Concentration de particules

Il existe différentes stratégies pour accélérer artificiellement le temps de détection des capteurs. Premièrement, on peut augmenter la concentration des particules souhaitées en amont du capteur, et ainsi amener dans la chambre fluidique un mélange d'une concentration artificiellement élevée puis laisser faire la diffusion. Cette méthode aura néanmoins un réel impact si il y a une arrivée continue des particules à détecter dans un temps court. En effet, en cas de très faible présence, la pré-concentration n'aura aucun impact significatif sur la détection.

On peut également agir au niveau du capteur et contourner la diffusion par d'autres phénomènes. L'objectif n'est ainsi plus de faire le tri ou d'augmenter la concentration mais plutôt d'accélérer le passage du fluide et de toutes les particules en solution à proximité du capteur et de sa couche sensible. Ceci peut notamment être réalisé grâce à des flux liquides permettant de brasser le fluide au dessus du capteur et ainsi d'augmenter les chances de capture de la particule par le capteur. Ainsi, avec un nombre d'objets en solution identiques, on espère obtenir un résultat plus rapide et de façon plus significative.

3.1.2 Membranes piézoélectriques

Membranes piézoélectrique : Petites dimensions

Les travaux sur résonateurs mécaniques ont été initiés au LAAS-CNRS par Christian Bergaud et son équipe [173]. Pour faire suite à la fabrication de leviers, des travaux ont ensuite été entrepris sur une géométrie cylindrique de type membrane, notamment à cause d'une fabrication plus aisée, d'une meilleure utilisation et d'une plus grande surface active en vue de la détection d'espèces biologiques [174]. Ce concept a été ensuite développé et la troisième génération de capteurs a donné lieu aux travaux décrits dans la thèse de C. Ayela [85]. La figure 3.3 propose un schéma simplifié et explicite la géométrie et le fonctionnement de ces membranes.

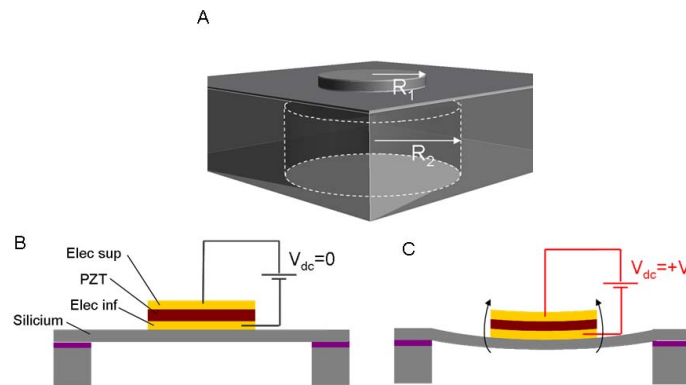


FIG. 3.3 – Schéma des membranes piézoélectrique et mode de fonctionnement. [85]. A) Vue en 3D d'une membranes, R1 est le rayon de la pastille de PZT, R2 le rayon de la gravure face arrière pour libérer la membrane. B) Vue en coupe d'une membrane et des éléments générateurs de mouvements. C) La différence de potentiel aux bornes de la couche piézoélectriques provoque une déflexion statique du capteur.

Les membranes sont de faibles dimensions ($200\mu\text{m}$ de diamètre au maximum). Suite à l'utilisation d'une électronique dédiée pour compenser les effets capacitifs parasites, le microsystème a permis d'atteindre une sensibilité de $15\text{pg}/(\text{mm}^2\text{Hz})$ [175], soit un facteur 10 supérieur à celui annoncé par Qsense, les fabricants de la QCM (voir chapitre 1).

Celles-ci ont notamment permis de détecter des réactions antigènes/anticorps [176], mais également, à l'aide d'une couche de polymères à empreinte moléculaire, de détecter la présence d'herbicide dans une solution modèle [177]. Ainsi ce microsystème a d'ores et déjà montré ses aptitudes de détection avec une grande sensibilité. Néanmoins, la diffusion ne permet pas d'obtenir des temps de réponses suffisamment courts pour une détection d'alerte.

Membranes piézoélectriques : grandes dimensions

Suite au développement de cette problématique, un nouveau projet, financé par la DGA (n° 06.34.025), vise la fabrication de nouvelles membranes de plus grandes dimensions ($\approx 800\mu\text{m}$ de diamètre). A première vue, cela peut sembler contradictoire avec une amélioration de la sensibilité S. En effet, on a :

$$S \propto f_{res} / M_{eff} \quad (3.1)$$

où M_{eff} est la masse effective du capteur.

Ainsi en augmentant les dimensions de l'élément vibrant, on augmente la masse effective, et on diminue, à première vue, la sensibilité. Toutefois, les grandes dimensions permettent d'obtenir un meilleur rapport *Signal/Bruit*. On peut ainsi utiliser le capteur à des modes plus élevés que le premier, augmentant ainsi la fréquence de résonance f_{res} et compensant ainsi le gain de masse. De plus, la taille proche du millimètre facilite grandement la fabrication en salle blanche, et mène donc à une plus grande stabilité et reproductibilité des capteurs. Finalement, la surface active (≈ 16 fois plus importantes que pour les membranes précédentes) nous permet d'espérer un bon temps de réponse. Les modèles et calculs théoriques ont abouti à une masse minimale détectable de $4pg$ et une sensibilité de $43pg/(mm^2Hz)$.

3.1.3 L'électroosmose

L'électroosmose, telle que présentée dans le chapitre 1 de cette thèse, permet de brasser le fluide à proximité d'électrodes et ainsi de faire passer et/ou déposer les particules en solution auprès de la couche sensible. Comme cela a été démontré par plusieurs équipes, il est possible de concentrer sur une surface circulaire ou rectangulaire et de manipuler des bioparticules en solution [55, 66, 178, 179]. Ce phénomène apparaît comme un des meilleurs candidats pour les capteurs déjà créés. En effet, les champs électriques de faibles intensités et fréquences permettent d'interférer le moins possible avec la détection piézoélectrique et de ne pas dégrader ni le fluide ni les particules biologiques. Par ailleurs, il ne nécessite que le rajout d'une couche métallique à la surface des capteurs qui peut entraîner une rigidification de la partie vibrante.

Il agit, de plus, sur les mouvements fluides et non sur les particules et s'adapte ainsi aux multiples détections que l'on veut réaliser et à la diversité des solutions utilisées en biologie ; indépendamment de la charge, de la taille et de la nature de l'objet. Son principal défaut, à première vue, est sa grande dépendance à la conductivité du liquide. En effet, l'électroosmose est de meilleure qualité et couvre un plus large spectre à faibles conductivité ($\sigma \approx 1mS/m$). Malencontreusement, la plupart des particules d'intérêt biologique nécessitent des tampons fortement salins pour conserver leurs spécificités et conformations ayant ainsi des conductivités de $100mS/m$ ou plus. Ce problème sera adressé dans la suite de ce chapitre.

On souhaite donc utiliser ce phénomène sur les membranes afin de diminuer le temps de réponse et d'augmenter artificiellement leur amplitude. On va ainsi développer dans un premier temps un modèle dédié afin de prédire les vitesses obtenues, mais également les mouvements des particules au dessus du capteur. Ensuite, on présentera les expériences réalisées sur des puces de tests spécialement développées afin de vérifier le modèle et d'optimiser les résultats de concentration à la surface en fonction du fluide utilisé.

3.2 MODÈLE

L'intégration d'un système de déplacements fluides basé sur l'électroosmose sur des capteurs vibrants déjà existants est complexe. Afin de limiter les risques et de bien comprendre les différents phénomènes en jeu, nous avons écrit, développé et utilisé un modèle théorique. Celui-ci nous permettra de caractériser les performances des concentrateurs désignés suivant leurs différentes géométries imposées par les membranes vibrantes auxquelles ils sont destinés.

3.2.1 Présentation du problème

Que faire, pour quoi ?

Le but final est donc de prévoir à la fois les mouvements fluides et des particules en suspension au-dessus de nos capteurs. Ces mouvements sont principalement causés par l'électroosmose dans nos conditions de fonctionnement. La vitesse de glissement u de la double couche électrique à la surface des électrodes est donnée par l'équation d'Helmholtz-Schmoluchovski (HS) [28] :

$$u \propto \frac{\partial}{\partial r} |\phi - V|^2 \quad (3.2)$$

où ϕ est le potentiel à l'interface de la double couche électrique et du reste du liquide, V le potentiel appliquée à l'électrode et r la dimension le long des électrodes.

Ainsi, le calcul du potentiel électrique dans tout le fluide est nécessaire pour pouvoir obtenir un modèle complet. La suite de ce chapitre va se dérouler de la manière suivante. Après avoir présenté la géométrie et les différentes hypothèses physiques régissant nos calculs, on présentera le modèle électrique. Celui-ci aboutissant sur le calcul du potentiel ϕ dans tout l'espace nous permettra de calculer la vitesse de glissement à la surface par l'équation d'HS et donc de calculer les mouvements fluides dans tout l'espace. Ensuite, en utilisant ces deux résultats, on pourra prédire les mouvements des particules dans le fluide.

Géométrie

Afin d'obtenir et d'observer des flux électroosmotiques au dessus des membranes, on se base sur le système d'électrodes présenté sur la figure 3.4. On utilise ainsi une électrode centrale circulaire de $200\mu m$ ou $525\mu m$ de diamètre entourée d'une contre-électrode de largeur et éloignement variables. Cet agencement est similaire à ceux présentés par Ho [66]. Les différentes dimensions sont adaptées au besoin des microsystemes. $200\mu m$ ou $100\mu m$ de diamètre dans le cas des membranes de faibles dimensions ou bien $800\mu m$ dans le second cas. Tandis que les deuxièmes sont en accord avec beaucoup d'observations déjà effectuées, les premières dimensions proposées sont 4 à 5 fois plus petites que celles déjà publiées. Pour obtenir des flux électroosmotiques, on applique une tension électrique alternative de pulsation ω ($V(t) = +V_0 \cos(\omega t)$) à une électrode et la tension opposée,

grâce à un montage inverseur, à l'autre électrode. Ainsi la différence de potentiel entre les deux métaux est $2V_0 \cos(\omega t)$.

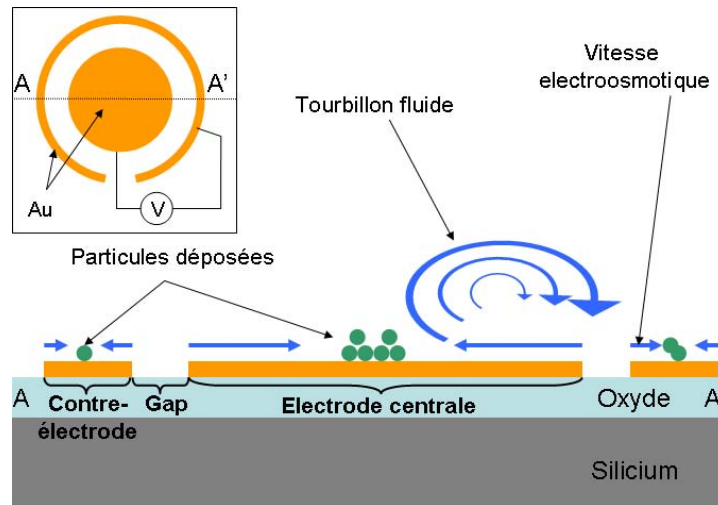


FIG. 3.4 – Schéma vue de haut (insert) et en coupe du concentrateur circulaire. Une tension sinusoïdale V est appliquée entre les deux électrodes, et permet de générer des vitesses électroosmotiques au dessus des surfaces métalliques. Ces mouvements fluides entraînent l'ensemble du liquide et créent des tourbillons qui propulsent les particules en suspension et les déposent au milieu des deux électrodes pour les conditions expérimentales adéquates.

La figure 3.5 permet de définir les axes géométriques des coordonnées cartésiennes (O, x, y, z) et circulaires (r, θ, w) ainsi que les principales dimensions du système étudié et modélisé dans la suite. La suite de l'étude sera faite uniquement dans le système de coordonnées cylindriques et dans le plan (rOy) , où (O_y) est l'axe vertical selon lequel agit la gravité et l'axe de symétrie de nos électrodes.

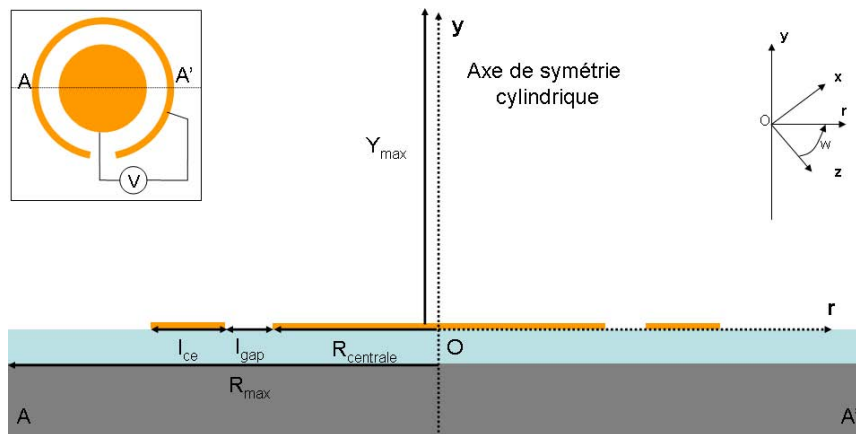


FIG. 3.5 – Définition des grandeurs géométriques de notre problème ainsi que des différents systèmes de coordonnées.

Les hypothèses physiques

Du point de vue géométrique, on considère le système parfaitement cylindrique autour de son axe de révolution. On néglige ainsi l'influence des

pistes métalliques permettant de fixer le potentiel sur les deux électrodes. De même, l'épaisseur des électrodes ($\approx 100nm$) est faible au regard des dimensions du système, et sera donc négligée. L'électroosmose concerne à la fois des problématiques électriques et fluides, on détaille ci-après les différentes hypothèses formulées dans la suite de ce chapitre.

Physique :

La fréquence du signal électrique appliqué ω étant toujours très faible devant la fréquence de Debye de notre liquide, la double couche peut être considérée en équilibre local ; $\omega_D = D\lambda_D^{-2} = \sigma/\epsilon_0 \approx 200MHz$ avec $D = \lambda_D^2\sigma\epsilon$ le coefficient de diffusion typique pour des ions en solution [180], λ_D la longueur de Debye de la couche, σ la conductivité du liquide et ϵ_0 la permittivité électrique du vide.

Le chapitre 2 nous a permis d'introduire la longueur capillaire, dimension caractéristique pour l'importance des forces gravitationnelles ($\kappa^{-1} \approx 2.7mm$ pour l'eau DI). Le concentrateur tel que présenté ici est de dimension submillimétrique, et on négligera donc l'influence de la gravitation dans le modèle complet, sauf pour la dynamique des particules.

De plus, le système étant symétrique autour de son axe de révolution, les calculs seront fait dans un plan de symétrie (AA') du concentrateur.

Electrique :

Le modèle électrique proposé dans cette thèse est similaire à celui proposé par Ramos [181]. On considère ainsi que :

1. L'électrolyte est électriquement neutre.
2. La double couche électrique est en équilibre local : En effet, la fréquence de notre signal restera bien inférieure à la fréquence de Debye.
3. L'épaisseur de cette couche est très faible par rapport aux dimensions du système.
4. Les réactions électrochimiques à la surface sont négligeables.

Fluide :

Le modèle fluide s'adapte aux conditions d'écoulement en microfluidique, ainsi :

1. Le nombre de Reynolds est faible, et les flux sont considérés comme laminaires.
2. Le système est en équilibre et indépendant du temps, car la fréquence du signal électrique est faible devant la fréquence de relaxation de l'électrolyte.
3. Les forces externes exercées sur le fluide sont négligées.
4. Les effets d'inertie sont considérés comme négligeables.

3.2.2 Modèle électrique

Il s'agit maintenant de calculer le champ électrique E dans le fluide au dessus-des électrodes.

Equation maîtresse

Le potentiel électrique $\phi(r, y)$ dans le fluide se calcule avec l'équation de Poisson :

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.3)$$

où ρ est la densité de charge et ϵ la permittivité électrique du fluide.

Le fluide, en dehors de la double couche électrique, est considéré comme neutre, on a donc :

$$\Delta\phi = 0 \quad (3.4)$$

L'équation 3.4 est finalement une équation de Laplace pour le potentiel électrique dans le fluide. Afin de pouvoir résoudre complètement cette équation différentielle, il faut imposer les conditions aux limites adéquates sur les différents bords de notre domaine. Deux types de conditions aux limites sont à envisager. Pour les bordures isolantes, on peut utiliser des conditions dites de Neumann :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi}{\partial y} &= 0 \text{ pour les parois horizontales et} \\ \frac{\partial\phi}{\partial r} &= 0 \text{ pour les parois verticales} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Il faut maintenant définir les conditions aux limites au dessus des électrodes. Ce problème est fortement relié à la modélisation de la double couche électrique.

Les différentes couches électriques

Afin d'obtenir le meilleur résultat possible pour le calcul numérique du champ électrique dans le liquide, on dispose de nombreuses modélisations de la double couche électrique. On passe ici en revue les principales descriptions actuelles de la double couche électrique.

Le modèle de Poisson-Boltzmann :

La détermination de la répartition des charges dans la couche diffuse a été réalisée parallèlement par Gouy [127] et Chapman [128] en utilisant les équations de Poisson, :

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.6)$$

et de Boltzmann, pour la répartition statistique des espèces :

$$c_i = c_i^0 e^{-z_i\phi/k_B T} \quad (3.7)$$

où c_i est la concentration de l'espèce i , c_i^0 sa concentration à l'équilibre pour un potentiel nul, z_i sa charge, k_B la constante de Boltzmann et T la température du milieu.

En notant que $\rho = \sum_i z_i c_i$, on obtient l'équation dite de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\phi = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i c_i^0 z_i e^{-z_i\phi/k_B T} \quad (3.8)$$

Cette équation ne possède pas de solution analytique simple, excepté pour les électrolytes symétriques binaires de type $z : z$ (et le cas $2z : z$) dans une seule dimension pour des concentrations d'espèces égales. La résolution de ce cas simple a notamment permis d'aboutir à une expression simple de la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2z^2 c_0}} \quad (3.9)$$

Cette longueur caractérise la hauteur de la couche diffuse où sont confinées les charges électriques et on peut calculer que $\lambda_D \approx 1 - 100 \text{ nm}$ pour des électrolytes aqueux. Cette épaisseur est très faible au vu des dimensions du système complet, et ainsi l'approximation de neutralité du fluide en dehors de la double couche semble recevable.

Modèle capacitif :

En première approximation, on peut estimer que la double couche électrique se comporte comme une capacité statique. Dans la limite de Debye-Hückel (une différence de potentiel à travers la couche petite vis-à-vis de $k_B T / e \approx 25 \text{ mV}$), on peut linéariser l'équation 3.7, et la charge totale q contenue dans cette couche [28, 181] s'exprime :

$$q = C_{DL}(\phi - V_{elec}) \quad (3.10)$$

où V_{elec} est le potentiel rms appliquée à l'électrode, et C_{DL} la capacité surfacique de la double couche électrique. Celle-ci peut s'exprimer sous la forme :

$$C_{DL} = \epsilon / \lambda_D \quad (3.11)$$

La pulsation de transition d'un circuit classique "RC" est $\omega_0 \approx 1/RC = \sigma / (C_{DL} L)$ avec L est une taille typique du système. Soit dans le cas simple décrit par l'équation 3.11, $\omega_0 \approx \sigma \lambda_D / (L \epsilon)$ qui est plusieurs ordres de grandeurs plus petite que la fréquence de Debye. L'observation de flux électroosmotiques se fait principalement autour de cette fréquence de transition ω_0 [182].

L'équation 3.10 peut être reliée à la condition aux limites juste au-dessus de la double couche électrique :

$$\sigma \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.12)$$

En utilisant l'amplitude complexe de q , on obtient alors :

$$\sigma \frac{\partial \phi}{\partial y} = i \omega q = i \omega C_{DL}(\phi - V_{elec}) \quad (3.13)$$

On obtient donc une condition aux limites pour notre potentiel pour les surfaces où se forme une double couche électrique. La capacité décrite par C_{DL} peut être facilement remplacée par des capacités en série modélisant les couches de Stern et Debye. Cette modélisation permet d'obtenir des résultats simplement et rapidement.

Néanmoins l'utilisation de ce modèle montre rapidement de grandes différences avec les expériences [125]. En effet, la double couche électrique

n'est pas purement capacitive, et même si ce modèle décrit correctement le comportement qualitatif (fréquence de transition, ordre de grandeur de vitesse du fluide), les résultats quantitatifs ne sont pas satisfaisants.

Impédance à constante de phase :

Ramos *et al* ont proposé d'utiliser une impédance mesurée directement sur leur puce avec le liquide approprié, et de décrire le comportement de la double couche électrique grâce à ces mesures [181]. La mesure de l'impédance entre deux électrodes par un impédancemètre donne une mesure à la fois des doubles couches mais aussi du fluide entre les deux parties métalliques. A très haute fréquence ($f \succ 1\text{MHz}$), la double couche électrique n'a quasiment plus le temps de se charger, et on obtient donc une capacité avec pour impédance celle du liquide entre les deux électrodes. En soustrayant cette contribution à l'impédance mesurée à plus basse fréquence, on obtient alors Z_{DL} , impédance de la double couche électrique. Suite à leurs mesures, celle-ci peut s'écrire :

$$Z_{DL} = \frac{A}{(i\omega)^\beta} \quad (3.14)$$

avec A et β des paramètres déterminés lors de la mesure. $\beta = 0$ correspond à une résistance pure, et $\beta = 1$ à une capacité pure. Les expériences montrent que β vaut $\approx 0,8$ et que donc le comportement de la double couche est intermédiaire entre ces deux composants électriques. Cette nouvelle valeur de l'impédance Z_{DL} est alors introduite dans l'équation 3.13. Cette méthode implique toutefois de mesurer pour chaque liquide et géométrie différents les valeurs des impédances. Elle présente donc l'avantage d'être très proche de la réalité. Cette approximation est également valable pour une certaine plage de fréquence, et, en dehors de celle-ci, les résultats donnés seront inexacts.

Circuit équivalent :

Les modèles statistiques basés sur l'équation de Poisson-Boltzmann pour décrire le comportement ionique dans la double couche fournissent de bonnes simulations du comportement de celle-ci sous l'influence des champs électriques. Néanmoins d'autres méthodes sont également possibles pour utiliser l'équation d'Helmholtz-Schmoluchoski. Une solution est de modéliser l'interface électrode/électrolyte comme un circuit électrique [125, 183]. Un exemple de modélisation est illustré sur la figure 3.6.

La détermination du potentiel électrique aux différents noeuds du circuit permet de calculer les conditions aux limites à la sortie de la double couche électrique.

Poisson-Boltzmann modifiée :

Le principal problème de la théorie de Poisson-Boltzmann (PB) est qu'elle ne prend pas en compte l'empilement ionique et donc l'encombrement de la double couche électrique. Ainsi, comme les ions sont considérés ponctuels, la concentration de la double couche électrique peut tendre vers l'infini. Ce résultat est non physique et des modifications ont été apportées à cette théorie afin de tenir compte notamment du volume de chaque ion et des interactions entre ceux-ci [131]. Il existe de

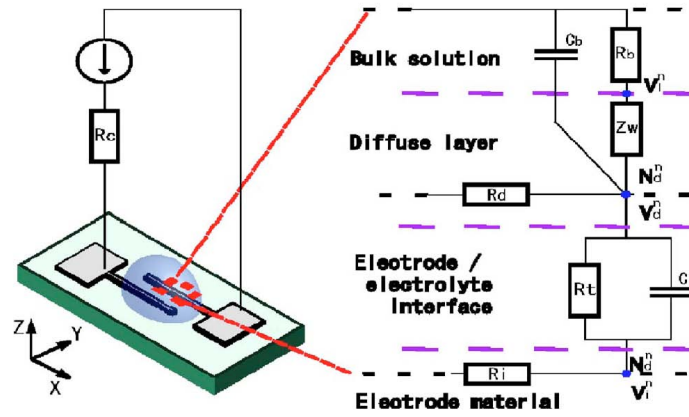


FIG. 3.6 – Exemple de modélisation de la double couche électrique par circuit électrique équivalent [183].

nombreuses variantes de l'équation de PB. Les résultats obtenus sont bien meilleurs car ils décrivent de façon plus réaliste le comportement de la double couche et prennent en compte les régimes non-linéaires (pour des différences de potentiel élevées à travers la couche).

Poisson-Nernst-Planck (modifiée) :

Au-delà de l'équation de PB, on peut également étudier la dynamique de l'électrolyte pour les voltages variants dans le temps [132], et ce notamment pour les couches électriques qui ne sont plus en équilibre local. L'équation de base de cette théorie est celle de Poisson-Nernst-Planck :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = C_i \left[\Delta c_i + \frac{z_i}{k_B T} \nabla \cdot (c_i \nabla \phi) \right] \quad (3.15)$$

où C_i est une constante dépendant de l'espèce i . On peut alors lui adjoindre également les notions d'encombrement ionique dans les couches pour obtenir des variantes de cette théorie et prendre mieux en compte les nombreux effets intervenant dans cette couche.

Equation finale

Les premiers calculs ont utilisé le modèle capacitif pur afin de valider facilement le code informatique et d'obtenir les premiers ordres de grandeur concernant les vitesses fluides. Ainsi pour obtenir le potentiel électrique, et par dérivation le champ électrique, on doit donc résoudre l'équation :

$$\Delta \phi = 0 \quad (3.16)$$

avec les conditions aux limites détaillées sur la figure 3.7 (partie a).

Afin de modéliser la double couche et la chute de potentiel à son interface, nous utilisons la méthode proposée par Ramos *et al* en mesurant pour chaque géométrie l'impédance de notre concentrateur. Néanmoins, suite aux mesures de notre système d'électrodes cylindriques, nous avons constaté une correspondance peu précise avec le modèle à constante de

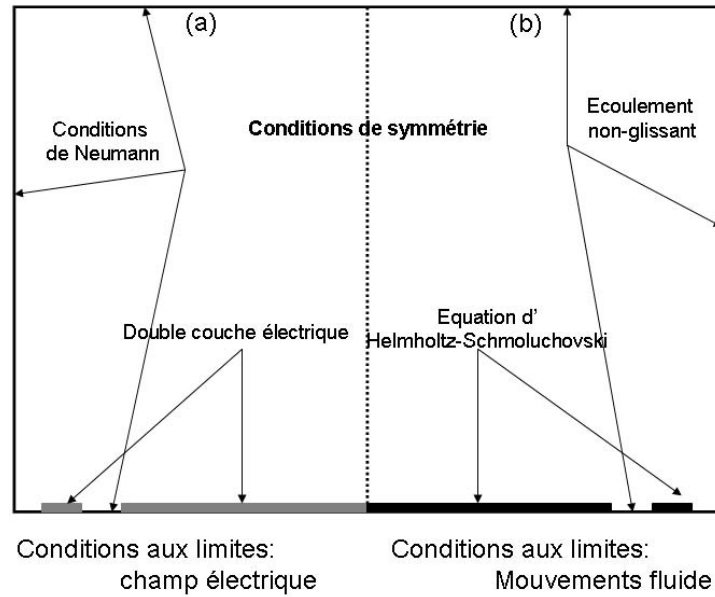


FIG. 3.7 – Résumé des différentes conditions aux limites utilisées dans le modèle théorique. a) Calcul du potentiel électrique. b) Calcul des mouvements fluides.

phase. Nous avons donc décidé d'extraire et d'utiliser une impédance du type :

$$Z_{DL} = \frac{A_1}{(\omega)^{\beta_1}} + i \frac{A_2}{(\omega)^{\beta_2}} \quad (3.17)$$

Mais la mesure des impédances faite par Ramos *et al* était réalisée dans le cas simple d'électrodes symétriques. Afin d'appliquer à chaque électrode de notre système son impédance propre, nous avons mesuré les impédances entre deux électrodes de mêmes types (électrode centrale entre elles, contre-électrodes entre elles). On obtient alors deux impédances Z_{DL} , une pour chaque électrode impliquée dans le modèle.

La connaissance du potentiel et du champ électrique permet ensuite d'en déduire la vitesse de glissement de la double couche électrique grâce à l'équation dite d'Helmholtz-Smoluchovski :

$$\mathbf{u} = -\frac{\epsilon}{4\eta} \Lambda \frac{\partial}{\partial r} |\phi - V|^2 \mathbf{r} \quad (3.18)$$

où η la viscosité dynamique et Λ est le rapport entre les capacités de la couche diffuse et totale. En effet, comme présenté au chapitre 1, la couche électrique est composée des couches de Stern (dite compacte) et de Gouy-Chapman (dite diffuse). La couche de Stern est fortement attirée par le métal, et on considère que c'est en réalité la couche diffuse qui va se déplacer dans le phénomène d'électroosmose [181]. La couche compacte agit donc comme un isolant et ajoute une capacité au modèle électrique qui diminue la vitesse maximale atteinte par le fluide ($\Lambda < 1$).

3.2.3 Modèle fluide

Présentation du modèle fluide

La partie précédente nous a permis de calculer le potentiel électrique à la fois à proximité des électrodes mais également dans l'ensemble du fluide. Ce résultat nous permet donc, en utilisant l'équation 3.18, de comprendre l'origine des mouvements fluides mais aussi d'avoir les conditions aux limites nécessaires pour le calcul dans l'espace complet.

Le calcul de l'écoulement dans notre système est réalisé en utilisant les équations de Navier-Stokes pour des coordonnées cylindriques.

Navier-Stokes en coordonnées cylindrique

Les équations de Navier-Stokes pour un fluide visqueux s'écrivent en coordonnées cylindriques (r, y, w) [167] :

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial r} + \frac{v_w}{r} \frac{\partial v_y}{\partial w} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \eta \nabla^2 v_y + \rho f_y \\ \rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_w}{r} \frac{\partial v_r}{\partial w} - \frac{v_w^2}{r} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\nabla^2 v_r - \frac{v_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_w}{\partial w} \right) + \rho f_r \\ \rho \left(\frac{\partial v_w}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_w}{\partial r} + v_r \frac{\partial v_w}{\partial r} + \frac{v_w}{r} \frac{\partial v_w}{\partial w} - \frac{v_r v_w}{r} \right) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial w} + \eta \left(\nabla^2 v_w - \frac{v_w}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial w} \right) + \rho f_w \end{aligned} \quad (3.19)$$

où (v_r, v_y, v_w) sont les composantes de la vitesse en coordonnées cylindriques, ρ la densité du fluide, p la pression et (f_r, f_y, f_w) les forces externes exercées sur le fluide.

Comme on l'a vu précédemment, le problème est symétrique autour de l'axe (O_y) , il est donc invariant pour la variable w , et on considère dans la suite que la vitesse v_w est nulle, ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bullet}{\partial w} &\rightarrow 0 \\ v_w &= 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

A l'aide de la simplification de la symétrie et des hypothèses faites sur l'écoulement fluide, les équations 3.19 se réduisent à :

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \eta \nabla^2 v_y \\ 0 &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left(\nabla^2 v_r - \frac{v_r}{r^2} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

La vitesse de glissement obtenue par l'équation d'Helmholtz-Schmoluchovski est alors appliquée au-dessus des électrodes, tandis que des conditions de vitesse sans glissement sont mises en place sur les autres parois et entre les segments métalliques. Ces dernières s'expriment ainsi :

$$\begin{aligned} v_r &= 0 \text{ pour } y = 0 \text{ et } y = Y_{max} \\ v_y &= 0 \text{ pour } r = R_{min} \text{ et } r = R_{max} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Un résumé de ces conditions est présenté sur la figure 3.7 (partie b).

Equation finale une inconnue

Afin de simplifier les calculs analytiques et numériques, on choisit d'introduire la fonction courant ψ :

$$(v_y, v_r, 0) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}, -\frac{\partial \psi}{\partial y}, 0 \right) \quad (3.23)$$

On utilise cette équation 3.23 dans 3.21, et on obtient finalement :

$$\frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\nabla^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \quad (3.24)$$

3.2.4 Modèle pour les particules

Dans les deux dernières sous-parties, nous avons décrit les champs électriques et les mouvements fluides dans l'ensemble de notre espace. Il s'agit maintenant de caractériser le comportement des particules en suspension. On va donc décrire, dans la suite de cette partie, les différentes forces et effets qui s'exercent sur celles-ci. Sauf mention contraire, afin de simplifier les différentes descriptions, on considérera une particule sphérique homogène diélectrique non chargée de rayon a . Conformément aux symétries géométriques et des champs électriques et fluides, le mouvement de la particule aura spécifiquement lieu dans le même plan d'étude que celui qui a été utilisé jusqu'à maintenant. Une description complète des différents effets électrocinétiques peut être trouvée dans plusieurs articles de Green *et al* [184, 185].

Les forces

Poussée fluide :

Suite aux calculs effectués précédemment, la poussée exercée par le fluide qui entraîne la particule est une des principales raisons du mouvement de celle-ci. Le nombre de Reynolds de notre écoulement est très faible, et il n'y a donc pas de perturbations fluides autour des sphères en suspension. De plus les objets considérés sont de petite taille ($\approx$ qq μm), on peut donc utiliser la formule de Stokes (1851) [167] :

$$\mathbf{F}_{drag} = -6\pi\eta a \mathbf{u}_{part/fluide} \quad (3.25)$$

où $\mathbf{u}_{part/fluide}$ est la vitesse de la particule par rapport au fluide.

Diélectrophorèse :

Le premier chapitre de cette thèse avait mis en avant l'utilisation de la diélectrophorèse pour trier et concentrer des particules. Son influence est forte à l'échelle de notre concentrateur, il est donc primordial d'en tenir compte. Reprenons l'équation 1.8, où la force moyenne due à la diélectrophorèse s'exprime [95] :

$$\langle \mathbf{F}_{DEP} \rangle = 2\pi\epsilon a^3 \text{Re} [K(\omega)] \nabla E_{rms}^2 \quad (3.26)$$

avec E_{rms} la valeur moyenne du champ électrique et $K(\omega)$, le facteur de Clausius-Mossotti :

$$K(\omega) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon - j(\sigma_2 - \sigma) / \omega}{\epsilon_2 + 2\epsilon - j(\sigma_2 + 2\sigma) / \omega} \quad (3.27)$$

Cette force est valable pour un milieu fluide diélectrique en considérant simplement des pertes ohmiques. Afin de connaître l'influence de cette force sur les particules en suspension, il est donc crucial de connaître le signe du facteur $K(\omega)$. En effet, celui-ci peut changer de signe en fonction de la fréquence (appelée fréquence de *cross-over*). Au cours du premier chapitre, nous avons montré que les particules et notamment les espèces biologiques (spores, cellules) peuvent réagir de manière différente à l'influence d'un champ électrique [186], et on peut utiliser ces variations pour les attirer ou les concentrer. Les caractéristiques moyennes des fluides que l'on utilisera sont :

$$\begin{aligned} \epsilon &\approx 80\epsilon_0 \\ \sigma &\approx 1 - 10 \text{ mS/m} \end{aligned} \quad (3.28)$$

La plupart des expérimentations ayant eu lieu à l'aide de particules de latex, on donne ici les caractéristiques électriques de ce matériau :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{latex}} &\approx 2,5\epsilon_0 \\ \sigma_{\text{latex}} &\approx \frac{2,6 \cdot 10^{-9}}{a} \text{ S/m} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Le tableau 3.1 résume les différentes fréquences où la force due à la diélectrophorèse change de signe, et le signe de celle-ci à basse fréquence.

TAB. 3.1 – Tableau des fréquences dites de *cross-over* et du signe de la force diélectrophorétique en fonction de la taille de la particule et de la conductivité du fluide.

Conductivité du fluide (S/m)	$a = 10\mu\text{m}$	$a = 1\mu\text{m}$	$a = 100\text{nm}$
$1 \cdot 10^{-4}$	(+)300kHz	(+)3MHz	(+)30MHz
$1 \cdot 10^{-3}$	(-)NA	(+)2MHz	(+)30MHz
$1 \cdot 10^{-2}$	(-)NA	(-)NA	(+)30MHz

Ainsi pour des faibles conductivité, et des fréquences basses, on observera toujours de la DEP positive, c'est-à-dire la migration des particules vers les zones de haut champ électrique. Néanmoins pour des conductivités plus proches de celles des buffers utilisés en biologie, la DEP peut être négative et donc exercer une action différente sur nos particules.

Poussée d'Archimède/Gravité :

On parle souvent de particules en suspension, mais bien souvent, celles-ci ont tendance à s'accumuler à la surface, sous l'effet (à long terme) de la sédimentation. Afin de prendre en compte également cet effet, on se propose d'intégrer à notre modèle la poussée d'Archimède et la gravité qui s'exerce sur une particule dans le liquide. Le bilan de ces forces sur l'axe (O_y) s'exprime ainsi :

$$F_{AG} = -\frac{4}{3}\pi a^3 g (\rho_{\text{part}} - \rho) \quad (3.30)$$

où g est la constante de gravitation terrestre, et ρ_{part} la masse volumique de la particule.

Bien souvent, les deux masses volumiques sont très proches en valeur, et l'influence combinée de ces forces peut être négligée sur des temps courts (quelques minutes).

Force de Coulomb :

Dans le cas d'une particule ou d'un élément biologique chargé (brin d'ADN par exemple), le champ électrique peut également générer une force conséquente. Celle-ci s'écrit :

$$\mathbf{F}_{elec} = q\mathbf{E} \quad (3.31)$$

où q est la charge électrique de l'espèce considérée. Le signal électrique appliqué étant sinusoïdal, cette force est en moyenne égale au vecteur nul. Néanmoins, afin de concentrer des brins d'ADN (chargé négativement), on peut utiliser une polarisation constante positive sur l'électrode centrale pour les attirer au centre de celle-ci [66].

Effets Thermiques :

L'utilisation de champ électrique pour mouvoir le fluide implique une grande densité de puissance dans le fluide. Celle-ci, dissipée par effet Joule, peut faire monter la température localement, et donc modifier les propriétés du fluide (densité, viscosité, permittivité et conductivité) et générer de nouvelles forces. La puissance fournie par unité de volume s'écrit :

$$W = \sigma E_{rms}^2 \quad (3.32)$$

On peut évaluer l'ordre de grandeur de cette puissance volumique à l'aide de la géométrie présentée au début de cette section. En prenant $\sigma \approx 1 \text{ mS/m}$ et un champ électrique $E_{rms} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ V/m}$ (cela correspond à une tension de $V_{rms} = 1 \text{ V}$ entre deux plaques éloignées de $40 \mu\text{m}$), on obtient :

$$W = 6,25 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3 \quad (3.33)$$

Néanmoins, le volume concerné par cette génération de puissance est très faible (le champ chute rapidement dès que l'on s'éloigne de l'opposition directe des deux électrodes). On peut l'estimer à $V = 10,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$ ($50 \mu\text{m}$ autour du milieu des deux électrodes pour un concentrateur de diamètre total $320 \mu\text{m}$). Ce qui nous donne une dissipation moyenne de puissance de $6,7 \mu\text{W}$. C'est une valeur extrêmement faible, même pour un capteur de cette dimension. Afin de se convaincre que les effets thermiques sont négligeables dans nos conditions expérimentales, on peut évaluer la hausse de température dans notre liquide [167, 185] :

$$\Delta T \approx \frac{\sigma V^2}{k} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K} \quad (3.34)$$

où k est la conductivité thermique de l'eau ($k = 0,6 \text{ J/(msK)}$). Cette augmentation de température est vraiment faible, et on négligera donc

dans la suite tous les effets thermiques.

Mouvement Brownien :

Le mouvement Brownien est le déplacement stochastique d'une particule provenant des mouvements causés par l'énergie thermique. Ce n'est pas une force à part entière dont il faut tenir compte dans notre modèle, mais plutôt une référence basse dans l'échelle des mouvements. En effet, si une force génère des mouvements dont la vitesse est inférieure à la vitesse moyenne générée par le mouvement Brownien, alors cette force peut être localement négligée, car son impact sera difficilement observable sur la trajectoire de la particule. Le déplacement moyen d'une particule est :

$$|\Delta x| = \sqrt{2Dt} \quad (3.35)$$

où D est le coefficient de diffusion et vaut :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3.36)$$

Ainsi, en une seconde dans un fluide aqueux, une particule de $1\mu m$ de diamètre parcourt en moyenne $960nm$. On observera donc en moyenne des vitesses de l'ordre de $1\mu m/s$ dues au mouvement Brownien.

Premier calcul

Maintenant que nous avons décrit l'ensemble des forces à prendre en compte dans le modèle, il s'agit de déterminer la dynamique de notre particule dans les flux liquides.

Prenons dans un premier cas, une particule se déplaçant à une vitesse $\mathbf{u}(t)$ dans un fluide de viscosité η à l'équilibre. La seconde loi de Newton nous permet d'écrire :

$$m \frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} = -6\pi\eta a \mathbf{u}(t) \quad (3.37)$$

où m est la masse de la particule ($= \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_{part}$). Cette équation différentielle peut se résoudre facilement, et on obtient alors :

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_0 e^{-t/\tau} \quad (3.38)$$

avec $\mathbf{u}_0$ la vitesse à $t = 0$ de la particule et $\tau = m/6\pi\eta a$ est le temps caractéristique du mouvement de décélération. Avec $a = 500nm$ et $\eta = 1,08.10^{-3} Pa.s$, on obtient $\tau = 5.10^{-8}s$. Ainsi, la particule va s'arrêter complètement en quelques dixièmes de microseconde, après avoir parcouru une distance de l'ordre de $l \approx 1.10^{-12}m$ (100 fois plus petit qu'un noyau d'atome) pour une vitesse initiale de $u_0 = 100\mu m/s$. Cette distance est ridiculement faible, et nous indique que les effets inertiels sont négligeables dans notre situation.

Equation complète

Après ce premier développement très instructif, on écrit la dynamique complète de la particule en suspension. La figure 3.8 résume les diffé-

rentes forces entrant en jeu dans notre modèle et expose le système de coordonnées et les différentes variables de cette dynamique.

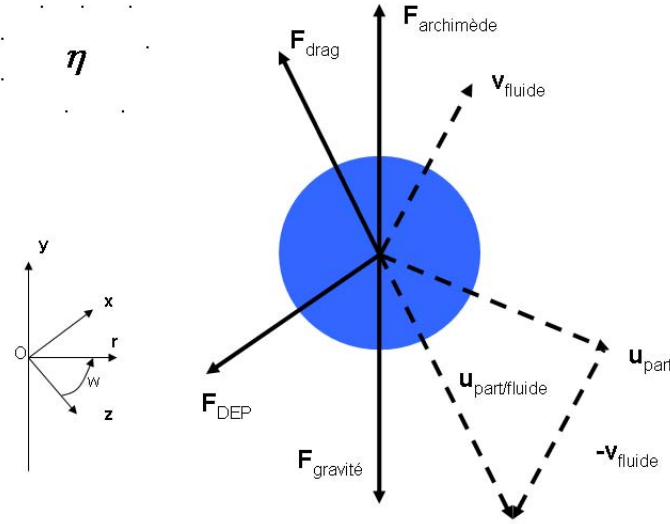


FIG. 3.8 – Schéma de rappel des différentes forces agissant sur une particule en suspension et mise en place du système de coordonnées et des différentes grandeurs utilisées dans la suite des calculs. Les longueurs des vecteurs ne sont pas à l'échelle des intensités respectives.

La seconde loi de Newton s'écrit alors :

$$m \frac{d\mathbf{u}_{part}}{dt} = \mathbf{F}_{drag} + \mathbf{F}_{DEP} + \mathbf{F}_{AG} \quad (3.39)$$

qui devient alors :

$$m \frac{d\mathbf{u}_{part}}{dt} = -6\pi\eta a \mathbf{u}_{part/fluide}(t) + 2\pi\epsilon a^3 Re[K(\omega)] \nabla \mathbf{E}_{rms}^2 - \frac{4}{3}\pi a^3 g (\rho_{part} - \rho) \mathbf{y} \quad (3.40)$$

où

$$\mathbf{u}_{part/fluide} = \mathbf{u}_{part} - \mathbf{v}_{fluide} \quad (3.41)$$

Comme on l'a vu au paragraphe précédent, le temps de relaxation dynamique de la particule (de l'ordre de τ) est très faible devant l'échelle temporelle du flux liquide. On peut donc négliger l'accélération inertielle [179], et l'équation 3.40 devient :

$$\mathbf{u}_{part} = \mathbf{v}_{fluide} + \frac{a^2}{3\eta} \left[\epsilon Re[K(\omega)] \nabla \mathbf{E}_{rms}^2 - \frac{2g}{3} (\rho_{part} - \rho) \mathbf{y} \right] \quad (3.42)$$

Ainsi, on connaît la vitesse de la particule à chaque position de notre espace. On peut alors calculer la trajectoire décrite par une particule en suspension dans le fluide par un simple calcul incrémental de temps Δt en utilisant en chaque endroit la vitesse calculée.

Localisations, quantités et vitesses de concentration

Le paragraphe précédent permet d'évaluer les trajectoires des particules dans le fluide. On peut maintenant obtenir la caractéristique la plus représentative de notre capteur, à savoir le taux de concentration, c'est-à-dire le nombre de particules qui arrivent sur notre capteur par unité de temps. On peut également extraire de ces calculs une localisation précise des lieux de concentration des particules sur les électrodes.

Localisations :

En fonction des paramètres physiques et géométriques, les vitesses des particules varient énormément à la surface des électrodes. Néanmoins, comme on l'a exposé précédemment, on peut considérer qu'une particule arrête de subir les effets de l'électroosmose lorsque sa vitesse est proche de celle induite par le mouvement Brownien. Ainsi en analysant les résultats du modèle, on devrait pouvoir prévoir la concentration de particules et leur placement sur les électrodes. De nombreux détails expérimentaux et théoriques sont donnés dans la 3ème partie de ce chapitre.

Quantité accessible :

Afin d'évaluer le taux d'arrivée de particules sur le capteur, il est intéressant de connaître le nombre total de particules qui sont accessibles au capteur en un temps court. On peut intuitivement distinguer deux régimes dans la concentration de particules par électroosmose. Tout d'abord, peu après l'alimentation des électrodes, les particules en suspension déjà présentes dans les tourbillons vont être mises en mouvement et, si la concentration a lieu, vont rapidement se placer à la surface de nos électrodes. Il y aura donc une déplétion rapide au-dessus des concentrateurs localisée dans les volumes concernés par l'électroosmose.

Suite à ce premier phénomène, un régime permanent devrait s'établir. En effet, la déplétion locale de particules au dessus du capteur va entraîner une migration par diffusion des particules vers les zones où la concentration a chuté (loi de Fick). On peut ainsi penser que le nombre de particules amenées sur le capteur et renouvelées dans le volume local vont s'équilibrer pour des temps plus longs.

On appelle quantité de particules accessibles, noté N_{acc} , le nombre total de particules piégées à $t = 0^+$ dans le volume déplacé V_{acc} par les tourbillons à une vitesse minimale de $u_{brownian}$. Ainsi

$$N_{acc} = V_{acc} * c_0 \quad (3.43)$$

où c_0 est la concentration initiale de particules dans le fluide.

Ce résultat pourra être comparé aux observations faites sur les concentrateurs et vérifier le renouvellement local des particules par diffusion, menant ainsi à un "rendement" de concentration.

Référence :

Afin de pouvoir comparer nos différentes prédictions et résultats, nous avons besoin d'une référence. Comme la diffusion demeure le mode principal de transfert d'objets biologiques du fluide vers la surface du capteur, on se base sur ce phénomène pour calculer les taux de référence. Le taux

de particules J_{diff} (en part/s) arrivant par diffusion sur un disque de rayon R_{capt} s'écrit [187] :

$$J_{diff} = 4D_{part}R_{capt}C_0 \quad (3.44)$$

La table 3.2 donne les taux J_{diff} pour trois diamètres différents de capteurs et différentes valeurs de D , caractéristiques de particules biochimiques.

TAB. 3.2 – Résumé de différents taux d'arrivée de particules (en part/s) pour les deux diamètres de membranes vibrantes et pour 5 constantes de diffusion typique. $D_1 = 2.10^3 \mu m^2/s$: ion en solution ; $D_2 = 40 \mu m^2/s$: petite protéine ; $D_3 = 2 \mu m^2/s$: virus ; $D_4 = 0,2 \mu m^2/s$: bactérie ; $D_5 = 0,02 \mu m^2/s$: cellule humaine. On prend $C_0 = 1.10^8 \text{ part/ml}$

Diamètre	Ion	Petite protéine	Virus	Bactérie	Cellule
100 μm	40	0,8	4.10^{-2}	4.10^{-3}	4.10^{-4}
200 μm	80	1,6	8.10^{-2}	8.10^{-3}	8.10^{-4}
800 μm	320	6,4	$3,2.10^{-1}$	$3,2.10^{-2}$	$3,2.10^{-3}$

Ces résultats ne sont pas très encourageants et confirment bien que la diffusion reste un phénomène très peu fiable, surtout si l'on veut détecter des éléments de taille conséquente (virus, bactérie, cellule). Dans la limite où nous pourrions détecter une seule bactérie à la surface de notre capteur, il faudrait statistiquement attendre 32s sur les grandes membranes et près de 125s sur celles de moyenne dimension et 250s sur les plus petites ! Ces temps sont déjà importants et explosent rapidement si l'on se repose uniquement sur le phénomène diffusif.

Notre objectif est donc de multiplier ces taux d'arrivée en utilisant les effets électroosmotiques, et ils seront les références nécessaires à la quantification et la qualification de nos concentrateurs.

Taux de concentration :

Le modèle exposé précédemment nous a permis de calculer la trajectoire des particules dans le fluide. Grâce à celle-ci on peut calculer le taux d'arrivée de particules à la surface de notre capteur. On considère que chaque particule qui entre en contact avec une électrode va rester à la surface de celle-ci à l'endroit où sa vitesse est proche de celle induite par le mouvement Brownien (si cela est possible). Il faut donc regarder l'ensemble des trajectoires qui permettent à un objet en suspension d'entrer en contact avec les électrodes. On obtient alors le taux de concentration de particules dû uniquement à l'électroosmose que l'on notera J_{EOF} , que l'on peut comparer à J_{diff} :

$$\nu = \frac{J_{EOF}}{J_{diff}} \quad (3.45)$$

où ν est le ratio que l'on veut maximiser afin de rentabiliser au maximum l'utilisation de l'électroosmose.

De la même façon, on appellera ν' le rapport entre le taux d'arrivée observé expérimentalement et celui donné par la diffusion.

3.2.5 Méthode numérique

Le modèle théorique est maintenant complètement décrit, et il faut maintenant résoudre les équations différentielles pour calculer les différentes grandeurs physiques essentielles aux concentrateurs. Même si cela est peu apparent dans les équations précédemment écrite (notamment à cause des opérateurs différentiels), tous les calculs sont fait en coordonnées cylindriques.

Résumé des équations

Il s'agit donc un premier temps de calculer le potentiel électrique dans notre liquide par l'équation :

$$\Delta\phi = 0 \quad (3.46)$$

et l'utilisation des conditions aux limites adéquates décrites précédemment.

L'obtention de $\phi(r, y)$ nous permet de calculer le champ électrique $E(r, y)$ et d'en déduire la vitesse de glissement du fluide à la surface des électrodes ainsi que la force diélectrophorétique sur les particules en suspension.

L'équation principale du mouvement fluide s'écrit donc :

$$\frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\nabla^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \quad (3.47)$$

Ces deux équations sont à une seule inconnue et sont linéaires pour ϕ et ψ . On décrit la méthode numérique utilisée pour résoudre ces équations dans le paragraphe suivant.

Méthodes spectrales

La méthode numérique utilisée pour résoudre ces équations est la collocation spectrale [188]. Cette technique de calculs numériques est largement utilisée dans les modèles fluidiques à échelle macroscopique. On donne ici une rapide description de ce que sont les méthodes de collocations spectrales avant de détailler rapidement la méthode numérique utilisée dans cette thèse. Ces travaux ont fait l'objet de communications privées avec le Professeur G. Casalis de Supaero, Toulouse.

Introduction à la collocation spectrale :

Les méthodes spectrales sont une approximation, reposant sur un développement en série tronquée, de telle sorte que le résidu, qui devrait valoir zéro, soit forcé à zéro dans un sens approché (en moyenne ou localement). Si l'on cherche à déterminer une fonction $u(x)$ sur un segment $[\alpha, \beta]$, on va alors chercher la solution sous la forme :

$$u_N(x) = \sum_{k=0}^N \hat{u}_k \varphi_k(x) \quad (3.48)$$

où u_N est l'interpolation de la fonction, $\hat{u}_k$ les coefficients spectraux à déterminer, et $\varphi_k(x)$ est la base de fonctions données orthogonales (par exemple : les polynômes de Chebyshev $T_k(x)$ ou Legendre $L_k(x)$).

Afin d'évaluer la qualité de l'interpolation, on souhaite calculer le résidu $R_N(x)$, c'est-à-dire la différence entre l'approximation et la fonction visée. Il faut définir de quelle façon on souhaite minimiser R_N . Il y a principalement deux manières :

- en moyenne : on fixe $\int_{[\alpha, \beta]} R_N(x) = 0$.
- localement : on veut que $R_N(x_i)$ soit nul sur un ensemble de x_i avec $i \in I_N$, c'est-à-dire $u_N(x_i) = u(x_i)$.

Les points x_i , où la fonction u et son approximation u_N ont les mêmes valeurs sont appelés points de collocation. Ainsi, avec cette méthode, on obtient la solution exacte à certains points x_i de l'espace $u_N(x_i) = u(x_i)$. Les valeurs $u_N(x_i)$ sont appelés coefficient de l'espace physique, et sont rassemblées dans un vecteur $[U]$ tel que :

$$[U] = \begin{bmatrix} u_N(x_1) \\ u_N(x_2) \\ \vdots \\ u_N(x_{N-1}) \\ u_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

Matrice dérivée et polynômes de Chebyshev :

Afin de faciliter les calculs, on se ramène toujours dans un segment $[-1; 1]$ par homothétie et translation. On considère le cas où notre base de fonctions est les polynômes de Chebyshev $T_k(x)$ définis ainsi par récurrence :

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_{n+1}(x) &= 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \end{aligned} \quad (3.50)$$

Les points de collocation de notre problème sont choisis comme ceux dit de Gauss-Lobatto :

$$x_i = \cos \frac{\pi i}{N} \text{ pour } i \in I_N \quad (3.51)$$

Le choix de ces points repose sur l'utilisation massive des formules des quadratures de Gauss dans les approximations et les calculs de produit scalaire. De plus, les polynômes de Chebyshev sont maximaux à ces différents points.

Le polynôme défini par la fonction 3.48 qui coïncide avec $u(x)$ aux points de collocation est également le polynôme dit d'interpolation de Lagrange que l'on peut écrire :

$$u_N(x) = \sum_{k=0}^N h_k(x) u(x_k) \quad (3.52)$$

avec

$$h_k(x) = \frac{(-1)^{k+1}(1-x^2)T_N^{(1)}(x)}{c_k N^2(x-x_k)} \quad (3.53)$$

où c_k vaut 2 pour $k = 0$ ou $k = N$ et 1 autrement.

En dérivant p fois l'équation 3.52, on obtient :

$$u_N^{(p)}(x) = \sum_{k=0}^N h_k^{(p)}(x) u(x_k) \quad (3.54)$$

En écrivant cette équation aux points de collocation x_i , on a alors :

$$\forall i \in I_N \quad u_N^{(p)}(x_i) = \sum_{k=0}^N h_k^{(p)}(x_i) u(x_k) \quad (3.55)$$

Les termes $h_k^{(p)}(x_i)$ sont parfaitement connus et calculables. Ainsi l'équation 3.55 est une relation de type matricielle $x = M * y$ écrite en chaque coordonnée x_i . En reprenant la notation $[U]$ (équation 3.49) pour les coefficients spectraux, on peut alors réécrire l'équation 3.55 :

$$[U^{(p)}] = \hat{D}^{(p)} \cdot [U] \quad (3.56)$$

avec $[U]$ le vecteur de $\mathbb{R}^{N+1}$ des coefficients de l'espace physique de la fonction u , et $\hat{d}_{ij}^{(p)} = h_j^{(p)}(x_i)$. On a donc une relation matricielle directe entre les coefficients physiques d'une fonction et de ses dérivées. Ce résultat nous permet de réécrire les équations différentielles sous forme d'opérations matricielles bien plus simples à résoudre numériquement.

Utilisation de cette méthode :

On se place maintenant en deux dimensions. On utilise donc une double discrétisation de l'espace selon r et y en utilisant les points de Gauss-Lobatto, notés r_i et $i \in I_N$ et y_i et $i \in I_M$. On reprend ensuite l'équation de Laplace du potentiel :

$$\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\phi}{\partial r} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} = 0 \quad (3.57)$$

On note les opérateurs dérivés (définis par 3.56) par rapport aux coordonnées r et y respectivement $\hat{D}_r$ et $\hat{D}_y$. Et on note $[r]$ la matrice diagonale telle que $r_{ii} = r_i$.

L'équation s'écrit alors :

$$\hat{D}_r^2[\Phi] + 1/[r] * \hat{D}_r[\Phi] + \hat{D}_y[\Phi] = 0 \quad (3.58)$$

que l'on peut écrire :

$$A[\Phi] = 0 \quad (3.59)$$

où $[\Phi]$ est le vecteur de coefficients physiques de ϕ dans $\mathbb{R}^{(M+1)*(N+1)}$ et contient donc tous les points selon les deux collocations en r et en y , du type :

$$[\Phi] = \begin{bmatrix} \phi(r_1, y_1) \\ \vdots \\ \phi(r_1, y_M) \\ \phi(r_2, y_1) \\ \vdots \\ \phi(r_2, y_M) \\ \vdots \\ \phi(r_N, y_1) \\ \vdots \\ \phi(r_N, y_M) \end{bmatrix} \quad (3.60)$$

On a donc traduit notre problème différentiel sous la forme d'une équation matricielle nous permettant de connaître les valeurs du potentiel électrique aux points de collocation de notre espace. La dernière étape est d'introduire les conditions aux limites pour résoudre correctement le problème conformément à nos données. Cela se fait en réécrivant l'équation 3.59 d'une façon plus générale et en modifiant légèrement la matrice A et en rajoutant le terme F :

$$A'[\Phi] = F \quad (3.61)$$

Prenons un exemple simple pour illustrer ceci. On veut imposer la contrainte $\frac{\partial \phi(r, y)}{\partial r} \Big|_{r=0} = C$. On va alors remplacer les M premiers points de F par la valeur γ et les M premières lignes de A par les M premières lignes de D_r . Ainsi le calcul matriciel $A'[\Phi] = F$ imposera sur ces M premières lignes la condition aux limites voulues. Ce changement est illustré sur la figure 3.9.

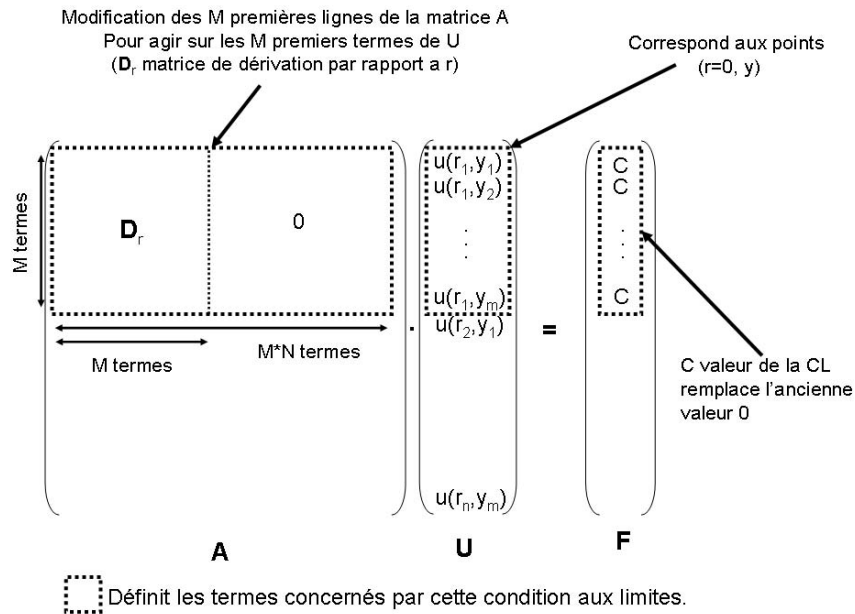


FIG. 3.9 – Illustration de la modification des matrices A et F pour imposer la condition aux limites donnée en exemple.

L'équation finale pour déterminer le vecteur $[\Phi]$ et donc le potentiel ϕ aux points de collocation est donc :

$$[\Phi] = A'^{-1}F \quad (3.62)$$

en considérant que A admet une matrice inverse ou pseudo-inverse.

Inconvénients :

Un des principaux problèmes de cette méthode est la répartition forcée des points d'évaluations de la fonction aux points de collocation de Gauss-Lobatto r_i ou y_j . Ceux-ci se concentrent auprès des bornes -1 et 1 et sont moins denses au centre du domaine. Il peut être intéressant de les répartir d'une autre façon afin d'avoir plus d'informations là où la fonction varie rapidement. Il existe deux méthodes pour contourner cette difficulté.

Premièrement, on peut effectuer un changement de variable du type $r = f(\xi)$ sur les coordonnées r ou y afin de répartir différemment la distribution de points dans l'intervalle $[-1; 1]$. Cette fonction f doit être bijective, facilement inversible et suffisamment régulière pour que l'approximation sur les polynômes de Chebyshev de la fonction $u(f(\xi))$ soit de faible degré (voir [188] pour les précisions mathématiques).

Deuxièmement, on peut également couper le domaine en deux domaines distincts avec leurs propres points de collocations. En plaçant la jonction entre les domaines au niveau des singularités, on augmente ainsi la densité de points aux endroits qui nécessitent plus de précisions.

Les conditions aux limites

On rappelle sur la figure 3.10 les différentes conditions aux limites que l'on utilise dans notre problème.

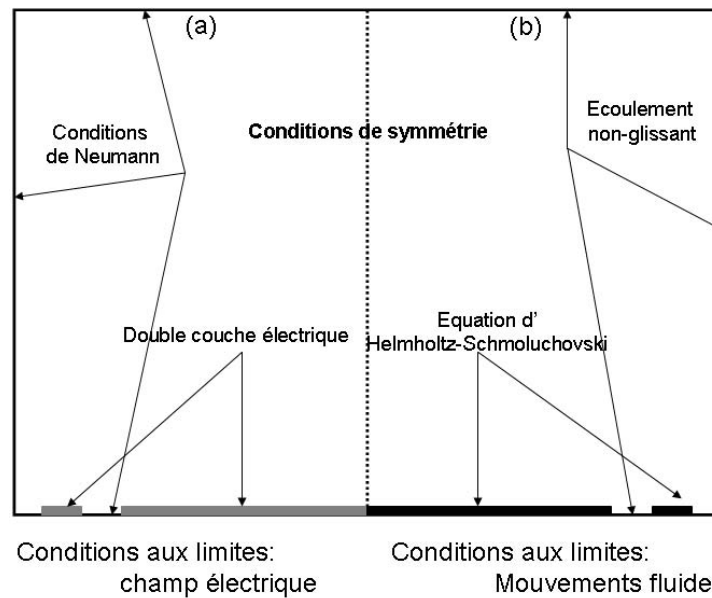


FIG. 3.10 – Rappel des conditions aux limites pour nos problèmes électriques et fluides.

Le calcul du potentiel électrique et de la fonction courant ne sont pas nécessairement faits sur une moitié de domaine. Ils peuvent également

être effectués sur le plan complet, et on ne doit alors pas calculer les conditions aux limites spécifiques sur l'axe de symétrie (Or).

Potentiel électrique :

L'équation permettant de déterminer le potentiel électrique dans le fluide est d'ordre 2. Il nous faut donc deux conditions aux limites par dimension pour déterminer totalement notre potentiel dans le plan où il est calculé. Les conditions aux limites exposées plus tôt dans cette partie montraient que l'on possédait une condition aux limites pour chaque bord sauf pour celui situé sur l'axe (Or). Il faut ici exploiter la symétrie ($\phi(r) = \phi(-r)$) afin de pouvoir en déduire le potentiel électrique au bord. On obtient alors la condition :

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.63)$$

Vitesses fluides :

L'équation permettant de déterminer la fonction courant ψ et par conséquent les vitesses dans le fluide est d'ordre 4. Selon chaque dimension, on doit donc trouver 4 conditions aux bords permettant de résoudre notre problème. Les conditions décrites sur la figure 3.10 en donnent 2 pour chaque bord sauf pour l'axe de symétrie. On doit donc déterminer deux dernières conditions aux limites sur cet axe pour déterminer complètement la fonction ψ sur le domaine considéré. Les vitesses v_r et v_y sont définies et finies en $r = 0$, l'équation doit donc y être régulière et y avoir une solution (la présence de termes en $1/r$ pourrait la rendre singulière). On développe donc la fonction $\psi(r, y)$ en série entière autour de $r \approx 0$:

$$\psi(r, y) = \sum_{n=0} a_n(x) r^n \quad (3.64)$$

On réécrit alors l'équation 3.57 qui régit les écoulements fluides dans notre système avec cette nouvelle écriture de ψ en cherchant les termes singuliers afin de les annuler. Les détails des calculs sont donnés en annexe et permettent d'obtenir les deux conditions aux bords suivantes :

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.65)$$

et,

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial r^3} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.66)$$

La première condition est nécessaire pour que la vitesse $v_r = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$ soit définie en $r = 0$. La deuxième est explicitée en annexe.

Néanmoins, en raison d'une grande instabilité des calculs sur l'axe de symétrie lors de l'application des conditions aux limites, nous avons décidé de calculer la fonction courant dans l'espace entier, et non dans le demi-espace délimité par cet axe. Les deux fonctions calculées ϕ et ψ sont calculées à une constante près, qui n'intervient pas dans les formules car seules les dérivées de ces fonctions sont nécessaires à l'ensemble de nos calculs.

Code sous Matlab et interface

L'ensemble du modèle numérique présenté ici a été codé sous Matlab et a donc permis de calculer les différentes valeurs des grandeurs de notre problème. Le code complet commenté est présenté en annexe. Afin de faciliter l'utilisation de l'ensemble du code, une interface graphique dédiée a été également mise en place ; elle est illustrée sur la figure 3.11. Celle-ci permet de rentrer tous les paramètres de simulation afin de calculer le champ électrique, les mouvements fluides et les déplacements de particules en fonction de leurs propriétés.

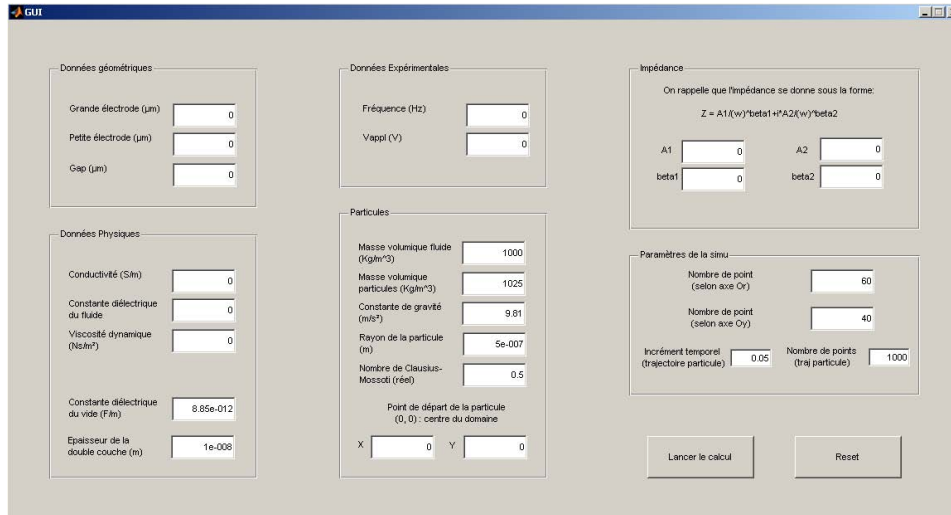


FIG. 3.11 – Capture d'écran de l'interface d'utilisation du code de collocations spectrale.

3.2.6 Résultats types obtenus

Afin d'illustrer rapidement les résultats que l'on obtient grâce à ce modèle, on présente ici les résultats obtenus pour une modélisation d'un concentrateur de $200\mu m$. Les paramètres utilisés sont rassemblés ci-dessous :

TAB. 3.3 – Rassemblement des données utilisées pour générer la simulation qui suit.

$\sigma = 1,7.10^{-3} S/m$	$V_0 = 0,5V$
$\epsilon = 80$	$f = 500Hz$
$\eta = 1,08.10^{-3} Ns/m^2$	$R_{central} = 100\mu m$
$\lambda_D = 1.10^{-8} m$	$l_{gap} = 40\mu m$
$\rho_{part} = 1025 kg/m^3$	$l_{ce} = 20\mu m$
$\rho_{fluide} = 1000 kg/m^3$	$N_r = 80$
$g = 9,81 m/s^2$	$N_y = 50$
$Re_{KM} = 0,5$	

On remarque que le nombre de points de discrétisation selon chaque axe est relativement faible. En effet, le nombre de termes dans la matrice à inverser est $(N_r * N_y)^2$ et évolue très rapidement vers une occupation de la mémoire trop importante et des temps de calcul assez longs (supé-

rieur à 1h). Il existe néanmoins quelques méthodes pour contourner cette difficulté, elles seront discutées en conclusion.

Champ électrique

Les premiers résultats obtenus par le calcul du potentiel électrique sont présentés sur la figure 3.12. La donnée principale de sortie est la vitesse du fluide au dessus des électrodes.

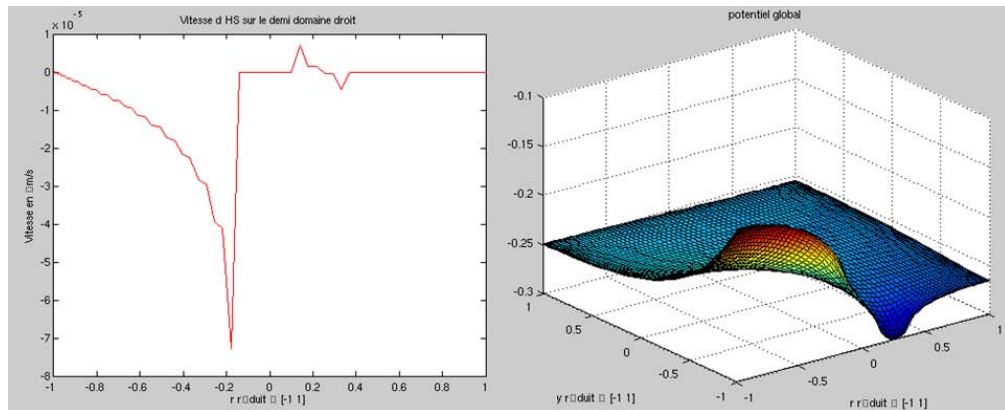


FIG. 3.12 – Résultats donnés par le calcul du potentiel électrique. Gauche : Vitesse d'HS calculée au dessus de la partie droite du domaine. Droite : Potentiel dans l'espace au-dessus de la partie droite du domaine.

On observe à la fois la formation d'une vitesse sur la grande électrode qui atteint un maximum de $80\mu\text{m/s}$ à la pointe, mais également de déplacements fluides sur la contre-électrode.

Mouvements fluides

Les résultats suivants sont ceux obtenus lors du calcul de la fonction courant et sont présentés sur les figures 3.13 et 3.14. On rappelle que le potentiel électrique est calculé sur le coté droit du domaine, tandis que la fonction courant est calculée dans tout le domaine.

On observe clairement la formation de deux tourbillons au dessus de chaque angle de l'électrode centrale. De plus, on peut remarquer dans les coins supérieurs du domaine de calcul, des pics de vitesse. Ceux-ci sont des erreurs numériques dues à la mise en place des conditions aux limites qui créent des problèmes localement.

Mouvements des particules

La figure 3.15 représente deux types de résultats pour les calculs impliquant les particules. La partie gauche montre le volume de fluide impliqué par un déplacement fluide de $2\mu\text{m/s}$ et permet donc de déduire le nombre de particules impliquées dans cette concentration. La partie droite montre le fonctionnement du calcul de trajectoire pour un objet plongé dans le fluide.

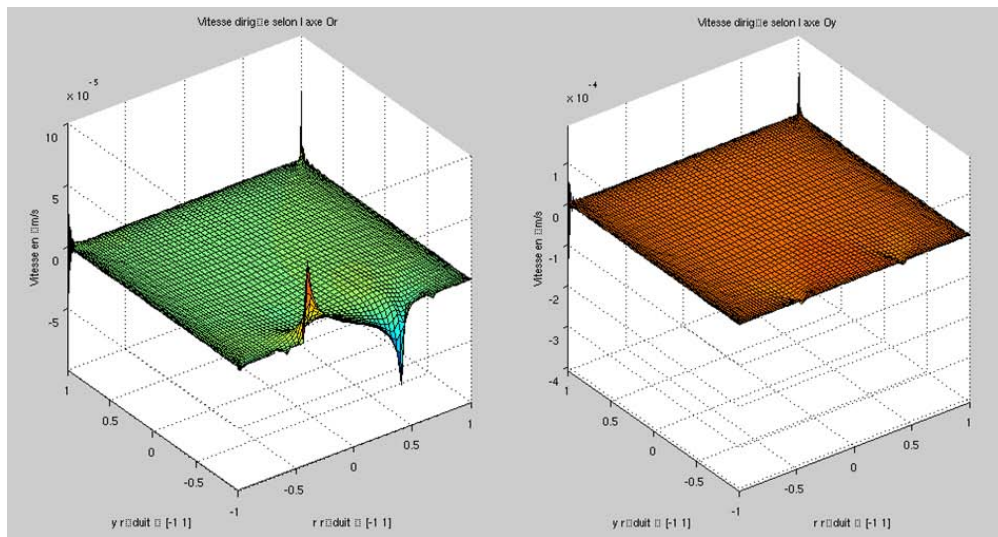


FIG. 3.13 – Résultats donnés par le calcul de la fonction courant. Gauche : Représentation de la vitesse v_x . Droite : Représentation de la vitesse v_y .

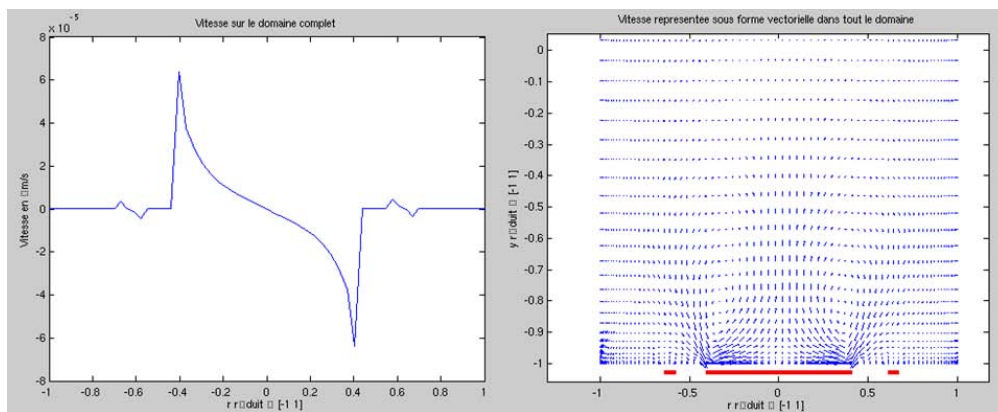


FIG. 3.14 – Résultats donnés par le calcul de la fonction courant (suite). Gauche : Vitesse imposée à la surface des deux électrodes. Droite : Vitesse fluide dans tout le liquide sous forme vectorielle. Les électrodes sont représentées sous la forme de segment.

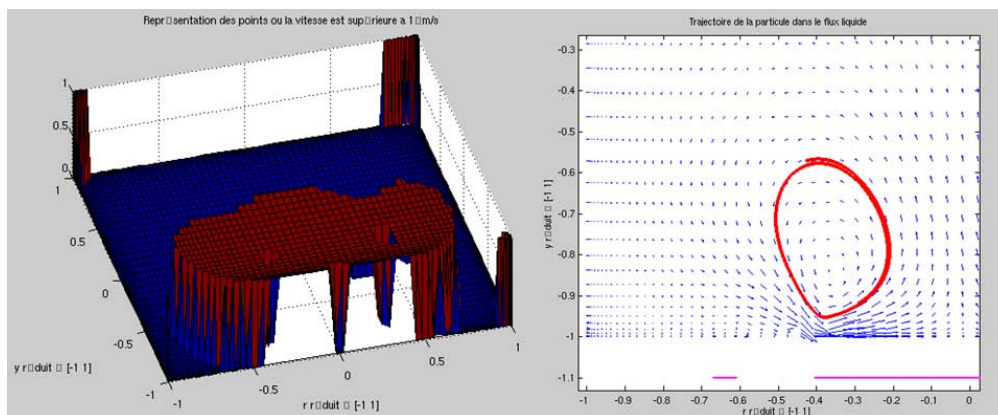


FIG. 3.15 – Résultats donnés par le calcul de la trajectoire d'une particule. Gauche : Localisation des vitesses supérieures à $2 \mu\text{m/s}$. Droite : Mouvement d'une particule dans un vortex. Les segments roses représentent la localisation des particulières.

3.2.7 Conclusion

Cette partie nous a permis de modéliser le problème de l'électroosmose au dessus d'un concentrateur de géométrie cylindrique. Une fois les principales équations écrites et adaptées à nos conditions, on a proposé une méthode numérique, dite collocation spectrale, afin de résoudre ces équations en utilisant le logiciel Matlab. Les différents paramètres nécessaires ainsi que les résultats de ce code informatique ont été exposés. La partie suivante propose une étude expérimentale de l'électroosmose comme actionnement électrique de fluide pour concentrer des particules. Les différents résultats sont discutés et mis en relation avec le modèle.

3.3 FABRICATION ET EXPÉRIENCES

Cette partie est consacrée aux observations de flux électroosmotiques qui ont été menées en parallèle et à la suite du développement du modèle que nous venons de présenter. Les différentes expérimentations et observations ont pour but de confirmer le modèle décrit jusqu'à présent, mais également de valider et de quantifier la concentration de particules de différents types sur des électrodes d'or puis sur des capteurs de type membranes vibrantes.

3.3.1 Banc expérimental

Fabrication

Les structures de tests sont fabriquées sur des plaques de silicium $\langle 100 \rangle$. Après une première étape de croissance thermique d'un oxyde de silicium de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, une étape de photolithographie conventionnelle permet de déposer et structurer une couche de Ti/Au ($10/100\text{nm}$) afin de dessiner les électrodes des concentrateurs. Une seconde photolithographie est réalisée afin de renforcer les plots métalliques par un second dépôt de Ti/Au ($100/800\text{nm}$) afin de faciliter les microsoudures faites par la suite.

Les puces ainsi faites sont ensuite découpées, puis collées sur des supports DIL à 24 broches. Les fils microsoudés sur les patches métalliques sont isolés de l'environnement par un polymère isolant H70 E-2. La figure 3.16 illustre une puce finale montée sur son support. Ce support est ensuite branché sur une carte électronique fabriquée pour l'expérience, et les différentes électrodes sont reliées aux sources de tensions adéquates.

Le tableau 3.4 suivant résume les différentes géométries fabriquées au cours de ces expériences. Ces concentrateurs ont été fabriqués en deux fois en salle blanche. Le premier lot de puces fabriquées couvrait un large spectre de géométries (électrodes circulaires ou rectangulaires) et n'a donc pas donné lieu à une vérification systématique de la reproductibilité. Le deuxième lot a été focalisé sur les concentrateurs de $200\mu\text{m}$ de diamètre avec $40\mu\text{m}$ d'espacement entre électrodes et une contre-électrode de $20\mu\text{m}$ de large, étant donné que c'était la géométrie la plus efficace et la plus adaptée aux membranes de petites dimensions. Ainsi, il en résulte quelques données manquantes dans la suite de cette partie par manque de possibilités expérimentales (les puces devenant difficilement exploitables

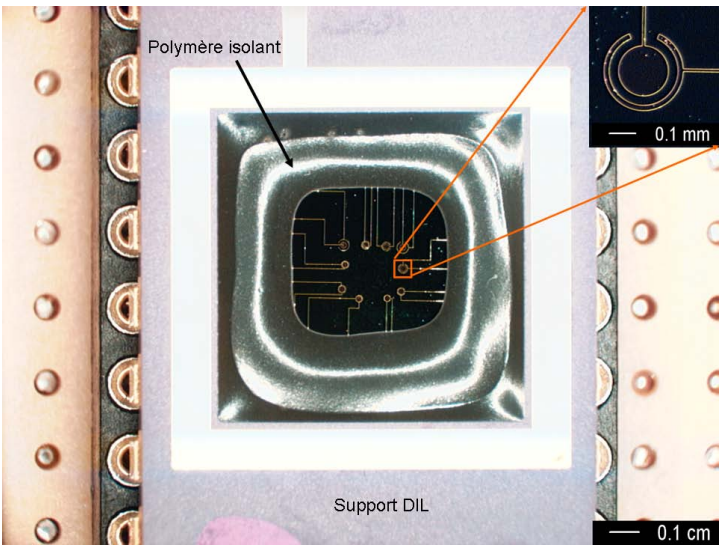


FIG. 3.16 – Photo d’une puce complète découpée, collée sur son support. Des microfils conducteurs sont soudés entre les plots métalliques et les électrodes du support DIL puis isolés par une couche de polymère. L’insert propose un agrandissement d’un concentrateur.

au bout de multiples concentrations et nettoyages). L’ensemble des résultats présente néanmoins suffisamment de cohérence pour que cela ne soit pas préjudiciable à l’interprétation et la validation du modèle et des expériences.

TAB. 3.4 – Résumé des différents concentrateurs fabriqués et de leurs dimensions respectives.

$R_{centrale}$	l_{gap}	l_{ce}
$50\mu m$	$5 - 10 - 20 - 40 - 80\mu m$	$5 - 20\mu m$
$100\mu m$	$5 - 10 - 20 - 40 - 80\mu m$	$5 - 20\mu m$
$525\mu m$	$105\mu m$	$52,5\mu m$

Un design un peu particulier d’électrodes a également été pensé afin de permettre une concentration et une accroche spécifique de plusieurs espèces sur le même concentrateur. Il est illustré sur la figure 3.17.

Fonctionnalisations de la surface

Comme on l’a présenté au premier chapitre de cette thèse, la spécificité d’un capteur est essentielle au bon fonctionnement de celui-ci, on a donc étudié l’effet de plusieurs fonctionnalisations de la surface d’or au cours de ces études expérimentales. Elles sont détaillées ci-après.

Chimique :

Afin d’obtenir une surface fonctionnalisée spécifiquement pour une espèce biologique particulière, nous avons choisi un procédé basé sur la chimie thiol. Les différentes étapes sont explicitées sur la figure 3.18.

Cette fonctionnalisation nous permet d’utiliser différents types d’anticorps spécifiques d’une espèce particulière que l’on veut détecter. Un

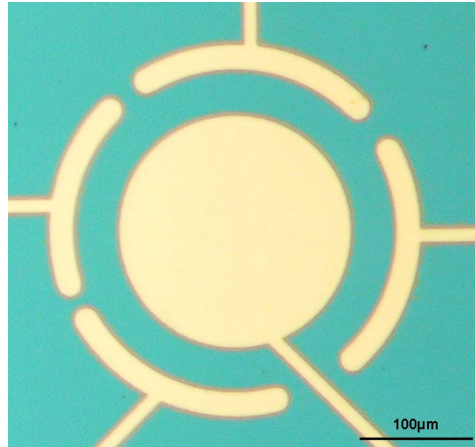


FIG. 3.17 – Photo optique d'un concentrateur avec une contre-électrode séparée en 4 parties distinctes. La fonctionnalisation différenciée de ces 4 électrodes devrait permettre l'observation en parallèle de l'accroche spécifique ou non de différentes espèces.

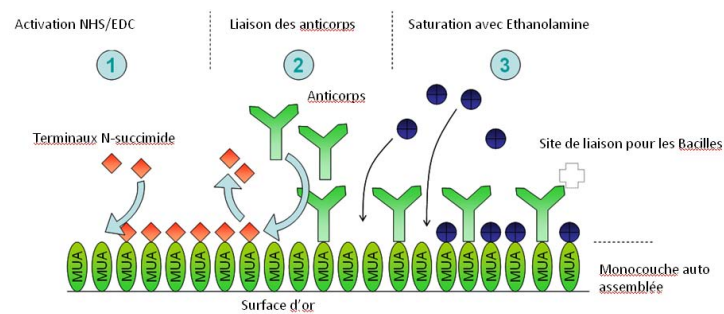


FIG. 3.18 – Différentes étapes de fonctionnalisation d'une électrode d'or basée sur une chimie thiol. Après une incubation permettant de former une monocouche de MUA (acide 11-mercaptopundecanoïque), une activation par NHS/EDC (1), une liaison avec des anticorps (2), et une saturation avec de l'éthanolamine (3), on obtient une couche saturée spécifique à la bioparticule désirée.

tampon salin de grande conductivité est plus propice à la reconnaissance spécifique et à la stabilité de la couche; en effet un tampon de faible salinité accélère la dissociation des particules biologiques avec la surface et compromet les chances de détection spécifique.

Electrochimie :

Le dépôt de couches par électrochimie est une méthode bien connue de fonctionnalisation de capteurs biologiques [189]. Nous avons utilisé deux molécules différentes (en collaboration avec P. Mailley, CEA, Grenoble) :

- Pyrrole
- Diazonium

Le montage expérimental pour réaliser le dépôt de ces couches sur nos concentrateurs est illustré sur la figure 3.19. Les électrodes sont reliées à un potentiostat (PG580 Princeton Applied Research) contrôlé par ordinateur.

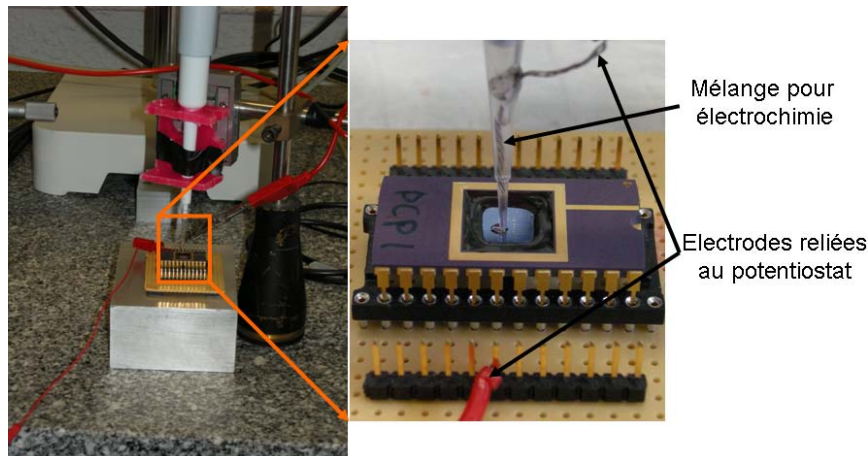


FIG. 3.19 – Photos optiques du montage expérimental de fonctionnalisation des puces par électrochimie. Le liquide, placé dans l'embout de la pipette, est mis en contact avec le métal. L'application d'une tension entre l'électrode et le liquide provoque la polymérisation du matériau sur le concentrateur.

Le contrôle du bon déroulement du dépôt se fait par la mesure du courant circulant. Ces courbes, appelées chronoampérogramme, permettent de vérifier qu'il y a bien une couche qui a été accrochée au métal, mais également de déduire l'épaisseur approximative de celle-ci. Celle-ci s'exprime [190] :

$$l_{pyrr} \approx \frac{M_{pyrr}Q}{2,2AF\rho_{pyrr}} \quad (3.67)$$

où M_{pyrr} est la masse molaire des pyrroles, Q la charge de synthèse, F la constante de Faraday, A la surface de l'électrode, et ρ_{pyrr} la densité des polypyrroles.

La charge de synthèse est la charge qui a été effectivement consommée lors de l'expérience ($Q = Q_1 - Q_2$). Celle-ci s'obtient à partir de la charge introduite lors du dépôt (Q_1) en soustrayant la charge retenue dans la double couche électrique (Q_2). Ainsi, si $Q_1 = Q_2$, il n'y a pas eu de dépôt du matériau. La figure 3.20 illustre un chronoampérogramme et les différentes notions nécessaires à son exploitation.

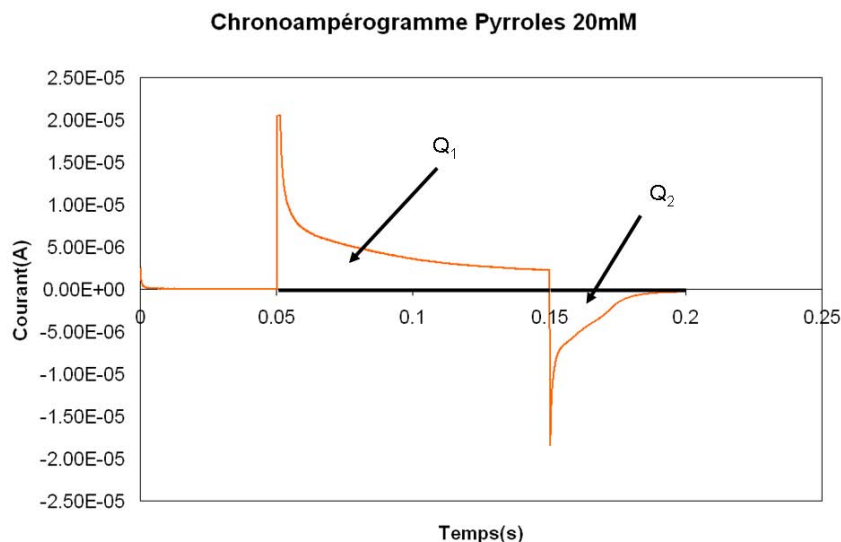


FIG. 3.20 – Chronoampérogramme obtenu lors d'un dépôt de polypyrrole (20mM) sur un concentrateur de 200 μ m de diamètre. Une tension de 2V a été imposée pendant 100ms à partir de $t = 50$ ms. Les pics à $t = 50$ ms et $t = 150$ ms correspondent respectivement au chargement et déchargement de la double couche électrique. Ici, on a $Q_1 - Q_2 > 0$.

Afin de rendre ces couches fonctionnelles, on peut également adjoindre au mélange des molécules fonctionnalisées avec différentes fonctions (Biotine, oligonucléotide, brin d'ADN). Les figures 3.21 et 3.22 résument les réactions impliquant le dépôt d'un film de polypyrrole (avec fonctions) ou de diazonium.

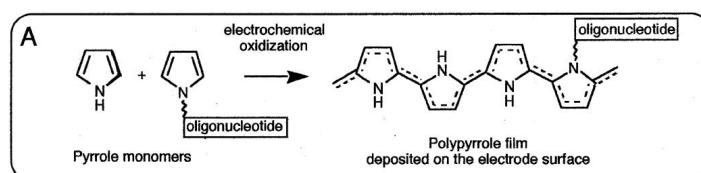


FIG. 3.21 – Polypyrroles et oligonucléotide [191]. Le principe de dépôt est similaire pour les polypyrroles seules ou avec d'autres fonctions.

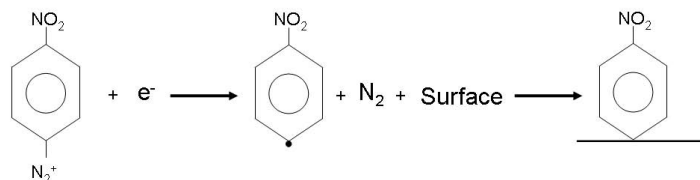


FIG. 3.22 – Processus de dépôt de diazonium à la surface d'une électrode conductrice. La fonction NO_2 peut-être éventuellement remplacée par une autre fonction.

Fluide et particules

On a mené principalement deux types d'expériences sur les différents concentrateurs fabriqués, que ce soit les structures de test ou sur les

membranes résonantes.

Validation et calibrage :

Afin de valider le concept et de calibrer les vitesses et les taux de concentration, nous avons utilisé des particules fluorescentes de $1\mu m$ de diamètre de chez *Duke Scientific*. Celles-ci sont diluées à des concentrations autour de 1.10^8 part/ml dans une solution aqueuse dont on contrôle la conductivité autour de $\sigma = 1 - 3 \text{ mS/m}$ par l'ajout de NaCl.

But biologique :

Parallèlement et consécutivement à la validation du modèle avec des sphères fluorescentes dans des milieux adéquats, des expériences ont été menées avec des contraintes proche des exigences de la biologie. Il s'agissait d'utiliser des tampons classiquement utilisés en biologie (PB, HBS, Tris-EDTA), et de concentrer des bioparticules (sphères de latex fonctionnalisées streptavidine, bacille, streptavidine fluorescente (SAPE)). De nombreux tests variés ont eu lieu à ce sujet pour essayer de trouver une bonne adéquation entre dilution du buffer (et donc conductivité adaptée à l'électroosmose) et sauvegarde de la spécificité et conformation des espèces biologiques en solution.

Observations

Les observations de la concentration de particules ou d'objets biologiques ont eu lieu sous microscope. L'observation des particules fluorescentes a été réalisée sous Olympus BX51 et enregistrée grâce à une caméra Andor Ixon897. Le point est fait juste au-dessus des électrodes permettant ainsi de traiter uniquement les particules quasiment au contact de la surface. Les images ont ensuite été analysées dans Matlab par des procédés semi-automatiques afin d'extraire les informations nécessaires sur la concentration des particules à la surface des électrodes.

Mesure des impédances

Les impédances ont été mesurées sur les différentes géométries et pour le fluide caractéristique de nos expériences $\sigma = 1,7 \text{ mS/m}$ grâce à l'impédancemètre Agilent 4294A. Un concentrateur étant composé de plusieurs parties de géométries différentes, nous avons différencié les impédances des électrodes centrales et des contre-électrodes. Pour ce faire, nous avons mesuré l'impédance entre chaque électrode du même type. Une fois l'impédance du milieu fluide soustraite, on extrait une impédance de la forme :

$$Z_{DL} = \frac{A_1}{(\omega)^{\beta_1}} + i \frac{A_2}{(\omega)^{\beta_2}} \quad (3.68)$$

Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau 3.5.

Contrairement à la proposition faite par Ramos *et al* [181] qui utilisait des électrodes rectangulaires symétriques, on constate qu'il n'est pas possible pour nous de faire une telle approximation, et que la décomposition des parties réelles et imaginaires était nécessaire pour retranscrire fidèlement le comportement de la double couche. Il ne faut pas oublier que ces

TAB. 3.5 – Résumé des impédances mesurées pour différentes géométries.

Electrodes	A_1	β_1	A_2	β_2
Centrale ($100\mu m$)	$10^{6,792}$	0,468	$10^{7,388}$	0,740
Centrale ($200\mu m$)	$10^{6,528}$	0,373	$10^{7,128}$	0,600
Centrale ($525\mu m$)	$10^{5,714}$	0,187	$10^{6,34}$	0,552
Contre-électrode ($5\mu m$)	$10^{6,395}$	0,341	$10^{7,884}$	0,817
Contre-électrode ($20\mu m$)	$10^{6,103}$	0,263	$10^{7,459}$	0,757
Contre-électrode ($52.5\mu m$)	$10^{5,705}$	0,194	$10^{6,335}$	0,555

approximations sont faites à basse fréquence, sur la plage 100 – 1000Hz, et sont donc inappropriées pour obtenir des résultats de qualité en dehors.

3.3.2 Concentration de particules

Afin de calibrer les différents capteurs fabriqués et de comparer leur efficacité en fonction du fluide, de la géométrie et des particules, de nombreuses expériences ont été menées pour mesurer et quantifier la concentration de particules. En raison du modèle physique, et de la nécessité matérielle et théorique de travailler aux plus faibles tensions possibles, il n'y a pas d'études de ce paramètre dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, une analyse simple des équations d'Helmholtz-Schmoluchovski permet d'en déduire approximativement une augmentation de la vitesse en fonction du carré de la tension.

Influence de la fréquence

La fréquence peut très fortement influencer les flux électroosmotiques. La fréquence de transition de notre système autour de laquelle les déplacements des fluides ont lieu est d'environ 1kHz (voire paragraphe 3.2.2). Il apparaît donc essentiel d'observer et de calculer l'influence de ce paramètre sur la concentration de particules à la surface de notre capteur. Nous avons donc observé la concentration de particules sur un capteur de $200\mu m$ de diamètre, $40\mu m$ d'écart et $20\mu m$ de contre-électrode en faisant varier la fréquence du signal de 5kHz à 10Hz pour une tension de $V_0 = 0,5V$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.23. Au-dessus de 5kHz, les flux électroosmotiques sont très faibles, et en dessous de 10Hz les particules ne se concentrent plus, mais sont toujours déplacées par les flux qui couvrent toute la surface du concentrateur.

On peut retirer deux observations principales de cette expérience. Premièrement, la localisation des particules à la surface de l'électrode centrale varie en fonction de la fréquence du signal électrique. A fréquence moyenne, les particules s'assemblent en couronne sur l'électrode centrale, et se rapprochent du centre avec la diminution de f . Elles forment un groupe au centre vers 200Hz et moins. A très basse fréquence (10Hz), on peut mélanger les particules sans observer de concentration à la surface. Deuxièmement, entre 400Hz et 200Hz (très proche de 400Hz), les particules ne se concentrent plus sur la contre-électrode, mais restent bloquées dans les tourbillons au-dessus de celle-ci. Ces deux comportements

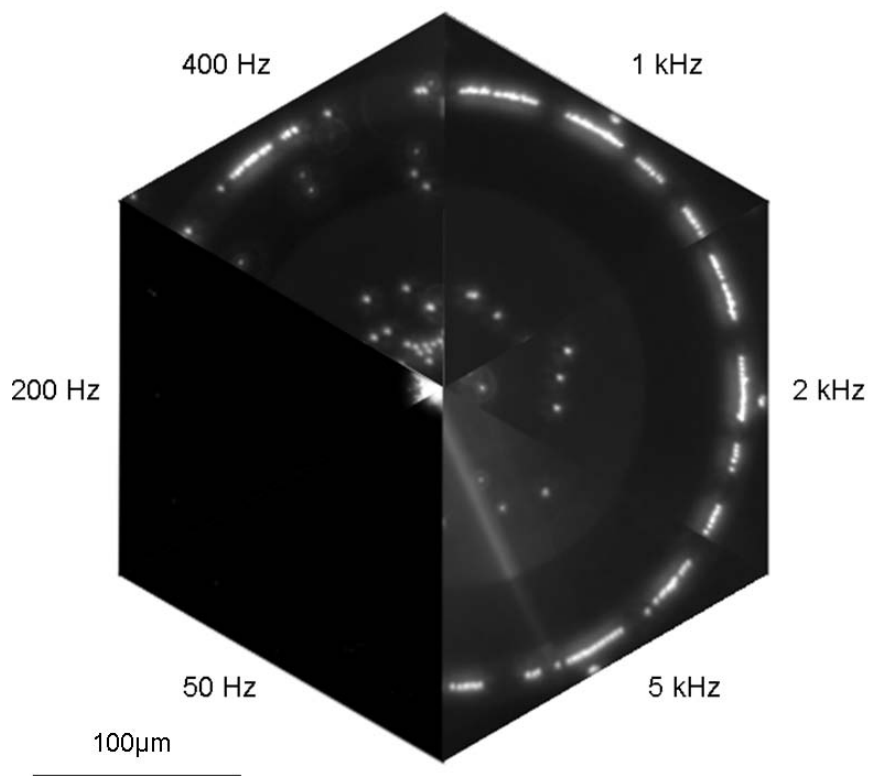


FIG. 3.23 – Montage photos de la concentration de particules à différentes fréquences sur un concentrateur de taille moyenne ($\sigma = 1.7 \text{ mS/m}$). Un changement de luminosité a été imposé à $f = 200 \text{ Hz}$ afin d'éviter la saturation de la caméra. Les photos sont prises une minute après le changement de fréquence.

peuvent se comprendre en traçant la vitesse fluide obtenue par le modèle au-dessus des électrodes pour différentes fréquences (voir figure 3.24).

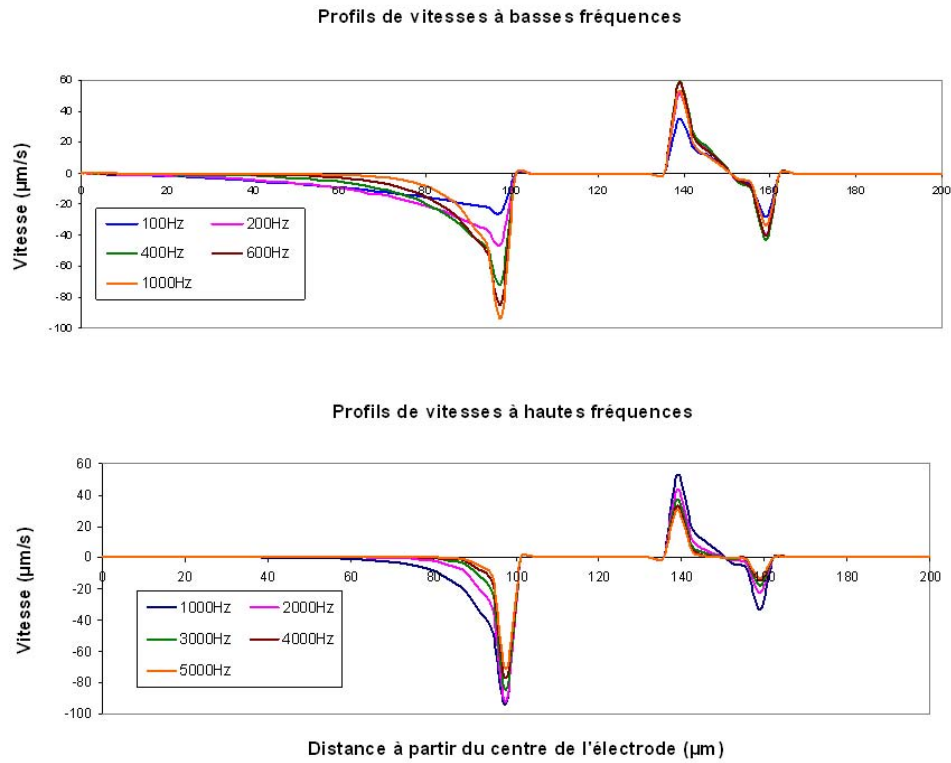


FIG. 3.24 – Profils de vitesses fluides au-dessus des électrodes pour différentes valeurs de la fréquence du signal. La conductivité utilisée est de $\sigma = 1.7\text{mS/m}$ et la tension de $V_0 = 0.5\text{V}$. Les profils pour $f > 1\text{kHz}$ ont été tracés en utilisant les valeurs d'impédance adéquates.

Tout d'abord, on remarque que la vitesse au centre de la contre-électrode pour des fréquences supérieures à 1kHz est faible, et proche de $1\mu\text{m/s}$ et ce sur une longueur d'une dizaine de micromètres. On peut ainsi supposer qu'à ces fréquences, les particules ont un lieu stable de repos au centre de celle-ci. Par contre, plus la fréquence du signal diminue, plus cette zone se restreint, et devient inexistante pour $f < 1\text{kHz}$ (selon le modèle). Les particules décollent alors, tel que constaté expérimentalement, mais à une fréquence légèrement plus basse ($f \approx 400\text{Hz}$).

Le même raisonnement peut avoir lieu pour l'électrode centrale. On remarque que la limite $u_{\text{fluide}} = 1\mu\text{m/s}$ avance vers le centre du concentrateur avec la diminution de la fréquence, expliquant simplement le front avançant de particules observé lors de nos mesures.

Afin de comparer avec notre modèle théorique, nous avons, pour deux séries d'expériences, relevé la distance entre le bord de l'électrode centrale et le lieu d'arrêt des particules. Le modèle nous permet ensuite de prévoir la vitesse du fluide et des particules à la surface de l'électrode. En prenant comme point d'arrêt celui où la vitesse de la particule est proche de son agitation Brownienne ($1\mu\text{m/s}$), on peut alors comparer les prédictions du

modèle aux observations. Les différentes courbes sont tracées sur la figure 3.25.

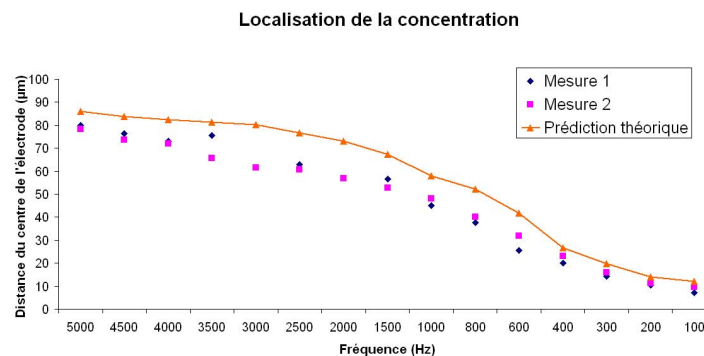


FIG. 3.25 – Tracé de la localisation des particules sur un concentrateur de $200\mu\text{m}$ de diamètre et comparaison avec la courbe théorique.

Le modèle est ainsi en excellent accord avec les observations de lieux d'arrêts sur les concentrateurs de $200\mu\text{m}$. La tendance globale est de sous-évaluer l'avancée des particules. Cela peut être interprété par une progression moyenne des particules vers le centre beaucoup plus lente due à des vitesses proches de celles imposées par le mouvement Brownien. Ce comportement est difficile à prévoir et notre analyse théorique s'arrête à la limite de $1\mu\text{m/s}$.

Vitesses des particules

Le dernier paragraphe s'intéressait à un aspect statique de la concentration de particules ; Afin de continuer notre comparaison avec le modèle, nous avons également comparé la vitesse horizontale des particules au-dessus de notre capteur avec celles observées à la caméra. Outre la poussée fluide, seule la DEP peut influencer la vitesse de la particule au-dessus des électrodes. Le modèle nous permet de constater que la force diélectrophorétique est très faible par rapport à la traînée créée par le fluide en mouvement. On compare donc directement la vitesse fluide et la vitesse mesurée des particules au-dessus des électrodes.

Vitesses maximales :

La principale description des effets électrosmotiques dans la littérature se base sur les vitesses maximales atteintes par le fluide (ou particules en suspension) en fonction de la fréquence du signal électrique appliqué. Ce maximum est atteint à l'angle de la grande électrode, là où le champ électrique est le plus fort. On a donc dans un premier temps comparé ces maxima à ceux prédits par le modèle en fonction de la fréquence de notre signal. Les résultats pour les moyennes et grandes électrodes sont présentés sur les figures 3.26 et 3.27.

D'ores et déjà on constate une très grande différence pour les fréquences de 1kHz et plus. Ceci est dû à notre évaluation de l'impédance de la capacité de la double couche. Les prédictions de tendance et de valeur sont plutôt satisfaisantes pour les électrodes de taille moyenne. Le paramètre Λ (équation 3.18) a été fixé de telle façon que les prédictions cor-

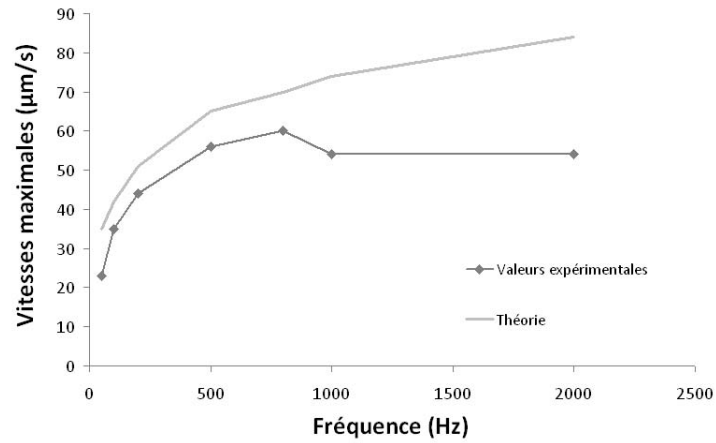


FIG. 3.26 – Vitesses maximales observées et calculées théoriquement pour $V_0 = 0,5V$ pour les concentrateurs de taille moyenne en fonction de la fréquence.

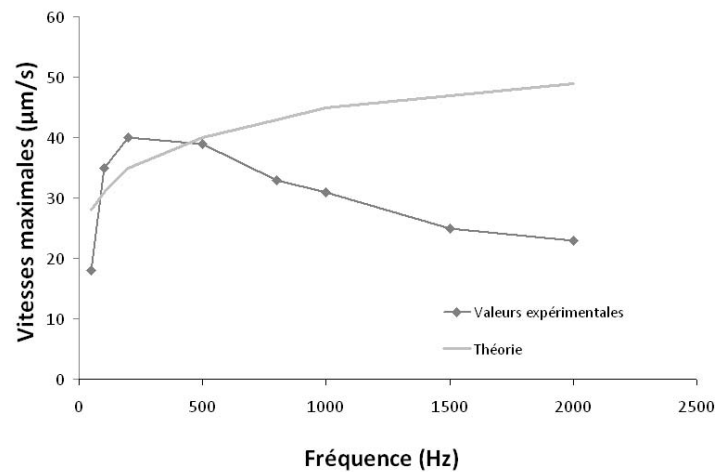


FIG. 3.27 – Vitesses maximales observées et calculées théoriquement pour $V_0 = 0,7V$ pour les concentrateurs de grande taille en fonction de la fréquence.

respondent aux vitesses maximales observées (données non représentées). Les prédictions pour les grandes électrodes sont plus difficiles. Même si l'ordre de grandeur de la vitesse est correct, la tendance n'est pas très bien décrite. Cela peut être dû soit aux dimensions du concentrateur, soit à la tension appliquée qui est trop importante pour notre modèle.

Afin de mieux évaluer les vitesses à haute fréquence (cas peu intéressants pour la concentration), il est possible de mesurer l'impédance à ces valeurs et la reporter dans le modèle.

Vitesses le long de l'électrode :

Seule la vitesse maximale ne compte pas pour réussir à concentrer au milieu de la grande électrode. En effet, la vitesse, principalement aux hautes fréquences, est localisée à l'angle du métal, et les particules s'arrêtent très rapidement (voir 3.23). Or, il est souvent plus intéressant de situer l'ajout de masse sur un capteur vibrant de type membrane au centre de celui-ci afin d'obtenir un meilleur signal de sortie. On regarde ainsi la vitesse le long de l'électrode pour la comparer aux résultats donnés par le modèle. On expose plusieurs résultats obtenus sur deux puces sur les figures 3.28 et 3.29. L'abscisse est mise à zéro à l'angle de l'électrode, là où la vitesse est maximale.

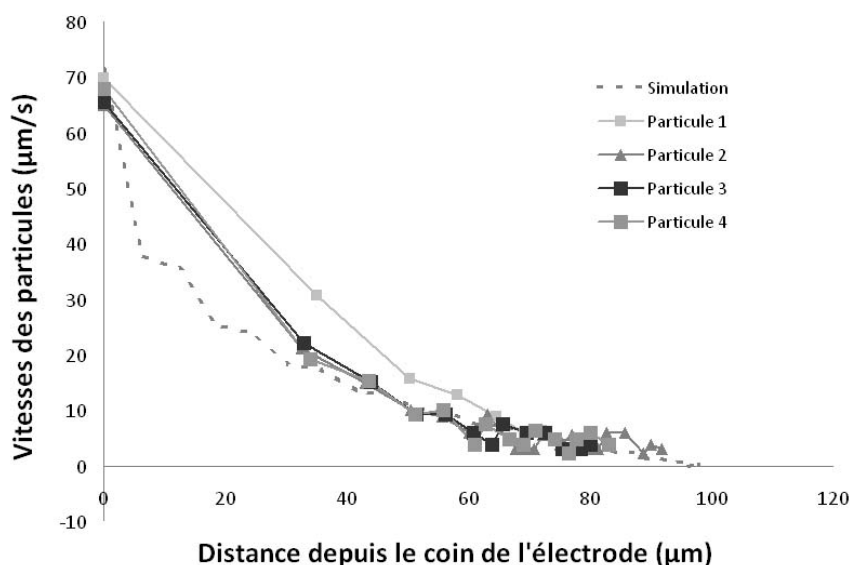


FIG. 3.28 – Vitesses des particules au dessus des électrodes centrales de taille moyenne à 500Hz, 350mVrms. Centre de l'électrode = 100µm.

Les deux expériences ont été menées dans des conditions permettant de concentrer sur la puce à une vitesse raisonnable. Lorsque les vitesses des particules arrivent autour de quelques micromètres par seconde, les mouvements sont moins réguliers qu'au début du mouvement et on observe donc des oscillations sur le relevé de la position en fonction des images, et donc une vitesse moins franche que précédemment.

Les résultats obtenus pour les puces de taille moyenne sont en excellent accord avec la théorie, autant pour la vitesse maximale observée que pour la progression tout au long de l'électrode vers son centre. Comme mon-

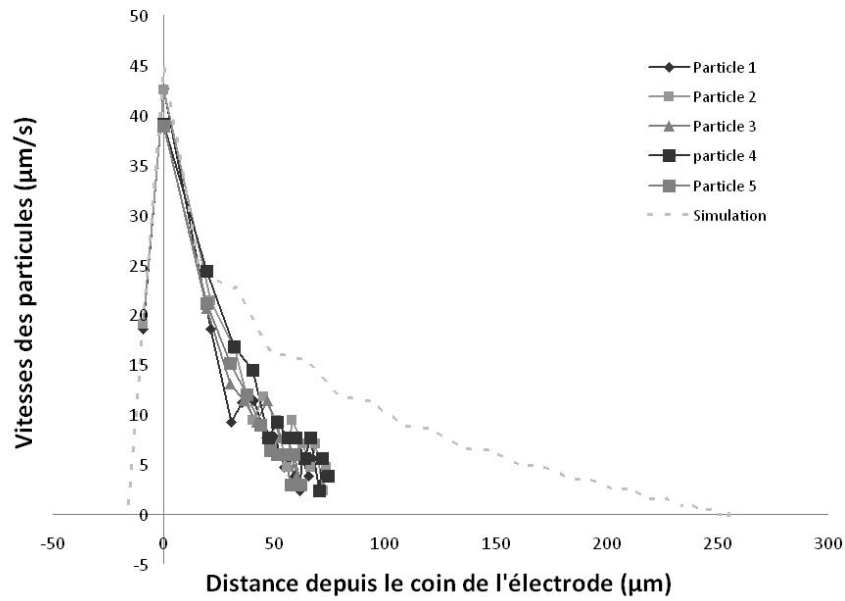


FIG. 3.29 – Vitesses des particules au dessus des électrodes centrales de grande taille à 500Hz, 490mVrms. Centre de l'électrode = 262,5µm.

tré précédemment, le modèle nous permet de prédire complètement le comportement de la particule à la surface du concentrateur et nous donne donc des informations cruciales sur la vitesse, le lieu et l'occurrence de la concentration.

Néanmoins, à plus grande échelle, le modèle semble trouver ses limites. En effet, même si les vitesses maximales sont en accord avec les observations faites (à cette fréquence), la progression des particules sur les grandes électrodes est largement différente de la vitesse fluide prédite. De nombreux phénomènes ont été testés et mis en cause pour expliquer cette observation, à la fois du côté expérimental (variation de la concentration de particules, taille des particules (variation de la DEP)) et théorique (impédance, force diélectrophorétique) sans obtenir de résultats probants. Deux autres raisons peuvent être proposées pour expliquer cette différence. Premièrement, nous avons supposé que l'impédance mesurée était uniformément répartie sur notre électrode. Deuxièmement, le modèle se place dans le cas des faibles différences de potentiels, or l'utilisation de ces grandes électrodes requiert un plus fort champ électrique rendant ainsi le modèle moins adapté pour simuler notre expérience.

Taux de concentration

Le paramètre le plus important de ces travaux expérimentaux est le nombre de particules que l'on arrive à concentrer sur une électrode centrale en un temps suffisamment court.

Ainsi, les mesures des taux de concentration pour différences géométries sont présentés dans la suite. Les résultats ne sont présentés que pour les petits et moyens concentrateurs, l'observation et le comptage de particules sur les grandes électrodes étant réellement difficile pour des raisons

de luminosité et d'agrandissement. L'arrivée de particules sur le concentrateur est quasi linéaire (voir figure 3.30), on ne donne donc que les taux d'arrivée de particules à la surface. Le tableau 3.2 regroupe les résultats obtenus pour de multiples géométries.

TAB. 3.6 – Résumé des taux de concentrations mesurés en part/s pour différentes géométries à $\sigma = 1\text{mS/m}$. Les résultats de concentration pour les électrodes de $100\mu\text{m}$ ont été obtenus pour un signal de 400Hz et $V_0 = 250\text{mV}$ et $C_0 = 4.10^7 \text{part/ml}$ et 500Hz , $V_0 = 500\text{mV}$ et $C_0 = 4.10^7 \text{part/ml}$ pour les $200\mu\text{m}$ (voir les notations 3.5).

	l_{gap}	l_{ce}	$R_c = 50\mu\text{m}$	ν'	$R_c = 100\mu\text{m}$	ν'
Puce 1	$5\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,264	82,0	1,333	$2,1.10^2$
Puce 2	$20\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,288	90,0		
Puce 3	$40\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,190	59,4		
Puce 4	$80\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,289	90,3		
Puce 5	$40\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,312	97,5		
Puce 6	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,253	79,1		
Puce 7	$80\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,291	90,9		
Puce 8	$5\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,279	87,2		
Puce 9	$10\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,299	93,4		
Puce 10	$10\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,266	83,1		

Pour calculer les rapports ν' (rapport entre le taux d'arrivée expérimentalement observée et celui par diffusion), nous avons établi l'arrivée de particules relatives à la diffusion J_{diff} (équation 3.44). Ainsi pour les mesures des petites électrodes, on obtient $J_{\text{diff}} = 3,2.10^{-3}$ et pour les moyennes électrodes $J_{\text{diff}} = 6,4.10^{-3}$.

On constate ainsi que les ordres de grandeurs sont très proches quelle que soit la géométrie (facteur 2 entre le minimum et le maximum). Les ratios ν' sont grands et tous de l'ordre de 80 à 100 et montrent donc clairement la grande utilité et la puissance de l'électroosmose pour augmenter fortement l'arrivée de particules à la surface du capteur. La géométrie ne semble pas avoir d'influence claire sur les taux de concentration.

Une expérience de plus près : l'alternance de fréquences

Le paragraphe précédent a permis de résumer les taux de concentration atteints dans des concentrateurs différents à fréquence fixée pour la durée de l'observation. Néanmoins le paragraphe sur la localisation nous a appris qu'à une certaine fréquence, dépendant des conditions expérimentales, les particules qui se concentrent sur la contre-électrode repartent en solution. Au cours de nos observations, nous avons remarqué qu'une partie de ces particules se concentraient alors sur l'électrode centrale amenant ainsi un paquet de particules peu après le changement de fréquence.

Taux de concentration :

Ainsi en alternant la valeur de la fréquence du signal électrique, on peut déplacer les particules que l'on concentre sur la couronne extérieure vers l'électrode centrale. Le résultat de cette méthode est montré sur la figure 3.30.

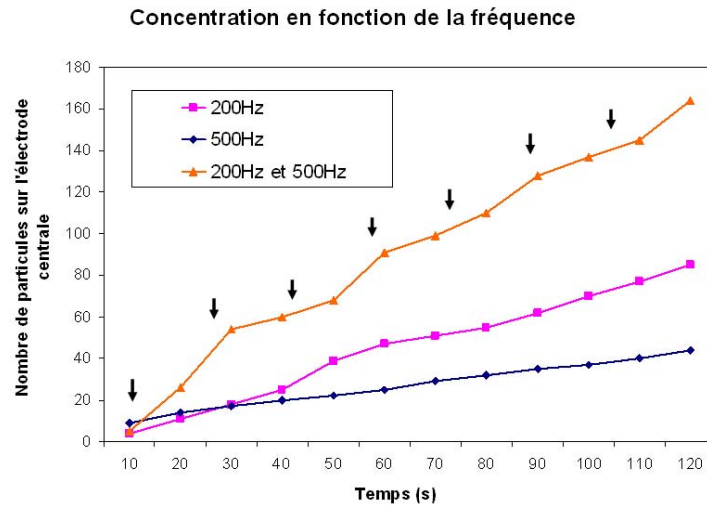


FIG. 3.30 – Nombre de particules sur l'électrode centrale en fonction de la fréquences du signal appliquée ($V_0 = 0,5V$). Les flèches noires indiquent les changements de fréquence pour la troisième courbe.

Ainsi on constate une amélioration d'un facteur 2 de la concentration de particules en utilisant simplement un changement régulier de fréquences (160+ particules au bout de 2min contre 80 particules à 200Hz). La hausse, plus rapide à l'origine, de la troisième courbe s'explique par des variations locales de la concentration en particules et n'a aucune répercussion sur la croissance de la courbe ensuite.

Dans les conditions expérimentales de ces expériences, le taux d'arrivée par diffusion est de $J_{diff} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ part/s}$. On obtient alors un rapport ν' de l'ordre de ≈ 210 pour la concentration obtenue en alternant les fréquences. C'est une amélioration considérable du processus de diffusion. On prolonge la discussion sur ces expériences, en comparant ces résultats avec les prédictions théoriques.

Nombre de particules :

Outre ce rapport ν' , que nous cherchons à rendre le plus grand possible, il peut être intéressant de calculer le nombre de particules accessibles N_{acc} présenté précédemment. Celui-ci représente le nombre de particules contenues dans les tourbillons générés par les flux électroosmotiques. Le tableau 3.7 donne les différentes mesures obtenues lors de ces expériences ainsi que les prédictions théoriques.

TAB. 3.7 – Volumes et quantités de particules relatifs aux expériences. La première ligne est le volume des tourbillons au dessus de l'électrode centrale. La deuxième, celui au dessus de la contre-électrode (couronne).

	200Hz	500Hz	200Hz – 500Hz
Volume centrale (m^3)	$1,34 \cdot 10^{-12}$	$6,79 \cdot 10^{-13}$	$1,34 \cdot 10^{-12}$
Volume couronne (m^3)	$2,61 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-13}$
Particules à $t = 0$	51	30	66
Particules observées (2min)	85	44	164
"Rendement"	166%	133%	248%

Le volume liquide pris en compte pour la concentration à 200Hz et 500Hz est celui simplement situé au-dessus de l'électrode centrale, tandis que pour le cas 200Hz – 500Hz, on considère à la fois les particules piégées dans les grands tourbillons mais aussi dans ceux qui se forment au-dessus de la couronne à $f = 500\text{Hz}$ (fréquence à laquelle elles se concentrent).

Ces informations nous montrent précisément qu'il y a bien un renouvellement très rapide des particules en solution, car même au bout de deux minutes, on observe de 1,3 à 2,5 fois plus de particules que présentes dans le volume occupé par les tourbillons à $t = 0$.

Taux d'arrivée :

La dernière confrontation entre les données fournies par l'expérience et les prédictions théoriques concerne les taux d'arrivées de particules à la surface. Ceux-ci ont été calculés à l'aide du modèle pour les deux fréquences concernées par ces expérimentations, c'est-à-dire 200Hz et 500Hz. Nous avons considéré que la concentration obtenue en alternant les fréquences appliquées résultait de la somme de celle sur l'électrode centrale à 200Hz et de celle sur la couronne à 500Hz. Les différentes valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 3.8.

TAB. 3.8 – Taux théoriques et observés d'arrivées de particules sur l'électrode centrale (en part/s).

	200Hz	500Hz	200 – 500Hz
Taux théoriques	63,6	42,2	$63,6 + 17,4 = 81,1$
Taux observés	42,5	22	82

Ainsi le modèle prédit des résultats dont l'ordre de grandeur coïncide parfaitement avec les observations faites sur les concentrateurs. Les estimations faites pour les deux premières colonnes de ce tableau sont supérieures (facteur 1,5 à 2) par rapport aux expériences. Cette tendance est assez logique car toutes les particules passant au contact de l'électrode ne restent pas à sa surface et peuvent repartir dans le fluide piégées dans les tourbillons. L'estimation de l'expérience 200 – 500Hz est très bonne. On aurait pu s'attendre à ce qu'elle soit, comme les deux autres, supérieure aux observations. Néanmoins elle ne prend pas en compte la totalité des effets qui ont lieu lors de ces changements de fréquences et sous-évalue donc probablement l'apport de particules à la surface du concentrateur.

3.3.3 Fonctionnement en milieu biologique

L'objectif premier de ces concentrateurs est d'être utilisés sur des membranes piezoélectriques afin de diminuer le temps de détection d'espèces biologiques en solution. Des expériences dans des conditions expérimentales proche de celles exigées en biologie ont donc été réalisées.

Influence de la fonctionnalisation

Le tableau 3.9 résume les taux observés de concentration sur des concentrateurs de petite taille après fonctionnalisation électrochimique diazonium ou polypyrroles.

TAB. 3.9 – Concentrations expérimentalement mesurées sur des électrodes de $100\mu\text{m}$ de diamètre fonctionnalisées avec diazonium ou polypyrroles à 400Hz , $V = 250\text{mV}$ et $C_0 = 4.10^7 \text{part/ml}$.

	l_{gap}	l_{ce}	Diazonium	ν'	Polypyrroles	ν'
Puce 1	$5\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,179	55,9	0,057	17,8
Puce 2	$20\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,128	40,0	0,178	55,6
Puce 3	$40\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,100	31,3	0,076	23,8
Puce 4	$80\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,056	17,5	0,166	51,9
Puce 5	$40\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,110	34,4	0,174	54,4
Puce 6	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,052	16,3	0,119	37,2
Puce 7	$80\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	0,099	30,9	0,121	37,8
Puce 8	$5\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	0,063	19,7	0,101	31,6
Puce 9	$10\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$			0,104	32,5
Puce 10	$10\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$			0,069	21,6

L'ensemble de ces résultats est à comparer à ceux présentés dans la première colonne du tableau 3.6. Le taux d'arrivée par diffusion (similaire dans les deux cas, diazonium et pyrroles) était de $J_{\text{diff}} = 3,2.10^{-3}$. On constate qu'avant et après fonctionnalisation, il y a un rapport 2 à 3 suivant les puces et les fonctionnalisations (le diazonium semble moins favorable que les polypyrroles). Les rapports ν' restent bons dans tous les cas. Cette diminution d'arrivée de particules s'expliquent par un effet capacitif supplémentaire créé par la couche déposée sur l'or. La figure 3.31 donne le nombre de particules en fonction du temps sur la puce 8.

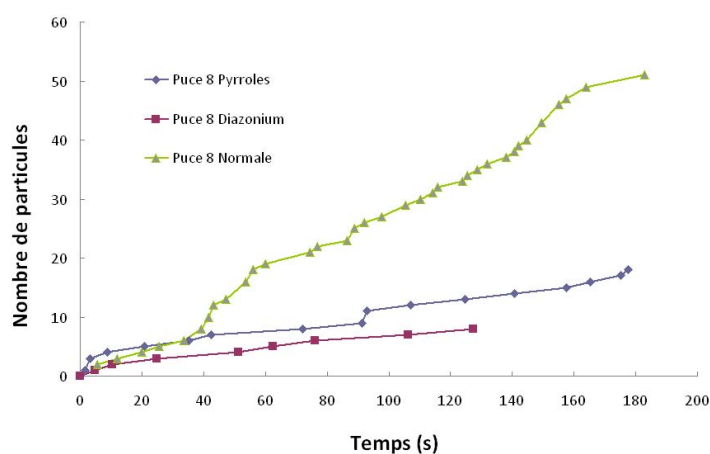


FIG. 3.31 – Courbes obtenues sur les puces 8 pour 2 fonctionnalisations et l'or à nu. Les conditions d'expérimentations sont les mêmes que celles exposées précédemment.

De plus, nos expériences n'ont pas montré de différence significative dans les vitesses de concentration en fonction du temps d'électrochimie. Nous supposons qu'au-delà de la formation d'une couche très fine à la surface, peu de molécules réagissent encore, et ce quelque soit le temps choisi. On obtient donc des taux de concentration constants malgré la modification des paramètres expérimentaux d'électrochimie.

Expérimentations biologiques

Suite à la validation de la concentration sur des surfaces potentiellement spécifiques à une particule ou biomolécule, il devenait nécessaire d'étudier le comportement des concentrateurs avec d'autres paramètres issus de la biologie.

Le problème du buffer

Le principal problème des solutions biologiques est l'utilisation de liquides à grande conductivité ($\sigma > 100 \text{ mS/m}$) afin de conserver la spécificité et la conformation des objets biologiques en solution. En augmentant fortement la conductivité d'une solution, on décale la fréquence de transition vers les plus hautes fréquences. Or, quand on augmente la fréquence, la chute de tension aux bornes de la double couche électrique diminue et la charge contenue dans celle-ci est donc plus faible (conformément à l'équation de Boltzmann). On observe alors une disparition des effets électroosmotiques. A hautes conductivités (voir figure 1.29), l'électroosmose devient très peu efficace sur les particules de $1 \mu\text{m}$ pour des fréquences de l'ordre de 1 kHz .

Afin de minimiser ce problème au maximum, nous avons testé de nombreux buffers et plusieurs dilutions de ceux-ci. En parallèle, des études d'accroches spécifiques ont été menées sur la QCM-D afin de valider la dilution du buffer du point de vue biologique et la reconnaissance entre biomolécules. Plusieurs solutions ont été retenues et les expériences continuent à leur sujet (PB à 10 mM pour Straptavidine/biotine) et Tris-EDTA.

Streptavidine/biotine

Une réaction typique et robuste en milieu biologique est l'interaction biotine/streptavidine. Nous avons décidé d'en faire notre première étape de validation de la concentration et de l'accroche en milieu biologique. Pour cela, deux couches fonctionnalisées ont été utilisées : les polypyrroles avec des fonctions biotine, et la couche de Thiol préparée spécifiquement pour cela.

Ces deux couches ont été validées à l'aide de streptavidine biotine diluée dans du buffer PB 5 mM qui a permis de confirmer la spécificité des couches et la validité de ce buffer de faible conductivité ($\sigma \approx 8 \text{ mS/m}$). L'étape suivante fût de valider l'accroche de particules de latex recouvertes de streptavidine (de diamètre $1 \mu\text{m}$, 250 nm ou 50 nm). L'accroche s'est avérée beaucoup plus difficile dans ces cas-là, et nous avons alors décidé de passer en flux [192] car trop d'interactions non-spécifiques avaient lieu entre les sphères et la surface. Malgré ces précautions, et également des modifications des propriétés du buffer, nous n'avons pas encore obtenu de résultats fiables et intéressants sur cette réaction.

Concentrateurs et membranes résonantes

Ces paragraphes mettent en avant quelques points particuliers, observés lors des expériences, qui sont importants pour la concentration de particules sur les membranes mécaniques.

Membranes et géométries :

Comme l'illustre la figure 3.3, les membranes ne sont pas plates mais légèrement plus épaisses ($1 - 2\mu m$) à l'emplacement de la couche piézo-électrique. Plusieurs expériences de concentration ont eu lieu, à la fois sur des puces de tests ou une surépaisseur avait été artificiellement placée au centre de l'électrode, et sur des membranes résonantes. Aucune expérience n'a montrée de dépendance spécifique aux aspects géométriques.

Néanmoins, les multiples étapes de fabrication nécessaires aux membranes génèrent une surface très rugueuse, et la fabrication des concentrateurs intervient en dernier lieu. Ainsi, l'or obtenu n'est pas régulier et ces aspérités peuvent augmenter sensiblement l'accrochage non spécifique de particules en suspensions par DEP. En effet, les pics créent des effets de pointe non négligeables qui attirent et "collent" les sphères de latex en suspension.

Dégradation des métaux :

L'utilisation sur de longues périodes ($>30min$) et dans des tampons de salinité élevée peut entraîner une forte dégradation de l'or et ainsi hypothéquer le fonctionnement du concentrateur sur de longues périodes. Ce problème doit absolument être résolu avant une utilisation autonome des capteurs. La figure 3.32 montre les dégâts qui peuvent être causés en moins d'une heure d'utilisation (couronne extérieure).

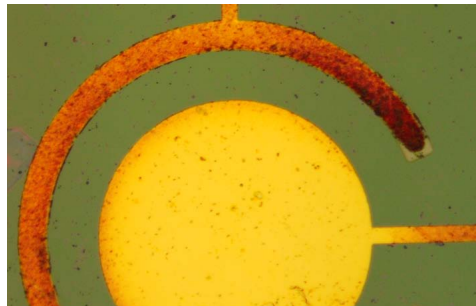


FIG. 3.32 – Illustration de la dégradation des matériaux après 45' d'utilisation prolongé dans un buffer HBS. L'électrode centrale est recouverte de polypyrroles. L'électrochimie est la plus intense aux pointes la couronne extérieure, là où il y a la plus grande densité de courant.

Comme le montre cette photographie, l'utilisation de polypyrroles sur l'électrode centrale a protégé celle-ci de la dégradation tandis que l'électrode externe se dissolvait lentement par électrochimie dans le liquide (on peut également remarquer que l'or semble se déposer plus loin sur le dioxyde de silicium). L'utilisation d'une couche de titane ou de platine juste au-dessus de l'or permet également de s'affranchir de ce problème et d'éviter au maximum l'électrochimie pendant les mesures. Néanmoins ces métaux sont très rigides et peuvent nettement influencer les performances résonantes de notre capteur. Ainsi, l'utilisation de polypyrroles en tant qu'isolant de l'or et couche spécifique semble être une solution idéale à ce problème.

3.3.4 Conclusion et règle de design

Afin de dresser un bilan des multiples expériences réalisées et des comportements observés, on donne dans cette sous-partie quelques règles de design pour la fabrication de futurs concentrateurs.

Dimensions

Le premier enseignement à tirer concernant l'électroosmose porte sur les dimensions de nos électrodes. Les tailles minimales testées ont été de $100 - 5 - 5(\mu m)$ et maximales de $525 - 52,5 - 125(\mu m)$ respectivement pour l'électrode centrale, l'écart et la contre-électrode. Ces deux types de capteurs ont donné tous deux des résultats très satisfaisants.

La taille minimale de concentration sur une électrode se situe entre $5\mu m$ et $20\mu m$. En effet, à trop petite dimension, le flux liquide occupe toute la surface métallique et il n'y a pas de dépôts possible pour les objets en suspension.

Le gap doit être conservé assez grand pour ne pas créer d'effets diélectrophorétique trop intenses. Ceux-ci peuvent en effet très rapidement attirer les particules dans les champs électriques forts entre les deux électrodes et donc empêcher la concentration des particules au centre du capteur.

La taille de l'électrode centrale peut, quant à elle poser problème. En effet, plus elle est large, et plus les flux nécessaires pour emporter les particules vers le centre doivent être importants. Cela nécessite bien souvent des tensions électriques non négligeables, surtout dans des milieux salins ($V > 1V$), pouvant ainsi générer des réactions électrochimiques.

Conductivité

La conductivité doit être aussi basse que possible pour atteindre une zone confortable ($\sigma = 0,1 - 10mS/m$) qui permet de générer d'intenses flux électroosmotiques avec de faibles tensions électriques. Celles-ci doivent être également les plus faibles possibles pour éviter les interactions avec le liquide et les autres parties électroniques utilisées dans le capteur lors de la concentration et de la détection.

Fonctionnalisation

Une fonctionnalisation robuste et spécifique est l'objectif de tout biocapteur. La couche de polypyrroles présentée dans ce chapitre nous paraît une excellente solution ; elle présente les avantages suivants :

- Ce polymère est rigide et stable dans le temps.
- On peut lui associer de nombreuses fonctions différentes (oligonucléotides, ADN, Biotine).
- Elle empêche l'électrochimie de l'or.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis d'explorer le phénomène de l'électroosmose et plus particulièrement son application à la concentration contrôlée de particules sur une surface d'or, avant son intégration sur des capteurs résonants piézoélectriques.

Premièrement, après avoir présenté les capteurs concernés, on a expliqué le choix de l'électroosmose et donné ses principales caractéristiques. Un modèle complet a ensuite été écrit permettant de calculer le potentiel électrique et les mouvements fluides dans tout l'espace au-dessus des électrodes. Ces deux données nous ont permis de calculer les trajectoires des particules en suspension dans le liquide et de construire différents moyens de comparaison avec la diffusion, phénomène globalement utilisé dans l'utilisation des biocapteurs. La méthode de calculs numériques dite de collocation spectrale nous a permis de résoudre les équations maîtresses du problème et donc d'obtenir toutes les prévisions voulues.

Deuxièmement, afin de confirmer l'ensemble de ces prédictions ainsi que la validité de l'électroosmose pour concentrer des particules, nous avons fabriqué plusieurs lots de concentrateurs tests, et des membranes résonantes munies d'électrodes de concentration. Les influences de la fréquence du signal électrique, de la géométrie et de la fonctionnalisation sur les vitesses et taux de concentration ont été étudiées. Les expériences ont montré une très grande similitude avec les résultats donnés théoriquement, mais ont également mis en avant les limites de celui-ci (impédances, faible tension). Enfin, les concentrateurs ont été testés dans un contexte d'expérience biologique. Les plus grands problèmes se situent dans cette partie, et demandent encore de plus amples études afin d'être résolus. En effet, la conductivité des buffers utilisés en biologie est très forte, ce qui est peu favorable aux flux électroosmotiques.

Enfin, quelques règles de design ont été proposées pour de futures fabrications de concentrateurs. Ce chapitre nous a donc démontré l'utilisation de l'électroosmose pour concentrer des particules et son aptitude à générer des mouvements fluides grandement contrôlables sans partie mécanique en mouvement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

LES microsystèmes et plus spécifiquement les microTaS connaissent actuellement une forte phase de développement afin de mener à bien des tâches de grandes importances pour la biochimie et la médecine, sur des surfaces réduites et pour des faibles volumes. Ces systèmes fonctionnant principalement en milieu liquide reposent fortement sur la gestion et les transports des liquides utilisées pour les différentes réactions. Les actionnements électriques de fluides (diélectrophorèse, électrophorèse, électroosmose et électromouillage) offrent de nombreuses solutions pour accomplir de multiples tâches au sein de ces laboratoires sur puces. Ainsi le déplacement, le tri et la concentration de particules en suspension et le mélange sont possibles grâce à ces différentes solutions et sont des briques essentielles des systèmes complets. Plus spécifiquement l'électromouillage montre de grandes aptitudes à gérer des volumes finis et notamment des gouttes en les manipulant (déplacement, mélange, scission). L'électroosmose permet de générer des flux liquides dans des canaux permettant ainsi de propulser un fluide ou de mélanger le liquide en créant des tourbillons internes à l'écoulement.

Cette thèse a permis de mettre en lumière l'utilisation et l'intégration d'actionnements électriques de fluides au sein de microsystèmes performants.

L'électromouillage a tout d'abord été introduit dans un système de dépôts liquides parallélisés basés sur une rangée de 12 leviers en silicium microfabriqués appelé Bioplume. Il y a été utilisé de deux façons différentes. L'objectif premier était de remplir le canal du liquide que l'on souhaite déposer en appliquant une différence de potentiel entre le levier et le fluide. Une étude préalable a été réalisée dans des structures de tests gravées, et ont permis de valider le modèle théorique dédié à ce phénomène. Les expériences finales ont permis de montrer la possibilité de déplacer localement le fluide et d'extraire d'une goutte un doigt de liquide afin de charger spécifiquement le canal d'une plume.

Ensuite, afin de maîtriser au mieux le liquide et la façon dont il se dépose sur le substrat, l'utilisation d'une différence de potentiel entre le liquide et la surface de dépôt permet de moduler la taille de celui-ci. En effet, l'excès d'énergie donné ainsi à la goutte lui permet de s'étaler plus ou moins à la surface. On a ainsi démontré à la fois le contrôle de la taille du dépôt sur le substrat tout en conservant un volume utilisé faible, et ce sur des surfaces fortement hydrophobes.

L'électromouillage nous a donc permis, dans les deux cas, un contrôle précis de quantités finies (dimensions proches de celles des électrodes) de

fluides afin d'améliorer un système de dépôt liquide.

L'utilisation en microsystèmes de flux liquides est très pratique et ce notamment pour les capteurs et biocapteurs destinés à fonctionner en continu. Un des principaux écueils de ces systèmes est le temps de détection, surtout pour de faibles concentrations de réactifs. A la suite de la fabrication et de la validation de membranes vibrantes au LAAS-CNRS, nous avons proposé l'utilisation et l'implantation d'un système d'électrodes afin de créer des flux électroosmotiques à la surface. Les mouvements fluides créés par la différence de potentiel génèrent des tourbillons au-dessus des électrodes et amènent ainsi les particules en suspension à proximité du capteur et de sa couche sensible, accroissant fortement le nombre de particules accrochées. Afin de bien prendre en compte les différents problèmes et conditions géométriques, ainsi que les propriétés des fluides, un modèle théorique dédié a été créé afin de modéliser l'ensemble de ces idées. Un code numérique basé sur la collocation spectrale a été spécialement utilisé pour résoudre l'ensemble des équations sous Matlab et une interface graphique permet une utilisation simplifiée.

De nombreuses structures tests de différentes dimensions géométriques ont été testées afin de quantifier l'arrivée de particules sur le capteur et de confirmer le code numérique écrit préalablement. La concentration obtenue sur les électrodes centrales est $\approx 10^2$ fois supérieure à celle obtenue par diffusion, et donne de très grands espoirs pour l'implémentation sur les capteurs.

Plusieurs fonctionnalisations différentes ont été utilisées et l'électroosmose s'est montrée efficace dans les différents cas, même si une baisse significative de la vitesse a été observée, les couches supplémentaires créant une capacité parasite réduisant l'intensité du champ électrique.

Le principal problème a été observé lors de l'utilisation de ce phénomène en milieu biologique. Les solutions nécessaires au maintien de la conformation des couches et des espèces biologiques en solution ont en effet une grande conductivité et concentration saline. Ces conditions ne sont que peu propices au développement de flux électroosmotiques, et accélèrent les réactions chimiques dégradant les métaux. Une couche protectrice de métal (Pt) ou de polymères (polypyrroles) permet de protéger efficacement le concentrateur. Toutefois, les recherches continuent pour trouver une solution favorable à la fois à la concentration par électroosmose et à la bonne conservation des particules biologiques.

Finalement, la possibilité de l'utilisation de champs électriques au sein de microsystèmes pour déplacer et contrôler des fluides et augmenter la concentration de particules sur une surface sensible a été largement démontrée au cours de cette thèse. Ces premiers travaux au sein du groupe NBS du LAAS-CNRS laisse présager de futurs modules de déplacement et pré-concentration du fluide qui seront placés en amont et sur les microTaS en cours de développement et de fabrication.

PERSPECTIVES

LES deux utilisations d'actionnements électriques de fluides (électromouillage et électroosmose) démontrées et expérimentées dans cette thèse mettent en avant leur grande utilité au sein des microsystèmes. De nombreux points restent néanmoins à améliorer et à prolonger afin de continuer à exploiter au maximum ces effets au sein des microTaS développés.

L'utilisation de l'électromouillage telle que présentée dans cette thèse nous paraît satisfaisante et démontre pleinement la grande versatilité et facilité d'implémentation de cet actionnement électrique de fluide. Ce phénomène reste très adéquat pour déplacer des volumes finis de liquide et notamment des gouttes entre différents sites sur un microTaS.

La partie principale de ces perspectives est dédiée au troisième chapitre de cette thèse. A la fois pour donner des pistes d'amélioration du projet actuel, mais également de prolongation. Les premières propositions se basent sur le modèle numérique et physique actuel. On propose ensuite quelques avancées futures dans les expérimentations et notamment celles orientées dans la biologie. Enfin, on propose une vision à plus grande échelle de ce que pourrait devenir ce projet.

MODÈLE PHYSIQUE ET NUMÉRIQUE

La description actuelle de la double couche électrique est fidèle aux mesures, néanmoins, le modèle physique de chute de potentiel à travers cette couche pourrait être amélioré pour prendre en compte les effets stériques et de haut potentiel, afin d'obtenir une modélisation plus fidèle. De plus, les effets électrochimiques commencent à devenir important lors de l'utilisation de solutions dédiées à la biologie avec de fortes conductivités et une concentration saline générant ainsi des courant ioniques à la surface des électrodes et modifiant le phénomène d'électroosmose.

Ces modifications et améliorations du modèle pour obtenir des réponses plus précises et plus versatiles peuvent passer par deux méthodes. La première est un approfondissement de la méthode de la collocation spectrale. En effet, plusieurs manipulations matricielles et des coordonnées sont possibles pour diminuer le temps de calcul ainsi qu'augmenter la précision de ce modèle le rendant ainsi plus performant.

Un passage à l'utilisation de Comsol, logiciel de modélisation physique très utilisé actuellement [193], peut également permettre une plus grande souplesse. Cette étape est en cours de réalisation dans notre groupe et devrait permettre de confirmer les résultats d'ores et déjà obtenus et valider par l'expérience et de continuer les développements théoriques de ce problème.

EXPÉRIMENTATIONS

Comme exposé à la fin de cette thèse, le travail doit maintenant se porter principalement sur les milieux biologiques afin de trouver les meilleures conditions pour réaliser concentration et détection synchronisée. Les travaux entrepris au cours des derniers mois de thèse sur cette thématique n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Les expérimentations étaient soit confrontées à une absence de reconnaissance biologique nette, soit à une impossibilité de concentrer correctement sans mettre en danger le concentrateur et les particules en solution. Néanmoins une optimisation des différents paramètres devrait permettre d'obtenir des résultats convaincants sur l'efficacité de ce concept. D'autres méthodes de concentration, basées sur les flux électrothermiques [194, 195, 196] créés à plus haute fréquence ($\approx 100kHz$) et valables dans les fluides à grande conductivité pourraient également résoudre cet écueil.

A PLUS GRANDE ÉCHEANCE

L'intégration d'un module de concentration (d'ores et déjà entamée) n'est qu'une étape vers la fabrication d'un microTaS complet de diagnostic mais surtout d'alerte. L'actionnement électrique de fluide telle que détaillée dans cette thèse aura une part importante à y jouer en permettant la manipulation des liquides et des particules en suspension ouvrant ainsi de nombreuses possibilités d'optimisation et d'accélération de détection [186]. L'intégration en amont d'un bloc complet permettant, tri, pré-concentration et contrôle des caractéristiques du fluide (concentration saline, conductivité) paraît un objectif ambitieux mais réalisable dans les prochaines années. Les nombreuses manipulations de fluides et de particules, et leur compréhension extensive ouvrent de nombreux espoirs pour la prolongation des travaux sur les microsystemes appliqués à la biologie.

ANNEXES

A

A.1 CALCUL DE LA NOUVELLE CAPACITÉ

Comme vu dans le chapitre 2, dédié à l'électromouillage continu dans des canaux de taille micrométrique, notre première prise en compte de la capacité surfacique et de son calcul ne reflète pas du tout la réalité expérimentale. Afin d'obtenir de meilleurs résultats, nous avons calculé une capacité décrivant mieux la forme de la couche hydrophobe dans les canaux. Ce calcul se base sur la représentation A.1.

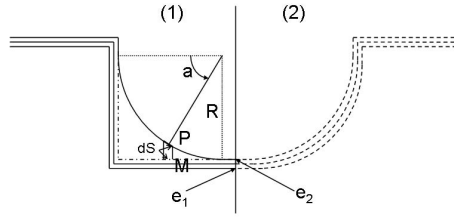


FIG. A.1 – Modèle géométrique du calcul de la capacité surfacique. 1) Nouveau calcul de l'épaisseur prenant en compte la sur-épaisseur angulaire. 2) Profil utilisé dans le premier calcul des tensions seuils.

La première contribution est celle représentée sur le coté 2 de la figure A.1. Elle vaut :

$$C_1 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0}{e_1 \epsilon_2 + e_2 \epsilon_1} \quad (\text{A.1})$$

où e_1 et e_2 sont, respectivement, les épaisseurs de SiO_2 et de couche hydrophobique à son minimum (approximativement $1\mu\text{m}$), et ϵ_1 et ϵ_2 les permittivités diélectriques relatives de ces matériaux. La deuxième composante correspond à la surépaisseur de couche hydrophobe dans les angles, elle s'exprime :

$$C_2 = \frac{\epsilon_2 \epsilon_0}{PM} \quad (\text{A.2})$$

avec

$$PM = R [1 - \sin(a)] \text{ pour } \frac{\pi}{4} \leq a \leq \frac{\pi}{2} \quad (\text{A.3})$$

Ainsi l'expression de la nouvelle capacité locale en M est :

$$dc' = \left(\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) dS \quad (\text{A.4})$$

$$dc' = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0}{(e_1/R) \epsilon_2 + (e_2 R) \epsilon_1 + \epsilon_1 [1 - \sin(a)]} da L$$

et on peut ainsi en déduire :

$$c' = 4L \int_{\pi/4}^{\pi/2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0}{(e_1/R) \epsilon_2 + (e_2 R) \epsilon_1 + \epsilon_1 [1 - \sin(a)]} da \quad (\text{A.5})$$

On trouve ainsi pour un canal de $100\mu\text{m}$ de large :

$$C' = \frac{c'}{LP_{ell}} + \frac{A}{LP_{ell}} C_1 = 5,93 \cdot 10^{-6} \text{ Fm}^{-2} \quad (\text{A.6})$$

le deuxième terme représente la capacité surfacique des zones plus conformes (centre du canal) et A est la surface occupé par ces zones.

A.2 CALCUL DES CONDITIONS AUX LIMITES FLUIDES

Il s'agit ici de détailler le calcul des conditions aux limites nécessaires sur l'axe de symétrie de notre problème pour l'équation de mouvement fluide écrite pour la fonction courant ψ , que l'on rappelle ci-dessous :

$$\frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -\nabla^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \quad (\text{A.7})$$

On sait que ψ est bien définie en $r = 0$, il faut donc que l'équation A.7 ne présente pas de singularités en ce point. Or il est apparent qu'il y a de nombreuses divisions par $1/r$ qui peuvent donc donner lieu à des singularités que nous devons supprimer. Sachant que ψ existe en tout point de l'espace et que les vitesses v_r et v_y sont bien définie en $r = 0$, on écrit le développement limité de ψ autour de ce point :

$$\psi(r, y) = \sum_{n=0} a_n(y) r^n \quad (\text{A.8})$$

On rappelle la définition de la fonction courant :

$$(v_y, v_r, 0) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r}, -\frac{\partial \psi}{\partial y}, 0 \right) \quad (\text{A.9})$$

Le calcul de v_r pose une singularité qui nécessite simplement que a_0 soit une constante, par contre celui de v_y est plus problématique. En utilisant A.8 et A.9, on a alors :

$$v_y = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{1}{r} \sum_{n=0} n a_n(y) r^{n-1} \quad (\text{A.10})$$

Le terme en $n = 0$ ne pose pas de problème (car il est nul), et les termes en $n \geq 2$ non plus car la puissance de r est positive ou nulle. Calculons pour le terme pour $n = 1$, on obtient alors :

$$\frac{a_1(y)}{r} \quad (\text{A.11})$$

or ce terme est singulier en $r = 0$, et on doit donc imposer la première condition $a1_x = \frac{\partial \psi}{\partial r}|_{r=0} = 0$. La seconde condition est plus complexe à obtenir. En effet, il faut maintenant vérifier que l'équation différentielle ne présente pas de singularité, on développe donc l'équation A.7 :

$$\frac{\partial}{\partial r} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \nabla^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A.12})$$

se réécrit :

$$\begin{aligned} (1) : & -\frac{1}{r} \frac{\partial^4 \psi}{\partial y^4} \\ (2) : & \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r \partial y^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^4 \psi}{\partial r^2 \partial y^2} \\ (3) : & \frac{1}{r^2} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r \partial y^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial^4 \psi}{\partial r^2 \partial y^2} \\ (4) : & -\frac{3}{r^4} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{3}{r^3} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r^3} + \frac{1}{r} \frac{\partial^4 \psi}{\partial r^4} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

avec

$$(1) + (2) + (3) + (4) = 0 \quad (\text{A.14})$$

En utilisant le développement limité de ψ dans les différents termes écrits ci-dessus, on développe et simplifie les calculs pour les différentes valeurs de n possibles. $n = 1$ nous redonne la condition déjà fixée précédemment, et $n = 2$ ne mène à rien car tous les termes s'annulent. $n = 3$, par contre permet d'arriver au terme solitaire suivant :

$$-\frac{3a_3(x)}{r^2} \quad (\text{A.15})$$

Afin de supprimer la singularité qu'il génère, il faut donc annuler le terme $a_3(x)$ sur l'axe de symétrie de notre problème, on obtient donc la deuxième condition aux limites :

$$a_3(x) = \frac{\partial^3 \psi}{\partial r^3} = 0 \quad (\text{A.16})$$

On peut ainsi définir complètement notre fonction dans l'espace désiré.

A.3 CODE MATLAB

Le code est séparé en plusieurs fichiers afin de permettre plus de lisibilité et de facilité d'exploitation, on donne la liste ci-dessous :

- 'GUI2.m' : Interface graphique qui appelle le fichier 'Executable-Gui.m' non détaillé ici.
- 'Executable.m' : Fichier principal d'appel des fonctions, peut-être utilisé sans l'interface.
- 'CollocSpectralePotentielmembrane.m' : Code de collocation spectrale pour le calcul de la fonction ϕ .
- 'collocSpectraleFluidemembrane.m' : Code de collocation spectrale pour le calcul de la fonction ψ .
- 'TraceParticules.m' : Tracé de la trajectoire d'une particule
- 'chebdif.m' : Construction des matrices de dérivation sur la base des polynômes de Chebyshev.
- 'chebint.m' :
- 'ValeurMoyenne.m' et 'InterpolationX.m' : Fonctions annexes de calculs intermédiaires (non donnés).

Afin de ne pas trop alourdir cette annexe, on ne présente ici que les fichiers d'ordre scientifique, on laisse ainsi de côté le fichier concernant l'interface graphique et son fichier associé. Le code présenté ci-dessous a été formaté pour ne pas dépasser des marges du document.

A.3.1 Executable.m

```

1  %%%% Code unifié de collocation spectrale pour l'électroosmose qui sera
2  %%%% utilise pour l'IHM
3  clear;
4  close all;
5

```

```

6  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
7  %% Choix de la géométrie:
8  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
9  %% 0 0 si plan 2 electrodes et electrodeP = 0
10 %% 0 1 si plan 3 electrodes
11 %% 1 0 si circ 2 electrodes (n'existe pas) et electrodeP = 0
12 %% 1 1 si circ "3 electrodes"
13 indicGeom = [1 1];
14
15 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
16 %% Choix pour la trajectoire des particules
17 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
18 %% 1 calcul de la trajectoire
19 %% 0 pas de calcul
20 partChoix = 1;
21
22 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
23 %% Definition des grandeurs physiques
24 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
25 %% Conductivite du fluide (Sm-1)
26 sigma = 1.7e-3;
27 %% Constante dielectrique du liquide (87 pour l'eau)
28 epsilon = 80;
29 %% Constante dielectrique du vide (F.m-1)
30 epsilon0 = 8.85e-12;
31 %% Viscosite dynamique du fluide (N.s.m-2)
32 eta = 1.08e-3;
33 %% Epaisseur de l'EDL (m)
34 lambdaD = 1e-8;
35 %% Rapport de capacite
36 Lambda = 0.28;
37 %% Epaisseur d'oxyde sur les electrodes (m):
38 epaisseurOxy = 000e-9;
39
40 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
41 % Calcul des forces qui s'exercent sur les particules en suspension
42 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
43 %% Densite de la particule (kg/m3):
44 rhoP = 1025;
45 %% Densite du fluide (kg/m3):
46 rhoF = 1000;
47 %% Nombre de reynolds de l'ecoulement autour de la particule:
48 Re = 0.001;
49 %% Constante de gravite (m/s2):
50 g = 9.81;
51 %% Rayon de la particule (m)
52 R = 0.5e-6;
53 %% Nombre de clausius Mosseti (SD)
54 ReKM = 0.5;
55 %% Masse d'une particule (kg)
56 mPart = 4*pi*R^3/3*rhoP;
57
58 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
59 %% Definition des parametres de l'experience
60 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
61 %% Potentiel positif applique a une electrode (V)Vrms/2
62 Vappl = 0.350;
63 %% Frequence du signal applique (Hz)
64 freq = 500;
65
66 %% Gap entre les deux electrodes (m)
67 gap = 40e-6;

```

```

68  %%% Taille de l'electrode (grande dans le cas 1) (m)
69  electrodeG = 200e-6;
70  %%% Taille de l'electrode (petite dans le cas 1 -- non valable (=0) pour le
71  %%% cas 0) (m)
72  electrodeP = 20e-6;
73
74  %%% nombre de points pour la collocation spectrale en X
75  nX = 60;
76  %%% nombre de points pour la collocation spectrale en Y
77  nY = 40;
78
79  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
80  %% Regroupement des donnees sous forme de matrice
81  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
82  Donnees = [sigma epsilon epsilon0 eta lambdaD Lambda epaisseurOxy];
83  DonneesP = [rhoP, rhoF, Re, g, R, ReKM, mPart];
84  Distance = [gap, electrodeG, electrodeP];
85
86  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
87  %% Probleme champ electrique, evaluation par collocation spectrale du
88  %% potentiel dans le milieu fluide puis de la vitesse de l'EDL.
89  %%
90  %% L'appel se fait en fonction de la geometrie
91  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
92  if(indicGeom(1) == 1)
93      [X, Y, vitesse, echelle, DEPx, DEPy, InfoTrace] = CollocSpectrale
94      PotentielMembrane(nX, nY, Vappl, freq, Distance, Donnees, indicGeom);
95  end
96
97
98
99  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
100 %% Probleme fluide resolu egalement par collocation spectrale en negligeant
101 %% les termes d'inertie.
102 %%
103 %% La resolution se fait en collocation spectrale avec deux domaines selon
104 %% X
105 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
106 %% Dedoublement de la vitesse. celle ci est obtenue pour la moitie de la
107 %% geometrie avec le calcul du champ electrique.
108 vitesse2 = zeros(1, nX*2);
109 vitesse2(1, 1:nX) = -vitesse(nX:-1:1);
110 vitesse2(1, nX+1:nX*2) = vitesse;
111
112 vitesse = real(vitesse');
113
114 Xgrad = X*echelle;
115
116 if(indicGeom(1) == 1)
117     [uMatInv, vMatInv, longueurT] = CollocSpectraleFluideMembrane(X, nX, nY,
118     Distance, Donnees, vitesse2, indicGeom);
119 end
120
121 longueurT = longueurT/2;
122
123 uMatInv = real(-1*uMatInv);
124 vMatInv = real(1*vMatInv);
125
126 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
127 %% Calcul de l'enveloppe des vortex
128 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
129 %% Calcul de la norme de la vitesse

```

```

130 Vtotal = sqrt(uMatInv.^2+vMatInv.^2);
131
132 %%% Memoire de l'enveloppe
133 EnVortex = zeros(nY, nX);
134
135 %%% Vitesse de reference (m/s)
136 Vref = 1e-6;
137
138 %%% Algo de calcul
139 for i=1:nX-1
140     for j=1:nY-1
141         if(Vtotal(j+1,i)>Vref)
142             EnVortex(j+1,i) = 1;
143         end
144         if(Vtotal(j,i+1)>Vref)
145             EnVortex(j,i+1) = 1;
146         end
147     end
148 end
149
150 [Xgri, Ygri] = meshgrid(X,Y);
151 figure(21)
152 surf(X(1:1:nX), Y(5:1:nY), Vtotal(5:1:nY,1:1:nX));
153 xlabel('r réduit à [-1 1]');
154 ylabel('y réduit à [-1 1]');
155 zlabel('Vitesse en microm/s');
156 title('Intensité de la vitesse totale')
157
158 figure(22);
159 surf(X(1:1:nX), Y(1:1:nY), EnVortex(1:1:nY,1:1:nX));
160 xlabel('r réduit à [-1 1]');
161 ylabel('y réduit à [-1 1]');
162 title('Représentation des points ou la vitesse est supérieure a 1microm/s')
163
164 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
165 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
166 %% Trace des trajectoires de particules Partie 2
167 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
168 %% Initialisation du probleme
169 %%% Increment temporel
170 dT = 0.05;
171
172 %%% Lieu de depart de la particule en microns
173 XpartDeb = -20e-6;
174 YpartDeb = -460e-6;
175
176 %%% Nombre d'increments du calcul
177 Ncalcul = 3000;
178
179 if (partChoix == 1)
180     TraceParticules(nX, nY, X, Y, Donnees, Distance, DonneesP, DEPx, DEPy,
181                     uMatInv, vMatInv, longueurT, dT, XpartDeb, YpartDeb, Ncalcul);
182 end

```

A.3.2 collocSpectralePotentiellmembrane.m

[illegible]

```

5 % nX nombre de points sur le domaine en x
6 % nY nombre de points sur le domaine en y
7 % Vappl potentiel applique aux electrodes
8 % freq frequence de la tension appliquee
9 % Distance : recapitulatif des donnees de distance de l'appareil
10 % Donnees : recapitulatif des donnees sur le fluide considere
11 % indicGeom : indication de geometrie
12 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
13 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
14 % Sortie de la fonction
15 % xiX : pour donner la repartition des points sur l'axe X
16 % xiY : pour donner la repartition des points sur l'axe Y
17 % vitesse : vitesse calculee du fluide a la surface des electrodes
18 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
19
20 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
21 %% Extraction des distances de la matrice Distance
22 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
23 gap = Distance(1);
24 electrodeG = Distance(2);
25 electrodeP = Distance(3);
26
27 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
28 %% Extraction des donnees physiques de la matrice Donnees
29 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
30 sigma = Donnees(1);
31 epsilon = Donnees(2);
32 epsilon0 = Donnees(3);
33 eta = Donnees(4);
34 lambdaD = Donnees(5);
35 Lambda = Donnees(6);
36 epaisseurOxy = Donnees(7);
37
38 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
39 %% Definition des facteurs d'homothetie X/Y
40 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
41 facteurY = 1;
42 facteurX = -1;
43
44 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
45 %% Obtention des matrices de derivation selon y jusqu'au 2eme ordre
46 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
47 [xiY,matderY] = chebdif(nY,2);
48 xiY = facteurY*xiY;
49
50 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
51 %% Obtention des matrices de derivation selon x jusqu'au 2eme ordre
52 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
53 [xiX,matderX] = chebdif(nX,2);
54 xiX = facteurX*xiX;
55 % Xgrille = repmat(xiX, nY, 1);
56 % Xmat = diag(Xgrille,0);
57 % xiX = xiX.^3
58
59 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
60 %% Calcul des indexs pour le debut et la fin des electrodes par rapport au
61 %% nombre total de points. (fraction de distance)
62 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
63 %% L'agrandissement designe la longueur totale de l'espace par rapport a
64 %% l'espace occupe par les electrodes et le gap.
65 agrandissement = 1.5;
66 if(indicGeom(2)==0)

```

```

67     longueurT = (gap/2+electrodeG)*agrandissement;
68     echelle = longueurT/2*abs(facteurX);
69
70     indexD1 = InterpolationX(2*((gap/2)/longueurT-1/2)*abs(facteurX), xiX);
71     indexF1 = InterpolationX(2*((gap/2+electrodeG)/longueurT-1/2)*
72                               abs(facteurX), xiX);
73 end
74
75 if(indicGeom(2)==1)
76     longueurT = (electrodeG/2+gap+electrodeP)*agrandissement;
77     echelle = longueurT/2*abs(facteurX);
78
79     indexF1 = InterpolationX(2*(electrodeG/2)/longueurT-1, xiX);
80     indexD2 = InterpolationX(2*(electrodeG/2+gap)/longueurT-1, xiX);
81     indexF2 = InterpolationX(2*(electrodeG/2+gap+electrodeP)/longueurT-1,
82                               xiX);
83 end
84
85 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
86 %% Definition des matrices de derivee en Y
87 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
88 matderGlobY=zeros(nX*nY, nX*nY, 2);
89 for m=1:2
90     for i=1:nX
91         matderGlobY((1+(i-1)*nY:i*nY), (1+(i-1)*nY:i*nY),m)=facteurY^m*
92                               matderY(:, :, m);
93     end
94 end
95
96 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
97 %% Definition des matrices de derivee en X
98 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
99 matderGlobX=zeros(nX*nY, nX*nY, 2);
100 for m=1:2
101     for j=1:nY
102         matderGlobX(j:nY:(nX-1)*nY+j, j:nY:nY*(nX-1)+j,m)=facteurX^m*
103                               matderX(:, :, m);
104     end
105     %matderGlobX(:, :, m) = (3*Xmat.^ (2)).^m*matderGlobX(:, :, m);
106 end
107
108 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
109 %% Creation de la matrice pour le calcul du Laplacien
110 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
111 xiX = xiX +1;
112 for i=1:nX
113     Xgrille((i-1)*nY+1:i*nY )= xiX(i);
114 end
115 xiX = xiX -1;
116 Xmat = diag(Xgrille,0);
117 %%% Attention laplacien en circulaire ici (*r)
118 Lapla = Xmat^(1)*matderGlobY(:, :, 2)+matderGlobX(:, :, 1)+Xmat^(1)*
119                               matderGlobX(:, :, 2);
120
121
122 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
123 %% Vecteur des CLs a imposer en y=0 on utilise les indexs calculés
124 %% precedemment pour respecter la geometrie.
125 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
126 vectPot=zeros(nX*nY,1);
127 testElectrode = zeros(nX,1);
128

```



```

129 if(indicGeom(2)==0)
130     for i=indexD1:indexF1
131         vectPot(i*nY,1)= +Vappl;
132         testElectrode(i) = 1;
133     end
134 end
135 if(indicGeom(2)==1)
136     for i=1:indexF1
137         vectPot(i*nY,1)= +Vappl;
138         testElectrode(i) = 1;
139     end
140     for i=indexD2:indexF2
141         vectPot(i*nY,1)= -Vappl;
142         testElectrode(i) = 1;
143     end
144 end
145
146 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
147 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
148 %% Conditions aux Limites
149 %% Mise dans la matrice Laplacien
150 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
151 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
152 %% CL de continuite du potentiel electrique sur la ligne inferieure du
153 %% domaine imposee sur la premiere ligne du domaine
154 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
155 for i=1:nX
156     Lapla(i*nY,:)=matderGlobY(i*nY,:,1);
157 end
158 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
159 %% CL de continuite du potentiel electrique sur la ligne superieure du
160 %% domaine imposee sur la premiere ligne du domaine
161 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
162
163 for i=1:nX
164     Lapla((i-1)*nY+1,:)=matderGlobY((i-1)*nY+1,:,1);
165 end
166
167 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
168 %% CL de continuite de V sur la colonne droite du domaine imposee sur la
169 %% colonne droite.
170 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
171
172 for i=1:nY
173     Lapla((nX-1)*nY+i,:)=matderGlobX((nX-1)*nY+i,:,1);
174 end
175
176 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
177 %% CL sur la colonne gauche du domaine
178 %% Si cas 2 electrodes alors le potentiel est nul
179 %% Si cas 3 electrodes alors le potentiel ne l'est pas
180 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
181 if(indicGeom(2)==0)
182     for i=1:nY
183         Lapla(i,:)=0;
184         Lapla(i,i)=1;
185     end
186 end
187 if(indicGeom(2)==1)
188     for i=1:nY
189         Lapla(i,:)=matderGlobX(i,:,1);
190     end

```

```

191 end
192
193 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
194 %% Definition de la CL sur les electrodes
195 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
196 %% Version capacite pure et utilisation de l'oxyde
197 %  $C0 = (\lambda D / (\epsilon \epsilon_0) + \text{epaisseurOxy} / (3.9 \epsilon_0))^{-1}$ ;
198 %  $\text{rapport} = -1 \sigma / (\text{echelle} \sqrt{-1} * 2 \pi \text{freq} * C0)$ ;
199
200 %% Utilisation de l'impedance mesuree a l'impedancemetre
201 % Impedance de l'electrode centrale
202 %  $\text{partieReelle} = 10^{(5.714)} * 10^{(-0.187 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %grande
203 %  $\text{partieImag} = 10^{(6.34)} * 10^{(-0.552 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %grande
204  $\text{partieReelle} = 10^{(6.528)} * 10^{(-0.373 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %moyenne
205  $\text{partieImag} = 10^{(7.128)} * 10^{(-0.600 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %moyenne
206
207 % Impedance de la couronne
208 %  $\text{partieReelle2} = 10^{(5.705)} * 10^{(-0.194 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %grande
209 %  $\text{partieImag2} = 10^{(6.335)} * 10^{(-0.555 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %grande
210  $\text{partieReelle2} = 10^{(6.103)} * 10^{(-0.2629 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %moyenne
211  $\text{partieImag2} = 10^{(7.459)} * 10^{(-0.757 * \log_{10}(\text{freq}))}$ ; %moyenne
212
213 if(indicGeom(2)==0)
214     for i=indexD1:indexF1
215         Lapla(i*nY,:)=rapport*matderGlobY(i*nY,:,1);
216         Lapla(i*nY,i*nY)=1+Lapla(i*nY,i*nY);
217     end
218 end
219
220 xiX = xiX+1;
221 if(indicGeom(2)==1)
222     fraction = 1/indexF1;
223     Zdl1 = (partieReelle/fraction - sqrt(-1)*partieImag*fraction);
224     rapport1 = -1*sigma*Zdl1*echelle;
225     Lapla(nY,:)=rapport1*matderGlobY(nY,:,1);
226     Lapla(nY,nY)=1+Lapla(nY,nY);
227     for i=2:indexF1
228         fraction = 1/indexF1;
229         Zdl1 = (partieReelle/fraction - sqrt(-1)*partieImag*fraction);
230         rapport1 = -1*sigma*Zdl1*echelle;
231         Lapla(i*nY,:)=rapport1*matderGlobY(i*nY,:,1);
232         Lapla(i*nY,i*nY)=1+Lapla(i*nY,i*nY);
233     end
234     for i=indexD2:indexF2
235         fraction = 1/(indexF2-indexD2);
236         Zdl2 = (partieReelle2/fraction - sqrt(-1)*partieImag2*fraction);
237         rapport2 = -1*sigma*Zdl2*echelle;
238         Lapla(i*nY,:)=rapport2*matderGlobY(i*nY,:,1);
239         Lapla(i*nY,i*nY)=1+Lapla(i*nY,i*nY);
240     end
241 end
242 xiX = xiX-1;
243
244 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
245 %% Inversion du laplacien et on multiplie par le vecteur potentiel
246 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
247 %% Vvect est le potentiel dans tout l'espace sous forme de vecteur.
248 Vvect = pinv(Lapla)*vectPot;
249
250 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
251 %% Calcul direct de la vitesse par la formule de Green et al.
252

```



```

315 figure(4);
316 VitesseTrace = -dVreduit(nX:-1:1);
317 Xtrace = (xiX+xiX(indexF1))*echelle;
318 plot(Xtrace, VitesseTrace);
319 xlabel('r réduit à [-1 1]');
320 ylabel('Vitesse en microm/s');
321 title('Tracé de la vitesse pour comparaison avec les expériences');
322 InfoTrace(:,1) = real(Xtrace);
323 InfoTrace(:,2) = real(VitesseTrace);

```

A.3.3 collocSpectraleFluidemembrane.m

```

1  function [uMatInv,vMatInv,longueurT] = CollocSpectraleFluideMembrane(X, nX,
2                                     nY, Distance, Donnees, vitesse, indicGeom);
3  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
4  %% Entree de la fonction
5  %% nX  nombre de points sur le domaine sur l'axe x
6  %% nY  nombre de points sur le domaine en y
7  %% Distance recapitulatif des donnees de distance de l'appareil
8  %% Donnees : recapitulatif des donnees sur le fluide considere
9  %% vitesse : vitesse d'entree a la surface des electrodes.
10 %%
11 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
12 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
13 %% Sortie de la fonction
14 %% uMatInv: matrice des vitesses horizontales
15 %% vMatInv: matrice des vitesses horizontales
16 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
17 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
18 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
19 %% Extraction des distances de la matrice Distance
20 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
21 gap = Distance(1);
22 electrodeG = Distance(2);
23 electrodeP = Distance(3);
24
25 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
26 %% Extraction des donnees physiques de la matrice Donnees
27 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
28 sigma = Donnees(1);
29 epsilon = Donnees(2);
30 epsilon0 = Donnees(3);
31 eta = Donnees(4);
32 lambdaD = Donnees(5);
33 Lambda = Donnees(6);
34
35 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
36 %% Definition des facteurs d'homothetie X/Y
37 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
38 facteurY = 1;
39 facteurX = -1;
40
41 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
42 %% Obtention des matrices de derivation selon y jusqu'au 4eme ordre
43 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
44 [xiY,matderY] = chebdif(nY,4);
45 xiY = facteurY*xiY;
46
47 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
48 %% Obtention des matrices de derivation selon x jusqu'au 4eme ordre

```

[illegible]

[illegible]

```

173 %% Mise dans la matrice biLaplacien
174 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
175 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
176 %% Nullite des vitesses u et v sur la colonne de droite du domaine imposee
177 %% sur les deux dernieres colonnes (droite)
178 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
179 for i=1:nY
180     biLapla((nX-1)*nY+i,:)=matderGlobY((nX-1)*nY+i,:,1);
181     biLapla((nX-2)*nY+i,:)=matderGlobX((nX-1)*nY+i,:,1);
182 end
183 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
184 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
185 %% Nullite de la vitesse v sur la ligne d'en bas du domaine imposee
186 %% sur la troisieme ligne en partant du haut
187 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
188 for i=1:nX
189     biLapla((i-1)*nY+1,:)=matderGlobX(i*nY,:,1);
190 end
191 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
192 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
193 %% Nullite des vitesses u et v sur la ligne du haut du domaine imposee
194 %% sur les deux premieres lignes du haut
195 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
196 for i=1:nX
197     biLapla((i-1)*nY+3,:)=matderGlobX((i-1)*nY+1,:,1);
198     biLapla((i-1)*nY+2,:)=matderGlobY((i-1)*nY+1,:,1);
199 end
200 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
201 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
202 %% Nullite des vitesses u et v sur la colonne de gauche du domaine imposee
203 %% sur les deux premieres colonnes (gauche)
204 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
205 for i=1:nY
206     biLapla(0*nY+i,:)=matderGlobX(i,:,1);
207     biLapla(1*nY+i,:)=matderGlobY(i,:,1);
208 end
209 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
210 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
211 %% condition pour la vitesse u sur la surface des electrodes
212 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
213 for i=1:nX
214     biLapla(i*nY,:)=matderGlobY(i*nY,:,1);
215 end
216 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
217 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
218 %% Inversion du biLaplacien
219 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
220 sol = biLapla\vectVit;
221 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
222 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
223 %% Extraction des deux resultats, sol etant le fonction courant.
224 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
225 u = matderGlobY(:, :, 1)*sol;
226 v = -matderGlobX(:, :, 1)*sol;
227 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
228 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
229 %% Reconstitution de matrice en 2D pour les differents resultats.
230 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
231 for i=1:nX
232     matSol(:, i) = sol(1+(i-1)*nY:i*nY, 1);
233     uMat(:, i) = u(1+(i-1)*nY:i*nY, 1);
234     vMat(:, i) = v(1+(i-1)*nY:i*nY, 1);

```

```

235 end
236
237
238 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
239 %% Remise en ordre des differentes matrices.
240 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
241 for i=1:nX
242     for j=1:nY
243         matSolInv(j,i) = matSol(nY-j+1,nX-i+1);
244         uMatInv(j,i) = uMat(j,nX-i+1);
245         vMatInv(j,i) = vMat(j,nX-i+1);
246     end
247 end
248
249 xiX = -xiX;
250 xiY = xiY;
251
252 figure(12)
253 surf(xiX(1:1:nX),xiY(1:1:nY), real(uMatInv(1:1:nY,1:1:nX)));
254 xlabel('r réduit à [-1 1]');
255 ylabel('y réduit à [-1 1]');
256 zlabel('Vitesse en microm/s');
257 title('Vitesse dirigée selon l axe Or');
258 figure(13);
259 surf(xiX(1:1:nX),xiY(1:1:nY), real(vMatInv(1:1:nY,1:1:nX)));
260 xlabel('r réduit à [-1 1]');
261 ylabel('y réduit à [-1 1]');
262 zlabel('Vitesse en microm/s');
263 title('Vitesse dirigée selon l axe Oy');
264
265
266 figure(14);
267 [X,Y]=meshgrid(xiX,xiY);
268 V = sqrt(uMatInv.^2+vMatInv.^2);
269 index = 15;
270 quiver(X(index:1:nY,1:1:nX),Y(index:1:nY,1:1:nX),uMatInv(index:1:nY,1:1:nX)
271 , vMatInv(index:1:nY,1:1:nX), 'MaxHeadSize', 0.005, 'AutoScaleFactor', 3);
272 line([xiX(indexD1) xiX(indexF1)] , [xiY(nY)-0.03 xiY(nY)-0.03], 'color',
273      [1 0 0],'linewidth', 4);
274 line([xiX(indexD2) xiX(indexF2)] , [xiY(nY)-0.03 xiY(nY)-0.03], 'color',
275      [1 0 0],'linewidth', 4);
276 line([xiX(indexD3) xiX(indexF3)] , [xiY(nY)-0.03 xiY(nY)-0.03], 'color',
277      [1 0 0],'linewidth', 4);
278 hold off;
279 xlabel('r réduit à [-1 1]');
280 ylabel('y réduit à [-1 1]');
281 title('Vitesse representee sous forme vectorielle dans tout le domaine');

```

A.3.4 TraceParticules.m

```

1 function [] = TraceParticules(nX, nY, X, Y, Donnees, Distance, DonneesP,
2 DEPx, DEPy, uMatInv, vMatInv, longueurT, dT, XpartDeb, YpartDeb, Ncalcul);
3
4 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
5 %% Extraction des distances de la matrice Distance
6 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
7 gap = Distance(1);
8 electrodeG = Distance(2);
9 electrodeP = Distance(3);
10

```



```

11  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
12  %% Extraction des donnees physiques de la matrice Donnees
13  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
14  sigma = Donnees(1);
15  epsilon = Donnees(2);
16  epsilon0 = Donnees(3);
17  eta = Donnees(4);
18  lambdaD = Donnees(5);
19  Lambda = Donnees(6);
20  epaisseurOxy = Donnees(7);
21
22  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
23  %% Extraction des donnees physiques de la matrice Donnees
24  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
25  rhoP = DonneesP(1);
26  rhoF = DonneesP(2);
27  Re = DonneesP(3);
28  g = DonneesP(4);
29  R = DonneesP(5);
30  ReKM = DonneesP(6);
31  mPart = DonneesP(7);
32
33  longueurT = longueurT*2;
34
35  indexD1 = InterpolationX(-2*(electrodeG/2+gap+electrodeP)/longueurT, X);
36  indexF1 = InterpolationX(-2*(electrodeG/2+gap)/longueurT, X);
37  indexD2 = InterpolationX(-2*(electrodeG/2)/longueurT, X)+1;
38  indexF2 = InterpolationX(2*(electrodeG/2)/longueurT, X);
39  indexD3 = InterpolationX(2*(electrodeG/2+gap)/longueurT, X);
40  indexF3 = InterpolationX(2*(electrodeG/2+gap+electrodeP)/longueurT, X);
41
42
43  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
44  %% Calcul des forces sur les particules
45  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
46
47  %%% Calcul de la force DEP selon x et y
48  Fdexp = 2*pi*epsilon*epsilon0*R^3*ReKM.*DEPx;
49  Fdepy = 2*pi*epsilon*epsilon0*R^3*ReKM.*DEPy;
50
51  %%% Poids:
52  Fpoidsy = -4*pi*R^3/3*rhoP*g;
53
54  %%% Flottaison
55  Fbuoyancy = 4*pi*R^3/3*rhoF*g;
56
57  %%% Force de trainee du fluide sur la sphere
58  Fdragx = 6*pi*eta*R*uMatInv;
59  Fdragy = 6*pi*eta*R*vMatInv;
60
61  %%% Force totale exercee sur les particules
62  Ftotx = Fdexp+Fdragx;
63  Ftoty = Fdepy+Fpoidsy+Fdragy+Fbuoyancy;
64
65  %%% Representation des forces exercees sur les particules
66  figure(31);
67  index = 10;
68  [Xgri,Ygri]=meshgrid(X,Y);
69  quiver(Xgri(index:1:nY,1:1:nX), Ygri(index:1:nY,1:1:nX),
70        Ftotx(index:1:nY,1:1:nX), Ftoty(index:1:nY,1:1:nX));
71  xlabel('r réduit à [-1 1]');
72  ylabel('y réduit à [-1 1]');

```

```

73 title('Force totale exercée sur les particules');
74
75
76 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
77 %% Trajectoires des particules
78 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
79 %% Representation du flux fluide ou on va tracer les trajectoires.
80 figure(32);
81 index = 5;
82 quiver(Xgri(index:1:nY,1:1:nX), Ygri(index:1:nY,1:1:nX),
83        MatInv(index:1:nY,1:1:nX), vMatInv(index:1:nY,1:1:nX), 'MaxHeadSize',
84        0.005, 'AutoScaleFactor', 3);
85 xlabel('r réduit à [-1 1]');
86 ylabel('y réduit à [-1 1]');
87 title('Trajectoire de la particule dans le flux liquide');
88 hold off;
89
90
91 %% Initialisations de la vitesse de la particule
92 Vpart = zeros(2, Ncalcul);
93
94 %% Initialisations de la trajectoire de la particule
95 Trajpart = zeros(2, Ncalcul);
96 Trajpart(:,1) = [XpartDeb, YpartDeb];
97
98 %% Valeurs initiales
99 Vpart(1,1) = ValeurMoyenne(uMatInv, Trajpart(1,1)/longueurT,
100                            Trajpart(2,1)/longueurT);
101 Vpart(2,1) = ValeurMoyenne(vMatInv, Trajpart(1,1)/longueurT,
102                            Trajpart(2,1)/longueurT);
103
104 jsauv = Ncalcul;
105 %% Boucle de calcul de la trajectoire.
106 j=1;
107 while(j<Ncalcul)
108     %% Calcul de la vitesse moyenne du fluide a l'emplacement de la
109     %% particule
110     VfluidexMoy = ValeurMoyenne(uMatInv, Trajpart(1,j)/longueurT,
111                                Trajpart(2,j)/longueurT);
112     VfluideyMoy = ValeurMoyenne(vMatInv, Trajpart(1,j)/longueurT,
113                                Trajpart(2,j)/longueurT);
114
115     %% Calcul de la force DEP a l'emplacement
116     FdepXMoy = ValeurMoyenne(FdepX, 2*abs(Trajpart(1,j))/longueurT-1,
117                                Trajpart(2,j)/longueurT);
118     FdepYMoy = ValeurMoyenne(FdepY, 2*abs(Trajpart(1,j))/longueurT-1,
119                                Trajpart(2,j)/longueurT);
120
121     %% Calcul de l'incrément de la trajectoire
122     Trajpart(1,j+1) = Trajpart(1,j) + [VfluidexMoy + 1/(6*pi*eta*R) *
123                                         (FdepXMoy)]*dT;
124     Trajpart(2,j+1) = Trajpart(2,j) + [VfluideyMoy + 1/(6*pi*eta*R) *
125                                         (FdepYMoy+Fpoidsy+Fbuoyancy)]*dT;
126
127     j=j+1;
128     %% Arrêt du calcul si sortie du domaine
129     if(abs(Trajpart(1,j)/longueurT)>0.99 || abs(Trajpart(2,j)/longueurT)>0.99)
130         jsauv=j-2;
131         j=Ncalcul;
132     end
133 end
134 jsauv

```

```

135
136 %%% Trace de la trajectoire sur la figure 31
137 Trajpart = Trajpart/longueurT;
138 figure(32);
139 line([Trajpart(1,1) Trajpart(1,2)] , [Trajpart(2,1) Trajpart(2,2)],
140      'color', [1 0 0], 'linewidth', 5);
141 for j=1:jsauv-1
142     line([Trajpart(1,1*j) Trajpart(1,1*(j+1))] , [Trajpart(2,1*j)
143           Trajpart(2,1*(j+1))], 'color', [1 0 0], 'linewidth', 3);
144 end
145
146 %%% Tracé des électrodes pour références.
147 line([X(indexD1) X(indexF1)] , [-1.1 -1.1], 'color', [1 0 1], 'linewidth', 2);
148 line([X(indexD2) X(indexF2)] , [-1.1 -1.1], 'color', [1 0 1], 'linewidth', 2);
149 line([X(indexD3) X(indexF3)] , [-1.1 -1.1], 'color', [1 0 1], 'linewidth', 2);

```

A.3.5 chebdif.m

```

1 function [x, DM] = chebdif(N, M)
2
3 % The function DM = chebdif(N,M) computes the differentiation
4 % matrices D1, D2, ..., DM on Chebyshev nodes.
5 %
6 % Input:
7 % N:      Size of differentiation matrix.
8 % M:      Number of derivatives required (integer).
9 % Note:    0 < M ≤ N-1.
10 %
11 % Output:
12 % DM:      DM(1:N,1:N,ell) contains ell-th derivative matrix, ell=1..M.
13 %
14 % The code implements two strategies for enhanced
15 % accuracy suggested by W. Don and S. Solomonoff in
16 % SIAM J. Sci. Comp. Vol. 6, pp. 1253--1268 (1994).
17 % The two strategies are (a) the use of trigonometric
18 % identities to avoid the computation of differences
19 % x(k)-x(j) and (b) the use of the "flipping trick"
20 % which is necessary since sin t can be computed to high
21 % relative precision when t is small whereas sin (pi-t) cannot.
22 %
23 % J.A.C. Weideman, S.C. Reddy 1998.
24
25     I = eye(N); % Identity matrix.
26     L = logical(I); % Logical identity matrix.
27
28     n1 = floor(N/2); n2 = ceil(N/2); % Indices used for flipping trick
29
30     k = [0:N-1]'; % Compute theta vector.
31     th = k*pi/(N-1);
32
33     x = sin(pi*[N-1:-2:1-N]'/(2*(N-1))); % Compute Chebyshev points.
34
35     T = repmat(th/2,1,N);
36     DX = 2*sin(T'+T).*sin(T'-T); % Trigonometric identity.
37     DX = [DX(1:n1,:); -flipud(flipplr(DX(1:n2,:)))]; % Flipping trick.
38     DX(L) = ones(N,1); % Put 1's on the main diagonal of DX.
39
40     C = toeplitz((-1).^k); % C is the matrix with
41     C(1,:) = C(1,:)*2; C(N,:) = C(N,:)*2; % entries c(k)/c(j)
42     C(:,1) = C(:,1)/2; C(:,N) = C(:,N)/2;

```

```

43
44     Z = 1./DX;                                % Z contains entries 1/(x(k)-x(j))
45     Z(L) = zeros(N,1);                        % with zeros on the diagonal.
46
47     D = eye(N);                               % D contains diff. matrices.
48
49     for ell = 1:M
50         D = ell*Z.*(C.*repmat(diag(D),1,N) - D); % Off-diagonals
51         D(L) = -sum(D');                       % Correct main diagonal of D
52     DM(:, :, ell) = D;                        % Store current D in DM
53 end

```

A.3.6 chebint.m

```

1 function p = chebint(fk, x)
2
3 % The function p = chebint(fk, x) computes the polynomial interpolant
4 % of the data (xk, fk), where xk are the Chebyshev nodes.
5 % Two or more data points are assumed.
6 %
7 % Input:
8 % fk: Vector of y-coordinates of data, at Chebyshev points
9 %       $x(k) = \cos((k-1)*\pi/(N-1))$ ,  $k = 1..N$ .
10 % x: Vector of x-values where polynomial interpolant is to be evaluated.
11 %
12 % Output:
13 % p: Vector of interpolated values.
14 %
15 % The code implements the barycentric formula; see page 252 in
16 % P. Henrici, Essentials of Numerical Analysis, Wiley, 1982.
17 % (Note that if some  $f_k > 1/\text{eps}$ , with eps the machine epsilon,
18 % the value of eps in the code may have to be reduced.)
19
20 % J.A.C. Weideman, S.C. Reddy 1998
21
22 fk = fk(:); x = x(:); % Make sure data are column vectors.
23
24 N = length(fk);
25 M = length(x);
26
27 xk = sin(pi*[N-1:-2:1-N]'/(2*(N-1))); % Compute Chebyshev points.
28
29 w = ones(N,1).*(-1).^[0:N-1]'; % w = weights for Chebyshev formula
30 w(1) = w(1)/2; w(N) = w(N)/2;
31
32 D = x(:,ones(1,N)) - xk(:,ones(1,M))'; % Compute quantities  $x-x(k)$ 
33 D = 1./(D+eps*(D==0)); % and their reciprocals.
34
35 p = D*(w.*fk)./(D*w); % Evaluate interpolant as
36 % matrix-vector products.

```


BIBLIOGRAPHIE

- [1] G Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442 :369–373, 2006. (Cité page 5.)
- [2] W. A. Little. Microminiature refrigeration. *Rev. Sci. Instrum.*, 55 : 661–680, 1984. (Cité page 6.)
- [3] J. H. Terry, S. C. Jerman and J. B. Angell. A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *Trans. Electron. Devices*, 26 : 1880–1886, 1979. (Cité page 6.)
- [4] T. D. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Review of Modern Physics*, 77 :977–1026, 2005. (Cité page 6.)
- [5] E. M. Purcell. Life at low reynolds number. *Am. J. Phys.*, 45 :3–11, 1977. (Cité page 8.)
- [6] R. Goldstein J. Brody, P. Yager and R. Austin. Biotechnology at low reynolds numbers. *Biophysical Journal*, 71 :3430–3441, 1996. (Cité pages 8 et 14.)
- [7] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Springer, 1983. (Cité page 8.)
- [8] P. Kenis G. Whitesides F. I. Rustem, A. D. Stroock and H. A. Stone. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :2376–2378, 2000. (Cité page 8.)
- [9] N. Graber A. Manz and H. M. Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems : a novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators B*, 1 :244–248, 1990. (Cité page 9.)
- [10] D. Reyes P.-A. Auroux, D. Iossifidis and A. Manz. Micro total analysis systems. 2. analytical standard operations and applications. *Anal. Chem*, 74 :2637–2652, 2002. (Cité pages 10 et 21.)
- [11] R. Mariella Jr. Sample preparation : the weak link in microfluidics-based biodetection. *Biomed Microdevices*, 410 :777–784, 2008. (Cité pages 10 et 11.)
- [12] J. Ramsey. The burgeoning power of the shrinking laboratory. *Nature Biotechnology*, 17(11) :1061–1062, 1999. (Cité page 11.)
- [13] S.-W. Lee A. Desai and Y.-C. Tai. An air-to-liquid mems particle sampler. In *Proc. IEEE MEMS*, 2000. (Cité page 11.)

- [14] Y. Zhao and S. K. Cho. Microparticle sampling by electrowetting-actuated droplet sweeping. *Lab on a chip*, 6 :137–144, 2005. (Cité page 11.)
- [15] U.-C. Yi Y. Zhao, S. K. Chung and S. K. Cho. Droplet manipulation and microparticle sampling on perforated microfilter membranes. *J. Micromech. Microeng.*, 18 :025030 (11p), 2008. (Cité page 11.)
- [16] W. Wijngaart T. Frisk, D. Rönnholm and G. Stemme. A micromachined interface for airborne sample-to-liquid transfer and its application in a biosensor system. *Lab on a chip*, 6 :1504–1509, 2006. (Cité page 12.)
- [17] S. Guo-W. Wijngaart T. Frisk, L. Eng and G. Stemme. A miniaturised integrated qcm-based electronic nose microsystem. In *MEMS Proceedings*, 2007. (Cité page 12.)
- [18] G. Stemme N. Sandström, T. Frisk and W. Wijngaart. Electrohydrodynamic enhanced transport and trapping of airborne particles to a microfluidic air-liquid interface. In *MEMS Proceedings*, 2008. (Cité page 12.)
- [19] U. Stettlur-B. Henderer M. McBride B. Hindson, A. Makarewicz and J. Dzenitis. Apds : the autonomous pathogen detection system. *Biosensors & Bioelectronics*, 20(10) :1925–1931, 2005. (Cité pages 12 et 30.)
- [20] E. Carrilho S. W. Thomas III H. Sindi A. W. Martinez, S. T. Phillips and G. Whitesides. Simple telemedicine for developing regions : camera phones and paper-based microfluidic devices for real-time, off-site diagnostic. *Anal. Chem.*, 80 :3699–3707, 2008. (Cité pages 12 et 21.)
- [21] C. Ayela and L. Nicu. Micromachined piezoelectric membranes with high nominal quality factors in newtonian liquid media : a lamb's model validation at the microscale. *Sens. Actuators B*, 123 :860–868, 2007. (Cité page 12.)
- [22] E. K. Wheeler S. B. Hall K. A. Rose I. M. Kennedy N. R. Beer, B. J. Hindson and B. W. Colston. On-chip, real-time, single-copy polymerase chain reaction in picoliter droplets. *Anal. Chem*, 79 :8471–8475, 2007. (Cité page 12.)
- [23] K. Chakrabarty F. Su and R. B. Fair. Microfluidics-based biochips : technology issues, implementation platforms, and design automation challenges. *IEEE Transactions on computer-aided design of integrated circuits and systems*, 25(2) :211–223, 2006. (Cité pages 12, 13, 24 et 27.)
- [24] P. Neuzil J. Pipper, Y. Zhang and T.-M. Hsieh. Clockwork pcr including sample preparation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 :3900–3904, 2008. (Cité page 12.)
- [25] J. Li. On the stability of electrohydrodynamic spraying in the cone-jet mode. *J. Electr.*, 65 :251–255, 2007. (Cité page 12.)

- [26] N. Bontoux S. Anna and H. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3) :364–366, 2003. (Cité page 12.)
- [27] CJ Kim S. Cho, H. Moon. Creating, transporting cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *J. Microelectromech. Syst.*, 12(1) :70–80, 2003. (Cité pages 12 et 13.)
- [28] H. Bruus L. Olesen and A. Ajdari. ac electrokinetic micropumps : the effect of geometrical confinement, faradaic current injection, and nonlinear surface capacitance. *Phys. Rev. E*, 73 :056313, 2006. (Cité pages 13, 31, 76 et 80.)
- [29] A. Lemoff and A. Lee. An ac magnetohydrodynamic micropump. *Sens. Actuators B*, 63(3) :178–185, 2000. (Cité page 13.)
- [30] K. Ishii and S. Guo. Eo pump-based : a novel type of micro fluidic system. In *IEEE International conference on Robotics and Biomimetics*, 2008. (Cité pages 13 et 33.)
- [31] K. Furuta J. Shinohara, M. Suda and T. Sakuhara. A high pressure-resistance micropump using active and normally-closed valves. In *MEMS 2000*, 2000. (Cité page 13.)
- [32] M. Kim and K. Breuer. Microfluidic pump powered by self-organizing bacteria. *Small*, 4(1) :111–118, 2008. (Cité page 13.)
- [33] D. Naugle I. Lyuksyutov and K. Rathnayaka. On-chip manipulation of levitated femtodroplets. *Appl. Phys. Lett.*, 85(10) :1817–1819, 2004. (Cité page 13.)
- [34] M Joanicot G. Cristobal, J.-P. Benoit and A. Ajdari. Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :034104, 2006. (Cité page 13.)
- [35] Y. Yang W. Wang, Z. Li and Z. Guo. Drople based micro oscillating flow-through pcr chip. In *Proceedings IEEE*, 2004. (Cité page 13.)
- [36] A. Wixforth. Acoustically driven planar microfluidics. *Superlattices and Microstructures*, 33 :389–396, 2003. (Cité page 13.)
- [37] D. Issadore T. Hunt and R. Westervelt. Integrated circuit/microfluidic chip to programmably trap and move cells and droplets with dielectrophoretic. *Lab on a chip*, 8 :81–87, 2008. (Cité pages 13 et 18.)
- [38] M. Chaudhury S. Daniel and P.-G. de Gennes. Vibration-actuated drop motion on surfaces for batch microfluidic processes. *Langmuir*, 21 :4240–4248, 2005. (Cité page 13.)
- [39] D. Weitz D. Link, S. Anna and H. Stone. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Phys. Rev. Lett.*, 92(5) :054503, 2004. (Cité page 13.)

- [40] H. Stone P. Garstecki, M. Fuerstman and G. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction : scaling and mechanism of break-up. *Lab on a chip*, 6 :437–446, 2006. (Cité page 13.)
- [41] M. Case A. Shastry and K. Böhringer. Directing droplets using microstructured surfaces. *Langmuir*, 22 :6161–6167, 2006. (Cité page 14.)
- [42] Y. Gu K. Kotz and G. Faris. Optically addressed droplet-based protein assay. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :5736–5737, 2005. (Cité page 14.)
- [43] K. Noble K. Kotz and G. Faris. Optical microfluidics. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13) :2658–2660, 2004. (Cité page 14.)
- [44] F. Brochard. Motions of droplets on solid surfaces induced buy chemical or thermal gradients. *Langmuir*, 5, 1988. (Cité page 14.)
- [45] S. Maerkl T. Thorsen and S. Quake. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 298(5593) :580–584, 2002. (Cité page 14.)
- [46] S. Sia V. Linder and G. Whitesides. Reagent-loaded cartridges for valveless and automated fluid delivery in microfluidic devices. *Anal. Chem*, 77 :64–71, 2005. (Cité page 14.)
- [47] D. Ryan W. DiLuzio M. Mayer J. Seto D. Weibel, P. Garstecki and G. Whitesides. Microoxen : Microorganisms to move microscale loads. *PNAS*, 102(34) :11963–11967, 2005. (Cité page 14.)
- [48] N.-T. Nguyen and Z. Wu. Micromixers - a review. *J. Micromech. Microeng.*, 15 :R1–R16, 2005. (Cité page 15.)
- [49] Y.-C. Lin C.-P. Jen, C.-Y. Wu and C.-Y. Wu. Design and simulation of the micromixer with chaotic advection in twisted microchannels. *Lab on a chip*, 3 :77–81, 2003. (Cité page 15.)
- [50] D. Chen H. Song and R. Ismagilov. Reactions in droplets in microfluidics channels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 :7336–7356, 2006. (Cité pages 15 et 20.)
- [51] J. Tice H. Song and R. R. Ismagilov. A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 :768–772, 2003. (Cité page 15.)
- [52] X. Niu and A. Y.-K. Lee. Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels. *J. Micromech. Microeng.*, 13 :454–462, 2003. (Cité page 16.)
- [53] J. Horwitz M. Kabler R. Auyeung J. Rife, M. Bell and W. Kim. Miniature valveless ultrasonic pumps and mixers. *Sens. Actuators A*, 86 :135–140, 2000. (Cité page 16.)
- [54] P. Tabeling J. Deval and C.-H. Ho. A dielectrophoretic chaotic mixer. In *Proc. MEMS'02*, 2002. (Cité page 16.)
- [55] C.-Y. Lee C.-C. Yu S.-C. Wang, H.-P. Chen and H.-C. Chang. Ac electro-osmosis mixing induced buy non-contact external electrodes. *Biosensors & Bioelectronics*, 22 :563–567, 2006. (Cité pages 16, 32 et 75.)

- [56] H. Bau S. Qian. Magneto-hydrodynamic stirrer for stationary and moving fluids. *Sens. Actuators B*, 106 :859–870, 2005. (Cité page 16.)
- [57] T. Johansen P. Tierno and T. Fischer. Magnetically driven colloidal microstirrer. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(12) :3077–3080, 2007. (Cité page 16.)
- [58] V. Pamula P. Paik and R. Fair. Rapid droplet mixers for digital microfluidic systems. *Lab on a chip*, 3 :253–259, 2003. (Cité page 16.)
- [59] D. Broer-L. Filippini M. Gillies J. de Goede T. Mol M. Rejme W. Talen H. Wilderbeek V. Khatavkar J. den Toonder, F. Bos and P. Anderson. Artificial cilia for active micro-fluidic mixing. *Lab on a chip*, 5 :533–541, 2005. (Cité page 16.)
- [60] J. Gooding. Biosensor technology for detecting biological warfare agents : recent progress and future trends. *Analytica Chimica Acta*, 559 :137–151, 2006. (Cité page 17.)
- [61] H.-H. Cheng and D. Gao. Particle enrichment employing grooved microfluidic channels. *Appl. Phys. Lett.*, 92 :173502, 2008. (Cité page 17.)
- [62] P. Kurowski N. Callens, M. Hoyos and C. Iorio. Particle sorting in a mini step-split-flow thin channel : influence of hydrodynamic shear on transversal migration. *Anal. Chem*, 80(13) :4866–4875, 2008. (Cité page 17.)
- [63] J. Astorga-Wells and H. Swerdlow. Fluidic preconcentrator device for capillary electrophoresis of proteins. *Anal. Chem*, 75 :5207–5212, 2003. (Cité page 17.)
- [64] F. Shaikh and V. Ugaz. Collection, focusing, and metering of dna in microchannels using addressable electrode arrays for portable low-power bioanalysis. *PNAS*, 103(13) :4825–4830, 2006. (Cité page 17.)
- [65] M. Burns S. Kim and E. Hasselbrink. Electrokinetic protein preconcentration using a simple glass/poly(dimethylsiloxane) microfluidic chip. *Anal. Chem*, 78 :4779–4785, 2006. (Cité page 17.)
- [66] T.-H. Wang P. Wong, C.-Y. Chen and C.-M. Ho. Electrokinetic bio-processor for concentrating cells and molecules. *Anal. Chem*, 76(23) :6908, 2004. (Cité pages 17, 33, 34, 75, 76 et 87.)
- [67] T. Jackson M. Uppalapati, Y.-M. Huang and W. Hancock. Microtubule alignment and manipulation using ac electrokinetics. *Small*, 4(9) :1371–1381, 2008. (Cité page 17.)
- [68] J.-G. Lee I. Seok Kang S. Kim, K. Kang and B. Yoon. Control of particle-deposition in a sessile droplet by using radial electroosmotic flow. *Anal. Chem*, 78 :5192–5197, 2006. (Cité page 18.)
- [69] S. Maheshwari L. Yeo, D. Hou and H.-C. Chang. Electrohydrodynamic surface microvortices for mixing and particle trapping. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :233512, 2006. (Cité page 18.)

- [70] Z. Gagnon and H.-C. Chang. Aligning fast alternating current electroosmotic flow fields and characteristic frequencies with dielectrophoretic trap to achieve rapid bacteria detection. *Electrophoresis*, 26 : 3725–3737, 2005. (Cité page 18.)
- [71] C. James R. Townsend M. Hill G. Kaduchak M. Ward S. Ravula, D. Branch and I. Brener. A microfluidic system combining acoustic and dielectrophoretic particle preconcentration and focusing. *Sens. Actuators B*, 130 :645–652, 2008. (Cité page 18.)
- [72] J. Friend H. Li and L. Yeo. Acoustic wave concentration of particle and bioparticle suspensions. *Biomed Microdevices*, 9 :647–656, 2007. (Cité page 18.)
- [73] J. Friend M. Tan and L. Yeo. Microparticle collection and concentration via a miniature surface acoustic wave device. *Lab on a chip*, 7 : 618–625, 2007. (Cité page 18.)
- [74] S. Tryggvason T. Bergman J. Astorga-Wells, S. Vollmer and H. Jörnvall. Microfluidic electrocapture for separation of peptides. *Anal. Chem*, 77 :7131–7136, 2005. (Cité page 18.)
- [75] B. Simmons E. Cummings B. Lapizco-Encinas, R. Davalos and Y. Fintschenko. An insulator-based (electrodeless) dielectrophoretic concentrator for microbes in water. *Journal of Microbiological methods*, 62 :317–326, 2005. (Cité page 18.)
- [76] B. Li M. Marcus J. Beck, L. Shang and R. Hamers. Discrimination between bacillus species by impedance analysis of individual dielectrophoretically positioned spores. *Anal. Chem*, 80(10) :3757–3761, 2008. (Cité page 18.)
- [77] M. Pysher and M. Hayes. Electrophoretic and dielectrophoretic field gradient for separating bioparticles. *Anal. Chem*, 79 :4552–4557, 2007. (Cité page 18.)
- [78] S. Vernon J. Noshari C. Joyce C. Das, F. Becker and P. Gascoyne. Dielectrophoretic segregation of different human cell types on microscope slides. *Anal. Chem*, 77 :2708–2719, 2005. (Cité page 18.)
- [79] W. Liu Y. Liu, J.-H. Chung and R. Ruoff. Dielectrophoretic assembly of nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 110 :14098–14106, 2006. (Cité page 18.)
- [80] Y. Zhao S. Cho and CJ Kim. Concentration and binary separation of micro particles for droplet-based digital microfluidics. *Lab on a chip*, 7 :490–498, 2007. (Cité page 19.)
- [81] A.-M. Swärd-Nilsson F. Petersson, L. Aberg and T. Laurell. Free flow acoustophoresis : microfluidic-based mode of particle and cell separation. *Anal. Chem*, 79 :5117–5123, 2007. (Cité page 18.)
- [82] M. Iwasaka and S. Ueno. Magnetic-field parallel motion of living cells. *J. Appl. Phys.*, 97 :907–1, 2005. (Cité page 18.)

- [83] A. Manz D. Raymond and M. Widmer. Continuous separation of high molecular weight compounds using a microliter volume free-flow electrophoresis microstructure. *Anal. Chem*, 68 :2515–2522, 1996. (Cité page 19.)
- [84] F. Caruso A. Collings. Biosensors : recent advances. *Rep. Prog. Phys.*, 60(11) :1397, 1997. (Cité page 19.)
- [85] C. Ayela. *Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007. (Cité pages 19, 35 et 74.)
- [86] S. Knudsen W. Shen G. Carlson J. Foster K. Babcock T. Burg, M. Gordin and S. Manalis. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid. *Nature*, 446 :1066–1069, 2007. (Cité page 19.)
- [87] P. Sheehan and L. Whitman. Detection limits for nanoscale biosensors. *Nano Letters*, 5(4) :803, 2005. (Cité pages 20, 72 et 73.)
- [88] H. Löwe K. Jänisch, V. Hessel and M. Baerns. Chemistry in microstructured reactors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 :406–446, 2004. (Cité page 20.)
- [89] M. Seo P. Lewis E. Kumacheva H. Stone P. Garstecki D. Weibel I. Gitlin S. Xu, Z. Nie and G. Whitesides. Generation of monodisperse particles by using microfluidics : Control over size, shape, and composition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 :724–728, 2005. (Cité page 20.)
- [90] M. Bergeron R. Pilon F. Mandy, G. Janossy and S. Faucher. Affordable cd4 t-cell enumeration for resource-limited regions : a status report for 2008. *Cytometry part B*, 74B(suppl. 1) :S27–S39, 2008. (Cité page 21.)
- [91] J. Eijkel Y. Xu, F. Bessoth and A. Manz. On-line monitoring of chromium(iii) using a fast micromachined mixer/reactor and chemiluminescence detection. *The Analyst*, 125 :677–683, 2000. (Cité pages 21 et 22.)
- [92] N. de Rooij G. Fiaccabrino and M. Koudelka-Hep. On-chip generation and detection of electrochemiluminescence. *Anal. Chim. Acta*, 359(3) :263–267, 1998. (Cité page 21.)
- [93] J.-C. Roulet. *Micro-optical systems for fluorescence detection in chemical microsystems*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, 2001. (Cité page 21.)
- [94] N. Bings C. Skinner C. Wang C. Colyer J. Li, P. Thibault and J. Harrison. Integration of microfabricated devices to capillary electrophoresis-electrospray mass spectrometry using a low dead volume connection : application to rapid analyses of proteolytic digests. *Anal. Chem*, 71 :3036–3045, 1999. (Cité page 22.)
- [95] T. B. Jones. *Electromechanics of particles*. Cambridge University Press, 1995. (Cité pages 23, 24 et 85.)

- [96] G. Lippmann. Relation entre les phénomènes électriques et capillaires. *Ann. CHim. Phys.*, 5 :494–549, 1875. (Cité page 24.)
- [97] V. Pamula V. Srinivasan and R. Fair. An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab on a chip*, 4 :310–315, 2004. (Cité pages 25 et 28.)
- [98] R. Fair M. Pollack and A. Shenderov. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Appl. Phys. Lett.*, 77(11) :1725–1726, 2000. (Cité page 26.)
- [99] B. Berge. Electrocapillarité et mouillage de films isolants par l’eau. *C.R.A.S. II*, 317 :157–163, 1993. (Cité page 26.)
- [100] C. Quilliet and B. Berge. Electrowetting : a recent outbreak. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6 :34–39, 2001. (Cité page 26.)
- [101] H. Verheijen and M. Prins. Reversible electrowetting and trap of charge : model and experiments. *langmuir*, 15 :6616, 1999. (Cité pages 26 et 44.)
- [102] M. Vallade M. Vallet and B. Berge. Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting. *Eur. Phys. J. B*, 11 :583–591, 1999. (Cité page 26.)
- [103] S. Herminghaus J. Buehrle and F. Mugele. Interface profiles near three-phase contact lines in electroc fields. *Phys. Rev. Lett.*, 91(8) : 086101, 2003. (Cité page 26.)
- [104] F. Mugele and S. Herminghaus. Electrostatic stabilizatrion of dfluid microstructures. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12) :2303–2305, 2002. (Cité pages 26 et 27.)
- [105] F. Mugele and J.-C. Baret. Electrowetting : from basics to applications. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :R705–R774, 2005. (Cité page 27.)
- [106] M. Pollack H. Ren, R. Fair and E. Shaughnessy. Dynamics of electrowetting droplet transport. *Sens. Actuators B*, 87 :201–206, 2002. (Cité page 27.)
- [107] J.-Y. Yoon and R. Garrell. Preventing biomolecular adsorption in electrowetting-based biofluidic chips. *Anal. Chem*, 75 :5097–5102, 2003. (Cité page 27.)
- [108] U.-C. Yi and CJ Kim. Ewod actuation with electrode-free cover-plate. In *TRANSDUCERS’05*, 2005. (Cité page 27.)
- [109] H. Yang M. Abdelgawad, S. Freire and A. Wheeler. All-terrain droplet actuation. *Lab on a chip*, 8 :672–677, 2008. (Cité page 27.)
- [110] C. Bird R. Ogorzalek Loo CJ Kim J. Loo A. Wheeler, H. Moon and R. Garrell. Digital microfluidics with in-line sample purification for proteomics analyses with maldi-ms. *Anal. Chem*, 77 :534–540, 2005. (Cité page 28.)

- [111] J.-C. Baret and F. Mugele. Electrical discharge in capillary breakup : controlling the charge of a droplet. *Phys. Rev.Lett.*, 96 :016106, 2006. (Cité page 28.)
- [112] J. Sterling R. Miraghaie and A. Nadim. Shape oscillation and internal mixing in sessile liquid drops using electrowetting-on-dielectric. In *NSTI-Nanotech 2006*, 2006. (Cité page 28.)
- [113] S. Elliott N. Shirtcliffe G. McHale, D. Herbertson and M. Newton. Electrowetting of nonwetting liquids and liquid marbles. *Langmuir*, 23 :918–924, 2007. (Cité page 28.)
- [114] J. Lee and CJ Kim. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting. *J. Microelectromech. Syst.*, 9(2) :171–180, 2000. (Cité pages 28 et 29.)
- [115] H. Hosono W. Satoh and H. Suzuki. On-chip microfluidic transport and mixing using electrowetting and incorporation of sensing functions. *Anal. Chem*, 77 :6857–6863, 2005. (Cité page 28.)
- [116] B. Berge R. Shamaï, D. Andelman and R. Hayes. Water, electricity, and between... on electrowetting and its applications. *Soft material*, 4 :38–45, 2008. (Cité page 29.)
- [117] S. Kuiper and B. Hendriks. Variable-focus liquid lens for miniature cameras. *Appl. Phys. Lett.*, 85(7) :1128–1130, 2004. (Cité page 29.)
- [118] H. Zeng Z. Wan and A. Feinerman. Area-tunable micromirror based on electrowetting actuation of liquid-metal droplets. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :201107, 2006. (Cité page 29.)
- [119] R. Hayes T. Roques-Carmes and L. Schlangen. A physical model describing the electro-optic behavior of switchable optical elements based on electrowetting. *J. Appl. Phys.*, 96(11) :6267–6271, 2004. (Cité pages 29 et 30.)
- [120] V. Pamula and K. Chakrabarty. Cooling of integrated circuits using droplet-based microfluidics. In *Proceedings of the 13th ACM Great Lakes symposium on VLSI*, 2003. (Cité page 29.)
- [121] A. Steckl D. Kim. Liquid-state field-effect transistors using electrowetting. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :043507, 2007. (Cité page 29.)
- [122] W. Wang and R. Murray. Electrochemistry and contact angles of an ionic liquid sessile droplet on films of monolayer-protected au nanoparticles. *Anal. Chem*, 79 :1213–1220, 2007. (Cité page 30.)
- [123] Y. Fouillet C. Peponnet C. Chabrol J. Berthier P. Dubois, G. Marchand and M. Vaultier. Ionic liquid droplet as microreactor displaced by electrowetting on dielectric. In *9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, 2005. (Cité page 30.)
- [124] F. Reuss. *Mém. Soc. Impériale Naturalistes de Moscou*, 2 :327, 1809. (Cité page 30.)

- [125] N. Green A. Ramos, H. Morgan and A. Castellanos. Ac electric-field-induced fluid flow in microelectrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217 :420–422, 1999. (Cité pages 30, 80 et 81.)
- [126] N. Green A. Ramoss, H. Morgan and A. Castellanos. The role of electrohydrodynamic forces in the dielectrophoretic manipulation and separation of particles. *Journal of Electrostatics*, 47 :71–81, 1999. (Cité page 30.)
- [127] G. Gouy. Sur la constitution de la charge electrique a la surface dun electrolyte. *J. Phys.*, 9 :457, 1910. (Cité pages 31 et 79.)
- [128] D. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*, 25 :475, 1913. (Cité pages 31 et 79.)
- [129] O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Elektrochem.*, 30 :508, 1924. (Cité page 31.)
- [130] J. Westall and H. Hohl. A comparison of eletrostatic model for the oxyde/solution interface. *ACIS*, 12 :265, 1980. (Cité page 31.)
- [131] M. Bazant M. Kilic and A. Ajdari. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. i. double-layer charging. *Phys. Rev. E*, 75 :021502, 2007. (Cité pages 31 et 81.)
- [132] M. Bazant M. Kilic and A. Ajdari. Steric effects in dynamics of electrolytes at large applied voltages. ii. modified poisson-nernst-planck equations. *Phys. Rev. E*, 75 :021503, 2007. (Cité pages 31 et 82.)
- [133] G. Whitesides I. Gitlin, A. Stroock and A. Ajdari. Pumping based oin transverse electrokinetic effetcs. *Appl. Phys. Lett.*, 83(7) :1486, 2003. (Cité page 31.)
- [134] J. Levitan J. Urbanski, T. Thorsen and M. Bazant. Fast ac electro-osmotic micropumps with nonplanar electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :143508, 2006. (Cité pages 31 et 32.)
- [135] M. Yairi and C. Richter. Massively microfluidic pump. *Sens. Actuators A*, 137 :350–356, 2007. (Cité page 32.)
- [136] J. Levitan T. Thorsen K. Subramanian, J. Urbanski and M. Bazant. Experimental study of electrolyte dependence of ac electroosmotic pumps. In *Proceedings of MicroTAS, Paris*, 2007. (Cité page 32.)
- [137] F.-M. Chang and H.-K. Tsao. Drag reduction in electro-osmosis of polymer solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 90 :194105, 2007. (Cité page 32.)
- [138] E. Brunet. *Etudes de systèmes microfluidiques : agrégation de particules, électrocinétique linéaire et analyse de protéines*. PhD thesis, Université Paris 6, 2004. (Cité page 33.)
- [139] A. González N. Green A. Castellanos, A. Ramos and H. Morgan. Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystem : scaling laws. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :2584–2597, 2003. (Cité pages 33 et 34.)

- [140] Y. Ben J. Wu and H.-C. Chang. Particle detection by electrical impedance spectroscopy with asymmetric-polarization ac electroosmotic trapping. *Microfluid. Nanofluid.*, 1 :161–167, 2005. (Cité page 33.)
- [141] A. Jamshidi H.-Y. Hsu P.-Y. Chiou, A. Ohta and C.-Y. M. Wu. Light-actuated ac electroosmosis for nanoparticle manipulation. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17(3) :525–531, 2008. (Cité page 33.)
- [142] T Leïchlé. *Bioplume : a MEMS-based picoliter droplet dispenser with electrosputting means for patterning surfaces at the micro- and the nanometer scales*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2006. (Cité pages 35, 38, 40, 41, 42 et 63.)
- [143] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *J. Micromechan. Syst.*, 1(1) :60, 1992. (Cité page 38.)
- [144] M. Wautelet. Scaling laws in the macro-, micro- and nanoworlds. *Eur. J. Phys.*, 22(6) :601, 2001. (Cité page 38.)
- [145] D. Wallace T. Chen D. Hayes, M. Grove and W. Cox. Inkjet printing in the manufacture of electronics, photonics, and displays. *Proceedings of SPIE*, 4809 :94, 2002. (Cité page 38.)
- [146] J. Huff S. Nettikadan-J. Johnson M. Lynch, C. Mosher and E. Henderson. Functional protein nanoarrays for biomarker profiling. *Proteomics*, 4 :1695–1702, 2004. (Cité page 38.)
- [147] M. Pirrung. How to make a dna chip. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(8) :1276–1289, 2002. (Cité page 38.)
- [148] Y. Li H. Li-L. Zhang J. Zhai Y. Song B. Liu L. Jiang L. Feng, S. Li and D. Zhu. Super-hydrophobic surfaces : from natural to artificial. *Advanced Materials*, 14(24) :1857–1860, 2002. (Cité page 38.)
- [149] J. Schwarz S. Metev, A. Stephen and C. Wochowski. Laser-induced chemical micro-treatment and synthesis of materials. *RIKEN Review of Modern Physics*, 50, 2003. (Cité page 38.)
- [150] M. Pemble C. Sotomayor Torres N. Gaponik S. Romanov, M. Bardosova and A. Eychmüller. Emission pattern of planar cdte nanocrystal light source coated by two-dimensional langmuir-blodgett photonic crystal. *Materials Science and Engineering : C*, 27 :968–971, 2006. (Cité page 39.)
- [151] H. Ge D. Wasserman S. Lyon M. Austin¹, W. Zhang and S. Chou. 6 nm half-pitch lines and 0.04 μm^2 static random access memory patterns by nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 16 :1058–1061, 2005. (Cité page 39.)
- [152] P. Calvert. Inkjet printing for materials and devices. *Chem. Mater.*, 13 :3299–3305, 2001. (Cité page 40.)

- [153] L. Bary R. Plana C. Bergaud, E. Cocheteau and B. Belier. Formation of implanted piezoresistors under 100-nm thick for nanoelectromechanical systems. In *Proceedings of the 15th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'02)*, p360, 2002. (Cité page 40.)
- [154] J.-B. Pourciel F. Mathieu L. Nicu T. Leïchlé, D. Saya and C. Bergaud. A closed-loop mems-based spotter integrating position sensors with nanometric precision for the control of the droplet uniformity. *IEEE NTC Review on Advances in Micro, Nano and Molecular Systems*, 1 :337, 2006. (Cité page 40.)
- [155] E. Descamps B. Corso P. Mailley T. Livache T. Leïchlé, L. Nicu and C. Bergaud. Copper electrodeposition localized in picoliter droplets using microcantilever arrays. *Applied Physics Letters*, 88 :254108, 2006. (Cité page 42.)
- [156] L.-M. Lacroix L. Nicu F. Bretagnol P. Colpo F. Rossi A. Valsesia, T. Leïchlé and C. Bergaud. Deposition of nanobead hexagonal crystals using silicon microcantilevers. *Small*, 2(12) :1444, 2006. (Cité page 42.)
- [157] B. Corso S. Laurent P. Mailley L. Nicu T. Livache E. Descamps, T. Leïchlé and C. Bergaud. Fabrication of oligonucleotide chips using parallel cantilever-based electrochemical deposition in picoliter volumes. *Advanced Materials*, 19(14) :1816–1821, 2007. (Cité page 42.)
- [158] C. Vergnenègre T. Leïchlé Y. Segui T. Camps J.-B. Pourciel V. Conedera L. Gavin-Djidina V. Bardinal, E. Daran and M. Guirardel. Design and fabrication of polymer microlenses arrays for vcsels using a cantilever-based microsystem. In *Proceedings of SPIE, Photonic Europe*, p.6185, 2006. (Cité page 42.)
- [159] J.-B. Pourciel C. Bergaud D. Saya, T. Leïchlé and L. Nicu. Collective fabrication of in-plane silicon nanotip for parallel femtoliter droplet deposition. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(1) : N1–N5, 2007. (Cité page 42.)
- [160] S. Herminghaus J.-C. Baret, M. Decré and R. Seemann. Electroactuation of fluid using topographical wetting transitions. *Langmuir*, 24 : 12218, 2005. (Cité pages 43, 50 et 56.)
- [161] K.-L. Wang T. B. Jones and D.-J. Yao. Frequency-dependent electro-mechanics of aqueous liquids : electrowetting and dielectrophoresis. *Langmuir*, 20 :2813–2818, 2004. (Cité page 44.)
- [162] F. Brochard-Wyart P.-G. De Gennes and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2004. (Cité pages 44, 47 et 48.)
- [163] K.-L. Wang and T. B. Jones. Electrowetting dynamics of microfluidic actuation. *Langmuir*, 21 :4211, 2005. (Cité pages 44 et 56.)
- [164] C. Decamps and J. De Coninck. Dynamics of spontaneous spreading under electrowetting conditions. *Langmuir*, 16(26) :10150, 2000. (Cité pages 44, 49 et 56.)

- [165] H. Hu and R. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B*, 106 :1334–1344, 2002. (Cité page 44.)
- [166] I. L. Rhyming. *Dynamique des fluides*. Presse polytechniques et universitaires romandes, 1991. (Cité page 45.)
- [167] L. M. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid mechanics, 2nd edition*. Butterworth Heinemann, 1998. (Cité pages 45, 84, 85 et 87.)
- [168] R. Garrell B. Shapiro, H. moon and CJ Kim. Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations. *J. Appl. Phys.*, 93(9) :5794–5811, 2003. (Cité page 46.)
- [169] T. Blake and J. Haynes. Kinetics of liquid/liquid displacement. *J. Colloid Interface Sci.*, 30(3) :421, 1969. (Cité page 49.)
- [170] J.-B. Pourciel F. Mathieu L. Nicu T. Leïchlé, D. Saya and C. Bergaud. Liquid loading of silicon-based cantilevers using electrowetting actuation for microspotting applications. *Sens. Actuators A*, 132(2) :590, 2006. (Cité pages 59 et 60.)
- [171] T. Dupont G. Huber S. Nagel R. Deegan, O. Bakajin and T. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827, 1997. (Cité page 65.)
- [172] F. Steeners J. Ferguson and D. Walt. High-density fiber-optic dna random microsphere array. *Anal. Chem*, 72 :5618–5624, 2000. (Cité page 72.)
- [173] C. Bergaud and L. Nicu. Viscosity measurements based on experimental investigations of composite cantilever beam eigenfrequencies in viscous media. *Rev. Sci. Instrum.*, 71(6) :2487–2491, 2000. (Cité page 74.)
- [174] M. Guirardel. *Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piezoélectrique intégré : détection de l'absorption de nanoparticules d'or*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2003. (Cité page 74.)
- [175] D. Lagrange D. Remiens C. Soyer T. Ondarcuhu A. Greve C. Ayela, T. Alava and L. Nicu. Electronic scheme for multiplexed dynamic behavior excitation and detection of piezoelectric silicon-based micromembranes. *IEEE of Sensors*, 8(3) :210–217, 2008. (Cité page 74.)
- [176] M. Pugnère C. Ayela and L. Nicu. Piezoelectric micromembranes for the fabrication of a diagnostic chip based on the real-time monitoring of antigen-antibody interactions. In *Proceedings of Transducers'07*, 2007. (Cité page 74.)
- [177] K. Haupt C. Ayela, F. Vandevelde and L. Nicu. Molecularly imprinted polymer-based immunoassay of herbicide acids using resonant piezoelectric membranes with integrated actuation and read-out capabilities. In *Proceedings of MRS Spring Meeting*, 2007. (Cité page 74.)

- [178] S. Grego K. Bhatt and O. Velev. An ac electrokinetic technique for collection and concentration of particles and cells on patterned electrodes. *Langmuir*, 21 :6603, 2005. (Cité page 75.)
- [179] M. Mikolasek R. Holly K. Hingerl W. Hilber, B. Weiss and B. Jakoby. Particle manipulation using 3d ac electro-osmotic micropumps. *J. Micromech. Microeng.*, 18 :064016, 2008. (Cité pages 75 et 89.)
- [180] A. Ajdari. Pumping liquids using asymmetric electrode arrays. *Phys. Rev. E*, 61(1) :R45, 2000. (Cité page 78.)
- [181] A. Gonzalez H. Morgan N. Green, A. Ramos and A. Castellanos. Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. iii. observation of streamlines and numerical simulation. *Phys. Rev. E*, 66 :022605, 2002. (Cité pages 78, 80, 81, 83 et 106.)
- [182] C. Smith A. Brown and A. rennie. Pumping of water with ac electric fields applied to asymmetric pairs of microelectrodes. *Phys. Rev. E*, 63 :016305, 2001. (Cité page 80.)
- [183] F. Gillot F. Morin and H. Fujita. Modeling the mechanisms driving ac electro-osmotic flow on planar microelectrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :064103, 2007. (Cité pages 81 et 82.)
- [184] N. Green and H. Morgan. Dielectrophoretic investigations of sub-micrometre latex spheres. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 30 :2626–2633, 1997. (Cité page 85.)
- [185] N. Green A. Ramos, H. Morgan and A. Castellanos. Ac electrokinetics : a review of forces in microelectrode structures. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :2338–2353, 1998. (Cité pages 85 et 87.)
- [186] R. Davalos G. Fiechtner B. Lapizco-Encinas G. McGraw A. Salmi J. Ceremuga M. Kanouff-Y. Fintschenko B. Simmons, E. Cummings. Separation and concentration of water-borne contaminants utilizing insulator-based dielectrophoresis. *Sandia Report*, 2006. (Cité pages 86 et 126.)
- [187] H. Berg. *Random walks in biology*. Princeton University Press, 1993. (Cité page 91.)
- [188] R. Peyret. *Spectral methods forces incompressible viscous flow*. Springer, 1989. (Cité pages 92 et 96.)
- [189] T. Livache P. Mailley G. Bidan, M. Billon and A. Roget. Ingénierie et électrochimie moléculaires pour la conception de puces à adn. *L'actualité chimique*, Nov-Dec :39–46, 2003. (Cité page 104.)
- [190] V. Brandl and R. Holze. Influence of the preparation conditions on the properties of electropolymerized polypyrrole. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 102(8) :1032, 1998. (Cité page 104.)

- [191] N. Lassalle P. Mailley B. Corso-P. Guedon A. Roget T. Livache, E. Maillart and Y. Levy. Polypyrrole based dna hybridization assays : study of label free detection processes versus fluorescence on microchips. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 32(3) :687–696, 2003. (Cité page 105.)
- [192] R. Dhumpa M. Bally and J. Vörös. Particle flow assays for fluorescent protein microarray applications. *Biosensors & Bioelectronics*, In Press, BIOS-2842, 2008. (Cité page 118.)
- [193] A. Planat-Chrétien P. Pham, M. Howorth and S. Tardu. Numerical simulation of the electrical double layer based on the poisson-boltzmann models for ac electroosmosis flows. In *Proceedings of the COMSOL Users Conference 2007 Grenoble*, 2007. (Cité page 125.)
- [194] D. Wang M. Sigurdson and C. Meinhart. Electrothermal stirring for heterogeneous immunoassays. *Lab on a chip*, 5 :1366–1373, 2005. (Cité page 126.)
- [195] S. Chao K.-C. Wu C.-K. Yang C.-Y. Lai K.-R. Huang, J.-S. Chang and S.-H. Chen. Simulation on binding efficiency of immunoassay for a biosensor with applying electrothermal effect. *J. Appl. Phys.*, 104(6) : 064702, 2008. (Cité page 126.)
- [196] A. Gonzales A. Castellanos N. Green, A. Ramos and H. Morgan. Electric field induced fluid flow on microelectrodes : the effect of illumination. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33(2) :L13–L17, 2000. (Cité page 126.)

Titre Actionnements électriques de fluides dédiés aux microsystèmes

Résumé La récente progression des techniques de fabrication et la nécessité de miniaturiser des systèmes de détection et de diagnostic a permis l'émergence d'un nouveau champ de recherche appelé laboratoires sur puces. Le déplacement et la manipulation de fluides d'intérêt biologique à l'échelle micrométrique a ouvert la voie à de nombreux phénomènes basés sur des champs électriques. Parmi ceux-ci, l'électromouillage a été développé en tant qu'actionnement de volumes finis de liquides, et parallèlement, l'électroosmose comme actionnement de flux. Les travaux de cette thèse traitent de l'intégration de ces deux phénomènes sur des microsystèmes d'ores et déjà existant. Dans un premier temps, nous présentons l'utilisation de l'électromouillage dans un système de dépôts par contact (à base de microleviers), liquides de dimensions caractéristiques micrométriques. L'application d'une tension électrique entre le substrat conducteur et un fluide, modifie l'énergie de ce dernier provoquant son étalement sur le solide et préférentiellement dans les canaux de l'outil de dépôt. Nous obtenons, ainsi, une méthode originale et propre de chargement des leviers diminuant les volumes nécessaires. Mais, également, en appliquant la tension entre le liquide et le substrat de dépôt, nous modulons le volume et la surface déposés et ce même sur des surfaces très hydrophobes. Afin d'expliquer et confirmer les observations, un modèle théorique décrivant l'électromouillage sur les microleviers a été proposé et expérimentalement vérifié, faisant de cet actionnement électrique de fluide un candidat prédictif et fiable de manipulation de volumes finis de liquides. Dans un second temps, nous avons utilisé l'électroosmose afin de concentrer des particules sur une micromembrane piezoélectrique résonante. Cet actionnement électrique de fluide permet d'augmenter sensiblement le nombre de particules à la surface du capteur et ainsi d'améliorer ses performances. Un modèle théorique complet est proposé pour décrire les effets du champ électrique sur le fluide et les objets en suspension et permet d'aboutir à de nombreuses données prédictives. Celles-ci ont ensuite été confirmées à l'aide de structures de tests spécifiquement fabriquées et une concentration 105 fois supérieure à celle obtenue par diffusion a été constatée. La dernière étape de ces travaux, l'utilisation des concentrateurs dans un milieu liquide biologique, a posé plus de problèmes que prévus et n'a pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Néanmoins les observations d'ores et déjà réalisées nous laissent à penser que cet actionnement électrique de fluide demeure un excellent candidat pour diminuer fortement les temps de réponses des capteurs de tailles micrométriques.

Mots-clés Actionnements électriques, microfluidique, électromouillage, électroosmose, concentration de particules, microsystèmes.

Title Electrical actuations of fluids dedicated to microsystems

Abstract Recent advances in microfabrication, and the apparent necessity of miniaturizing detection and diagnostic systems has led to the emergence of a new research field called lab-on-chip, which are mostly working with fluids. Liquids actuations at the micrometer scale allow the development of many new methods based on electric field and potential. Electrowetting has been widely used to displace and manipulate droplets on a surface, whereas electroosmosis has been used for bulk fluid movement and mixing. In this thesis, we propose the integration of these two phenomena in existing microsystems. First, electrowetting is used in a liquid microspotting system based on a cantilevers array. A difference of electric potential between a fluid and a conducting substrate modify the energy of the liquid. Thus, the drop spreads on the surface and preferentially in existing grooves in the depositing tool. We thus obtain an original way to load the cantilevers decreasing the dead volumes in the loading droplet. Moreover, if the potential difference is applied between the liquid and the contacting surface, we can control the size and volume of deposited droplet, thus allowing the patterning of highly hydrophobic substrates. A theoretical model is proposed to describe and predict the fluid comportment; Experimentations are in a very good agreement with the predicted comportment and values. Electrowetting reveals to be the best electric actuation for the manipulation of droplets and small volumes of liquids. Second, electroosmosis is used to concentrate particles on a piezoelectric micromembrane. This actuation allows us to increase the number of particles at the surface of the vibrating part therefore decreasing the response time of the sensor. A theoretical model is proposed to describe and understand the effect of the electric field on both the bulk fluid and the objects in solution. Experimental validations are proposed with the design and fabrication of dedicated structures. Observed concentration of particles was 105 higher than what is obtained with diffusion. The last step was to concentrate biological particles in adequate bulk fluid. Results were difficult to obtain and we do not observed the desired comportment. Nevertheless, the experimentations show clearly the huge potential of this electric actuation of fluid. Electroosmosis is therefore a real good phenomenon to decrease the response time of micrometric sensors.

Keywords Electric actuations, microfluidic, electrowetting, electroosmosis, particles concentration, microsystems.