



**HAL**  
open science

# Modélisation des couches minces électriques dans les bio-microsystèmes

Laurent de Vroey

► **To cite this version:**

Laurent de Vroey. Modélisation des couches minces électriques dans les bio-microsystèmes. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan; Université catholique de Louvain, 2008. Français. NNT : 2008DENS0008 . tel-00762196

**HAL Id: tel-00762196**

**<https://theses.hal.science/tel-00762196v1>**

Submitted on 6 Dec 2012

**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.



# **Modélisation**

## **des couches minces électriques**

### **dans les bio-microsystèmes**

Laurent De Vroey

Thèse soutenue le 13 février 2008 devant le jury composé de :

Jean-Pierre RASKIN	<i>Professeur – UCL</i>	Président
Martin Z. BAZANT	<i>Associate Professor MIT, Boston</i>	Rapporteur
Hercules PEREIRA NEVES	<i>Principal Scientist IMEC, Leuven</i>	Rapporteur
Marie-Caroline JULLIEN	<i>Chercheuse CNRS</i>	Examinatrice
Damien GRENIER	<i>Professeur – ENS Cachan</i>	Directeur de thèse
Christophe CRAEYE	<i>Professeur – UCL</i>	Directeur de thèse



# Sommaire

<b>Sommaire.....</b>	<b>i</b>
<b>Avant-propos.....</b>	<b>ix</b>
<b>Remerciements.....</b>	<b>xi</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>xv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xvii</b>
<b>Liste des notations.....</b>	<b>xix</b>
<b>Chapitre 1 – Introduction .....</b>	<b>1</b>
1. Biologie et microsystemes	2
1.1. Du circuit intégré au microsysteme électromécanique	2
1.2. Du microsysteme électromécanique au bio-microsysteme	4
2. Eléments critiques pour les bio-microsystemes	7
2.1. Aspects microfluidiques	7
2.1.1. Ecoulement et nombre de Reynolds	8
2.1.2. Mélange et nombre de Peclet	9
2.1.3. Discussion	10

2.2. Aspects électriques	11
2.2.1. Développement spatial de la force électrique et longueur de Debye	12
2.2.2. Fréquence de travail et temps caractéristiques	15
2.2.3. Conversion ionique et nombre de Reynolds électrique	17
2.2.4. Forces secondaires et nombre de Dukhin	18
2.3. Autres aspects	19
3. Simulation : du modèle au calcul	19
3.1. Les besoins de modèles	19
3.2. Les outils de calcul	23
4. Démarche générale	24
Bibliographie	26
<b>Chapitre 2 – Electro-osmose AC en 2D : modèles simples .....</b>	<b>31</b>
1. Introduction	33
2. Equations	37
2.1. Equations mécaniques	37
2.2. Equations électriques	40
2.3. Equations globales	42
3. Découplage des équations	43
3.1. Découplage dans les régions d’interface	44
3.2. Découplage dans la région neutre	44
3.3. Conséquences	45
4. Modèle simple mécanique : Helmholtz-Smoluchovski	46
5. Modèle simple électrique : « basse » tension	50
5.1. Modèles et équations	50

---

5.2. Résolution à « basse » tension appliquée : quasi-équilibre thermodynamique	53
6. Résultats expérimentaux	57
6.1. Description du système expérimental	57
6.2. Résultats	59
6.3. Mesure ponctuelle des vitesses	60
6.4. Mesure moyennée des vitesses	64
6.5. Discussion	67
7. Conclusion	68
Bibliographie	69
<b>Chapitre 3 – Electro-osmose AC en 2D : modèles avancés .....</b>	<b>73</b>
1. Introduction	74
2. Approche complète des équations de PNP	74
3. Approche simplifiée des équations de PNP	79
4. Problème complet et conditions de régime asymptotiques	82
5. Conséquences pour le modèle mécanique	86
6. Effets stériques	88
7. Conséquences pour le modèle mécanique	89
8. Conclusion	94
Bibliographie	96
<b>Chapitre 4 – Etude 1D des phénomènes électriques .....</b>	<b>97</b>
1. Introduction	99
2. Caractéristique externe – figures de Lissajous	99
3. Etude théorique	102
3.1. Observations avec la méthode asymptotique	103

---

3.2. Observations avec la méthode complète	105
3.3. Conclusion de l'étude théorique	111
4. Etude expérimentale	113
4.1. Réalisation expérimentale et démarches de mesure	113
4.2. Mesures fréquentielles à basse tension	115
4.2.1. Mesures sur système vide	116
4.2.2. Mesures sur système rempli	116
4.2.3. Obtention des paramètres circuit	118
4.2.4. Interprétation	121
4.3. Mesures temporelles à tension supérieure	129
4.3.1. Mesures à tension d'alimentation continue	130
4.3.2. Mesures à tension d'alimentation alternative	132
4.3.3. Obtention de paramètres circuit	133
4.3.4. Discussion	137
5. Extension aux phénomènes électriques en 2D	140
5.1. Mesures fréquentielles à basse tension sur le système vide	140
5.2. Mesures fréquentielles à basse tension sur le système rempli	141
5.3. Etude à haute fréquence	141
5.4. Mesure des paramètres de la double couche	145
5.5. Conclusion des mesures électriques	149
6. Conclusion	149
7. Perspectives	151
Bibliographie	159

**Chapitre 5 –****Extension à des systèmes 3D : phénomènes de mélange ..... 161**

1. Introduction	162
2. Etude d'une combinaison de phénomènes AC+DC	162
3. Article microTAS2007	166
4. Conclusion	169
Bibliographie	172

**Chapitre 6 – Conclusions et perspectives ..... 173**

1. Modélisation électromécanique des phénomènes électro-hydrodynamiques	175
2. Caractérisation électrique des systèmes microfluidiques	175
3. Etude de systèmes plus complexes	177
4. Applications pratiques	178

**Annexe 1 –****Modélisation électrostatique de phénomènes membranaires ..... 181**

1. Introduction	182
2. Modélisation de cellules biologiques	185
3. Equations	186
4. Méthodes de résolution classiques	190
4.1. Modèles et méthodes analytiques	190
4.2. Modèles et méthodes numériques	193
4.3. Modèles et méthodes systémiques	194
5. Etude d'une approche hybride des équations	195
5.1. Démarche	195
5.2. Article Electrimacs2005	201

5.3. Article ISEF2005	207
6. Conclusion	213
7. Perspectives	216
Bibliographie	217

## **Annexe 2 –**

### **Modélisation de type « champ » du problème électrique aux dimensions supérieures : vers des méthodes sans maillage ? ..... 221**

1. Introduction	222
2. Pistes aux dimensions supérieures	222
2.1. Eléments finis	222
2.2. Vers des méthodes sans maillage ?	227
2.2.1. Motivations	227
2.2.2. Approche éléments finis	229
2.2.3. Approche sans maillage	233
2.2.4. Comparaison des approches sans maillage et éléments finis	241
2.3. Application à un problème simple	243
2.3.1. Définition de la géométrie complète et des équations du problème	243
2.3.2. Définition des points de calcul et observations	243
2.3.3. Définition d'une géométrie réduite	247
2.3.4. Influence du nombre de points de calcul	248
2.3.5. Influence de la taille des domaines support	249
3. Conclusion	251
Bibliographie	253

---

<b>Annexe 3 – Calcul asymptotique .....</b>	<b>255</b>
1. Définition du problème	256
2. Développement en puissance de $\epsilon$	257
3. Développement dans le milieu neutre	257
4. Développement à proximité des électrodes	259



# Avant-propos

Le travail de thèse présenté dans les pages qui suivent a été commencé en septembre 2002 dans le cadre d'un Diplôme d'Etudes Approfondies étalé sur 2 ans, et poursuivi dans le cadre de la préparation d'un doctorat.

Assistant de recherche depuis septembre 2002 au Laboratoire d'Electrotechnique et d'Instrumentation (Département ELEC, Ecole Polytechnique de Louvain, Université catholique de Louvain), mon horaire s'est partagé par moitiés entre l'enseignement (préparation et encadrement de projets et exercices dans les matières d'électricité à l'UCL) et la recherche (préparation d'une thèse de doctorat).

Le doctorat s'est effectué dans le cadre d'une co-tutelle entre l'UCL et l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, initialement sous la direction de Damien Grenier et Sylvain Allano. Le comité d'encadrement comprenait en outre Caroline Jullien, chargée de recherche CNRS au laboratoire SATIE et Jean-Pierre Raskin, professeur à l'UCL.

Suite au départ de Damien Grenier pour l'ENS Cachan en septembre 2005, j'ai poursuivi ce travail sous sa direction et celle de Christophe Craeye qui a accepté de reprendre le rôle de co-directeur de thèse pour l'UCL.

La co-tutelle m'a permis de bénéficier de l'expérience en modélisation développée à l'UCL et du savoir-faire expérimental dans le domaine des bio-microsystèmes de l'équipe BIOMIS du Laboratoire SATIE. Celle-ci dispose

en effet sur le site de Ker Lann des moyens de réalisation et de caractérisation de systèmes microfluidiques.

Au cours des différents séjours que j'ai effectués en Bretagne (et en particulier au cours du séjour de 8 mois que j'ai effectué au cours de l'année 2006), j'ai ainsi pu tenter de valider expérimentalement certaines hypothèses déduites des modèles théoriques élaborés. Même s'ils n'ont pas été aussi fréquents que je l'aurais souhaité du fait de la distance, ces allers-retours entre théorie et expérimentation et les échanges qui se sont créés autour d'eux ont été particulièrement bénéfiques et riches en apprentissage.

# Remerciements

*Exercice de haute voltige que celui des remerciements, lorsque le choix des personnes et le choix des mots balancent entre priorité et exhaustivité...*

Merci d'abord aux personnes qui ont supervisé mon travail, me laissant tout au long de cette thèse une grande et constructive liberté d'action et d'options.

A Damien Grenier pour avoir initié, suivi, lu et discuté ce travail entre Bruxelles, Louvain-la-Neuve, Paris et Rennes ; le bon déroulement de la cotutelle lui revient en premier lieu.

A Caroline Jullien pour les nombreuses discussions constructives, les conseils de lecture et les contacts qu'elle m'a permis d'établir avec la communauté microfluidique.

A Christophe Craeye pour avoir accepté de prendre le relais comme promoteur en cours de thèse à Louvain-la-Neuve.

Merci à Jean-Pierre Raskin d'avoir accepté la présidence du jury ; merci également pour l'intérêt sincère qu'il a porté à ce travail lors des différentes discussions qui ont précédé la défense.

Merci à Hercules Neves et Martin Bazant, qui ont accepté d'être rapporteurs de la thèse malgré l'obstacle de la langue ; merci plus particulièrement à Martin Bazant pour les discussions constructives qui ont précédé la défense de la thèse, ainsi que pour sa relecture critique du manuscrit final.

Merci à Sylvain Allano, Pascal Larzabal et Francis Labrique pour l'accueil au sein de leurs laboratoires respectifs, SATIE et LEI.

Merci également à l'ensemble des doctorants et chercheurs que j'ai côtoyés dans mes deux laboratoires d'attache, pour les nombreuses discussions sérieuses (ou pas) et scientifiques (ou pas) : Antonin, Bertrand, Julien, Julien, Vincent, Marie, Laurent, Florence à Rennes, et Grzegorz, Sorin, Dan, Daniel, Michaël, Christophe, Frédéric, Virginie, Adrien et Julien à Louvain-la-Neuve.

Merci aussi aux gourous des deux laboratoires, dont j'ai pu apprécier les grandes compétences scientifiques mais également et surtout les qualités humaines, ainsi que la curiosité pour le sujet de ma thèse, qui pour certains était assez éloigné de leurs thématiques propres : Bernard Multon et Hamid Ben Ahmed à Rennes, Francis Labrique, Christian Eugène et Bruno Dehez à Louvain-la-Neuve.

Merci à Marie-Christine, Sophie, Paul et André à Louvain-la-Neuve et à Sophie et Solène à Rennes, pour leur disponibilité, leur sympathie et leur porte toujours grande ouverte.

Merci à Damien, Carole, Antoine et Nicolas pour m'avoir accueilli lors de mes nombreux séjours en Bretagne, avec ou sans chauffage !

Merci à mes parents, à Bénédicte et Séverine, ma famille et mes amis pour leurs encouragements permanents.

Merci à ceux qui ne m'en voudront pas de ne pas les avoir cités.

Merci enfin et surtout à Delphine pour sa patience, son écoute et sa présence durant les bons moments et les temps plus difficiles qui ont jalonné ce

travail. Même si je doute qu'elle le lise un jour entièrement, c'est à elle que je dédie ce manuscrit !



# Résumé

L'utilisation de systèmes électromécaniques microstructurés pour analyser et manipuler des solutions biologiques ou des cellules vivantes (bio-MEMS) a pris un essor considérable ces dernières années.

Dans ce genre de dispositifs, l'utilisation de champs électriques est fréquente, que ce soit pour percer les membranes des cellules et effectuer une transfection de gènes par exemple (électroporation), pour les déplacer ((di)électrophorèse) ou agir sur le milieu dans lequel elles baignent (électrohydrodynamique).

La modélisation des phénomènes induits par ces champs électriques dans les solutions aqueuses est un problème multi-physique et multi-échelle. Au déplacement des électrons s'ajoute en effet la migration des ions présents dans la solution. Ceux-ci se concentrent en particulier aux abords des électrodes formant des couches minces dont les paramètres évoluent de façon encore mal connue en fonction notamment des conditions d'alimentation.

La thèse se concentre sur les applications électro-hydrodynamiques dans lesquelles une solution saline est mise en mouvement par des forces électriques agissant sur ses ions, concentrés dans des couches de charges minces, au voisinage des électrodes. Sont d'abord présentés les résultats expérimentaux et des modèles simples du problème électromécanique dans le cas de structures 2D à électrodes coplanaires.

Devant l'importance des écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux, des modèles plus complets sont alors proposés et évalués. Malgré les améliorations fournies par ces modèles, des écarts importants subsistent entre théorie et expérimentation. Une étude totalement découplée des aspects électriques et mécaniques est alors réalisée sur une structure 1D. Cette étude permet de mieux cerner les dépendances de certains paramètres physiques vis-à-vis des conditions d'alimentation avec une comparaison systématique des résultats expérimentaux et des résultats de modèles circuits linéaires et non linéaires, au travers d'une approche fréquentielle par diagrammes de Bode et d'une approche temporelle par figures de Lissajous.

Il a ainsi pu être mis en évidence l'importance pratique potentielle de certains phénomènes rarement pris en compte dans des modèles globaux : saturation des couches minces, permittivité non constante, effets de bords,...

Des applications pratiques ont pu être dégagées et testées expérimentalement, dans le domaine des micro-mélangeurs.

Outre ces développements, une brève étude est décrite, portant sur la modélisation des cellules et de leurs membranes extrêmement fines en regard des autres dimensions caractéristiques du système, dans la perspective par exemple d'applications en électroporation. Une autre étude est faite portant sur l'utilisation potentielle de méthodes numériques dites « sans maillage » pour ce type d'applications, l'accent étant mis sur la résolution du problème de Poisson dans des systèmes 2D.

# Abstract

Analysis and manipulation of biological solutions or cells in micro-electromechanical systems has considerably improved during last years. In such systems, it is common to use electric fields, in order e.g. to increase cells membrane porosity, which is known as electroporation, and thus allow for gene transfection. Electric fields can also generate the motion of cells in a solution by (di-)electrophoresis effects or induce the movement of the solution itself, through electro-hydrodynamic effects.

Finding theoretical models for those phenomena requires a multi-physic and multi-scale approach. The ions present in the saline solution react mechanically to the electrical excitation of the system. They migrate to the regions close to the electrodes, in very thin layers whose parameters vary in non-obvious ways, depending namely on the power supply conditions.

The text focuses on electro-hydrodynamic applications in which a flow is generated by electric forces acting on the ions present in the solution, mostly in thin charge layers near the electrodes. Experimental results and simple existing models are first presented for 2D coplanar electrodes systems.

Regarding the important differences between models and experimentation, more complete models are then proposed and tested. In spite of the improvements of those new models, some important differences remain, so that a fully decoupled approach of electrical and mechanical aspects is needed, which is pursued on a 1D structure. This new study allows for a better understanding of the dependences of some physical parameters with

regard to supply conditions, with a systematic comparison of experimental results and linear and non-linear circuit models results. A frequency approach with Bode diagrams is used, as well as a time approach with Lissajous figures.

It has been shown that some phenomena are of practical and fundamental importance, which are not always taken into account in more general and global models : saturation phenomena, non constant physical parameters, border effects,...

Practical applications have been deduced and tested experimentally, in the case of micro-mixing.

A brief study is also mentioned, concerning the modeling of cells with extremely thin membranes compared to the other characteristic dimensions of the system, in the perspective e.g. of electroporation applications. Another short study is performed about the potential use of « meshless » numerical methods for the solving of this kind of applications, focusing more specifically on the solving of a Poisson problem in 2D.

## Liste des notations

$C_b$	capacité du milieu neutre
$C_{DL}$	capacité d'une double couche
$C_{2DL}$	capacité cumulée des doubles couches aux deux électrodes
$C_d$	capacité de Debye
$C_{2d}$	capacité cumulée de Debye
$C_{eq}$	capacité du système 1D considéré comme un RC parallèle
$C_s$	capacité de la couche de Stern
$C_{2s}$	capacité de la double couche considérée comme un RC parallèle
$C_{vide}$	capacité du système sans solution
$C'_k$	terme d'ordre $k$ de la variable lente de densité ionique adimensionnelle
$c_i$	concentration volumique des ions de type $i$
$c_+$	densité ionique de $\text{Na}^+$
$c_-$	densité ionique de $\text{Cl}^-$
$c_\infty$	densité ionique dans la région neutre
$c^*$	densité ionique adimensionnelle
$c'_k$	terme d'ordre $k$ de la variable rapide de densité ionique adimensionnelle
$\vec{D}$	déplacement électrique
$D$	coefficient de diffusion
$D_i$	coefficient de diffusion des ions de type $i$
$Du$	nombre de Dukhin
$D_+$	coefficient de diffusion des ions $\text{Na}^+$

---

$D$	coefficient de diffusion des ions $\text{Cl}^-$
$d\Omega$	petit volume élémentaire
$\vec{E}$	champ électrique
$e$	rapport de la longueur de Debye et de la longueur caractéristique $L$ du système
$f$	fréquence de l'alimentation électrique
$\vec{f}_{elec}$	force volumique d'origine électrique
$\vec{f}_{elec,bulk}$	force volumique d'origine électrique dans le milieu neutre
$\vec{f}_{elec,DL}$	force volumique d'origine électrique à proximité des électrodes
$\vec{f}_{frict,j,i}$	force de friction
$i$	indice du type d'ion considéré
$\vec{J}$	densité de courant globale
$j$	indice de l'ion de type $i$ considéré
$\vec{j}_i$	flux ionique des ions de type $i$
$\vec{j}_+$	flux ionique des ions de type $\text{Na}^+$
$\vec{j}_-$	flux ionique des ions de type $\text{Cl}^-$
$k$	constante de Boltzmann
$L$	longueur caractéristique du système
$L_x$	largeur du système 2D
$L_y$	hauteur du système 2D
$L_z$	longueur du système 2D
$N_i$	nombre d'ions de type $i$ dans le volume élémentaire $d\Omega$
$P$	période dimensionnelle de la tension d'alimentation
$P'$	période adimensionnelle de la tension d'alimentation
$p$	pression

---

$Pe$	nombre de Peclet
$Q_{tot}$	charge surfacique totale
$q$	charge de l'électron
$q_s$	quantité de charge accumulée dans la couche compacte
$R'_k$	terme d'ordre $k$ de la variable lente de charge volumique adimensionnelle
$R_b$	résistance du milieu neutre
$R_{diff}$	résistance de couche diffuse neutre
$R_{eq}$	résistance du système 1D considéré comme un RC parallèle
$R_i$	rayon ionique
$R_{vide}$	résistance du système sans solution
$R_{2inj}$	résistance d'injection
$R_{2s}$	résistance de la double couche considérée comme un RC parallèle
$Re$	nombre de Reynolds
$Re_{elec}$	nombre de Reynolds électrique
$T$	température
$t$	coordonnée temporelle dimensionnelle
$t'$	coordonnée temporelle adimensionnelle
$t_0$	temps initial dimensionnel
$t'_0$	temps initial adimensionnel
$U$	vitesse caractéristique de l'écoulement
$\vec{u}$	champ de vitesse de l'écoulement
$\vec{u}_i$	champ de vitesse des ions de type $i$
$\vec{u}_{j,i}$	vitesse de l'ion de type $i$ et d'indice $j$
$V_d$	chute de tension dans la couche diffuse
$V'_k$	terme d'ordre $k$ de la variable lente de potentiel électrique
$x$	coordonnée spatiale 1D dimensionnelle

---

$x'$	coordonnée spatiale 1D adimensionnelle
$y'$	variable rapide de la coordonnée spatiale 1D adimensionnelle
$\bar{Z}_{tot}$	impédance totale du système 1D
$\bar{Z}_{2DL}$	impédance cumulée des doubles couches aux deux électrodes
$z_i$	charge d'un ion de type $i$
$\eta$	viscosité dynamique du fluide
$\lambda_c$	épaisseur de la couche compacte
$\lambda_d$	longueur de Debye
$\Lambda$	facteur correctif pour l'équation de Helmholtz-Smoluchovski
$\mathcal{A}$	longueur typique de diffusion d'un ion durant une période
$\mu$	mobilité des ions
$\nu$	viscosité cinématique du fluide
$\varepsilon$	permittivité du milieu
$\xi$	potentiel zeta dimensionnel
$\xi'$	potentiel zeta adimensionnel
$\rho_e$	la charge électrique volumique dimensionnelle
$\rho'$	charge électrique volumique adimensionnelle
$\rho'_k$	terme d'ordre $k$ de la variable rapide de charge volumique adimensionnelle
$\rho_m$	masse volumique
$\rho_{max}$	concentration maximale de charge
$\sigma$	conductivité électrique du milieu
$\tau_D$	temps de relaxation de la charge dans la couche diffuse
$\tau_L$	temps de diffusion dans la région neutre
$\tau_0$	temps de relaxation global du système
$\Phi$	potentiel électrique dimensionnel
$\Phi'$	potentiel électrique adimensionnel

- 
- $\Phi'_{a,ele}$  amplitude de la tension adimensionnelle d'électrode  
 $\Phi_d$  chute de tension dans la couche diffuse  
 $\Phi'_{ele}$  tension adimensionnelle d'électrode  
 $\Phi_{ele}$  tension dimensionnelle d'électrode  
 $\Phi'_k$  terme d'ordre  $k$  de la variable rapide de potentiel électrique



# Chapitre 1

## Introduction

*Ce chapitre présente le cadre des travaux de recherche réalisés durant cette thèse.*

*Dans un premier temps, le contexte des MEMS (micro electro-mechanical systems) y est présenté, ainsi que quelques unes de leurs applications dans le domaine biologique.*

*Aux échelles auxquelles on travaille dans ces bio-microsystèmes, les phénomènes physiques dominants ne sont plus nécessairement les mêmes qu'aux échelles habituelles. C'est particulièrement vrai en ce qui concerne les aspects microfluidiques et les interactions électriques.*

*Pour les systèmes électro-hydrodynamiques auxquels nous nous sommes intéressés, on montre que l'essentiel des interactions électromécaniques se situe au niveau des électrodes. Le problème de la modélisation de tels systèmes se caractérise donc par un aspect multi-échelles fort, auquel il faudra s'intéresser par un traitement adéquat des « couches minces » en présence. Cela suppose une connaissance précise des caractéristiques physiques des couches minces en question, dont l'étude fait l'objet de cette thèse.*

## **1. Biologie et microsystèmes**

### **1.1. Du circuit intégré au microsysteme électromécanique**

Depuis l'apparition des premiers circuits intégrés en 1958 (mis au point par Robert Noyce chez Fairchild Semiconductor et, simultanément, par Jack Kilby chez Texas Instruments), les techniques de micro-fabrication ont vu leur panel et leurs applications se développer de manière exponentielle [1].

A l'origine et jusque dans les années '70, les domaines d'application étaient essentiellement tournés vers des applications électroniques. La photolithographie et la gravure chimique étaient alors les principales techniques exploitées pour obtenir, sur un substrat en silicium, les transistors et les pistes électriques à la base de tous les circuits intégrés.

Ces techniques et applications se sont développées, pour conduire à des précisions de plus en plus grandes permettant la réalisation de motifs de plus en plus fins et l'utilisation de techniques multi-couches [2]. Ainsi, actuellement, les motifs les plus fins peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres, tandis que certains circuits peuvent compter jusqu'à 14 couches superposées.

Parallèlement à cet essor, de nouveaux domaines d'application de ces techniques de micro-fabrication ont également vu le jour dans les années '70. Si les applications électroniques sont essentiellement à deux dimensions, le développement des techniques de moulage et de gravure, notamment, ont permis d'étendre les concepts à des structures à trois dimensions.

Dans les années '80, on a ainsi pu assister à la commercialisation des premiers micro-systèmes électro-mécaniques (en anglais micro electro-mechanical systems ou MEMS), des capteurs de pression réalisés avec les techniques de fabrication et les matériaux jusqu'alors réservés aux circuits intégrés. Ont suivi peu après les accéléromètres à détection capacitive utilisés aujourd'hui dans les systèmes d'airbag.

Avec le développement des MEMS, se sont aussi développés les matériaux et les technologies de fabrication. Les polymères sont ainsi venus se rajouter au silicium, et des techniques de fabrication spécifiques ont vu le jour [3]. Les applications se sont également étendues, avec le développement de systèmes utilisant des fluides, et dont le premier à avoir été commercialisé, en 1977, était la tête d'imprimante à jet d'encre (Siemens PT80). Les versions actuelles de ces injecteurs comptent aujourd'hui parmi les MEMS les plus répandus mondialement.

Représentant aujourd'hui un marché en croissance annuelle de 25% en volume (et de « seulement » 14% en chiffre d'affaire, à 6 milliards de dollars en 2006, témoignant d'une baisse régulière des prix), le secteur des MEMS est entré dans sa phase de maturité pour un certain nombre d'applications [4].

Par ordre d'importance commerciale, les principaux composants MEMS sont actuellement les têtes de lecture/écriture et les têtes d'imprimante jet d'encre, suivis des capteurs de pression (pneus,...) et des accéléromètres (airbags,...) [5].

## 1.2. Du microsysteme électromécanique au bio-microsysteme

Les secteurs biologiques, chimiques et bio-chimiques ont perçu dans les années 90 le profit qu'ils pouvaient tirer à leur tour des technologies MEMS. La manipulation d'éléments vivants tels que les cellules biologiques nécessite que ceux-ci soient en suspension dans une solution d'eau salée (sérum physiologique), ce que permettaient désormais les MEMS. Les premières puces à ADN sont ainsi apparues à la fin des années 80 [6]. Le terme de bio-MEMS apparaît et se répand, avec son lot de défis et contraintes propres [7]. De nouveaux matériaux bio-compatibles, tels que le poly-diméthylsiloxane (PDMS), ainsi que des traitements de surface particuliers visant à permettre les interactions avec le monde du vivant, sont mis au point.

Les sources d'intérêt des technologies MEMS pour les acteurs du domaine biologique sont multiples.

Les échelles rencontrées dans les applications MEMS (de quelques microns à quelques millimètres) sont proches de celles des éléments biologiques de base. Quelques dimensions caractéristiques sont reprises dans le tableau ci-dessous.

<i>Diamètre de l'hélice d'ADN</i>	2 nm
<i>Taille d'un virus :</i>	[20 nm ; 300 nm]
<i>Rayon d'une cellule :</i>	[1 $\mu\text{m}$ ; 100 $\mu\text{m}$ ]
<i>Rayon d'un cheveu :</i>	[ 50 $\mu\text{m}$ ; 100 $\mu\text{m}$ ]

Tableau 1.1 – Quelques dimensions caractéristiques

Il est ainsi possible de travailler avec des cellules biologiques, des virus ou des brins d'ADN à une échelle permettant de grandes précisions de mesure et d'action, ouvrant de nouvelles voies à l'étude fondamentale, à l'analyse et à la manipulation de ces éléments.

Le travail à l'échelle des éléments biologiques permet en outre de réduire sensiblement la quantité nécessaire de ces éléments, ainsi que la quantité des éléments réactifs entrant dans les procédés de traitement éventuels.

Certaines fonctionnalités nouvelles deviennent possibles, qui n'étaient pas envisageables à l'échelle macroscopique. C'est par exemple le cas de la séparation de différentes espèces cellulaires par diélectrophorèse (figure 1.1), ou de l'électroporation à l'échelle cellulaire.

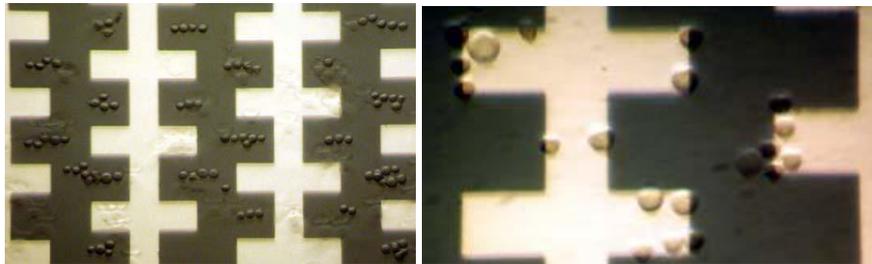


Fig.1.1 – Cellules Jurkat capturées dans un réseau de microélectrodes par diélectrophorèse [8]

Un autre intérêt de la réduction des échelles spatiales est la réduction des échelles temporelles qui peut en découler. Les phénomènes diffusifs se produisent et s'accomplissent nettement plus vite dans des volumes réduits que dans de grands volumes. C'est le cas, par exemple, de la diffusion thermique, d'autant plus rapide que le rapport volume sur surface, et donc que la dimension caractéristique du système, sont faibles. Les temps associés aux réactions chimiques sont également fortement réduits.

Les échelles réduites devraient également permettre un parallélisme accru des applications et un travail en réseau. L'exposition de cellules biologiques à différents agents, par exemple, pourrait ainsi s'opérer en parallèle si la solution de cellules est répartie dans différentes micro-cuves soumises chacune et simultanément à un agent différent. Cette façon de faire, qualifiée de *high throughput-screening*, est déjà bien répandue dans des systèmes de taille macroscopique. De nombreux efforts sont faits actuellement en vue de les miniaturiser. Ceci est particulièrement intéressant en pharmacologie, où des analyses combinatoires de nombreux produits seraient pratiquées, visant à obtenir un grand nombre de données statistiques [9]. Cela devrait permettre également de s'affranchir de tests in vivo sur animaux de laboratoire.

On espère enfin de la réduction des échelles, en termes commerciaux, de substantielles réductions de coûts de production, grâce à un grand parallélisme dans la fabrication, à l'instar de ce que connaît le restant du secteur des MEMS et celui des circuits électroniques intégrés.

Signe d'une évolution constante, les années 2000 voient apparaître les premiers laboratoires sur puce (en anglais *micro-total analysis systems* ou  $\mu$ TAS). Ceux-ci ont pour ambition de regrouper dans un même espace physique réduit (moins d'un centimètre de côté), un ensemble d'opérations à faire subir à des éléments biologiques, à des fins d'analyse par exemple, ainsi que le traitement des résultats.

Des progrès considérables se font quotidiennement et ce secteur est couvert par un nombre croissant de laboratoires de recherche ; de nombreuses compagnies, notamment dans le domaine médical, voient en ces laboratoires sur puce de nouvelles et considérables opportunités commerciales, et plusieurs systèmes intégrés « simples » sont déjà commercialisés. Un

exemple parmi d'autres est le glucomètre, qui permet, grâce à l'analyse d'une goutte de sang, d'en déterminer le taux de sucre en quelques secondes, et qui est couramment utilisé depuis quelques années déjà par les personnes atteintes de diabète. Un autre exemple classique est le test de grossesse.

Toutefois, outre les difficultés, encore nombreuses, liées aux systèmes individuels constituant un laboratoire sur puce, de nombreuses difficultés d'ordre pratique apparaissent dès que des applications plus complexes sont visées : connectique entre les éléments, agencement de la puce, récupération des résultats,... L'intégration de plusieurs fonctions sur une même puce reste donc, à l'heure actuelle, un problème incomplètement résolu. De plus, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de standards industriels, que ce soit pour les matériaux ou pour l'implémentation des différentes fonctionnalités.

## **2. Eléments critiques pour les bio-microsystèmes**

### **2.1. Aspects microfluidiques**

La manipulation d'éléments biologiques vivants ne peut se faire qu'en solution, ce qui implique un certain nombre de considérations de mécanique des fluides aux petites échelles spatiales. Ceci a contribué à l'apparition d'une thématique nouvelle : la micro-fluidique. Si les mêmes forces mécaniques sont présentes à toutes les échelles, leur importance relative peut varier très fort en fonction notamment des dimensions du système étudié. Pour évaluer cette importance relative, on peut exprimer les différentes forces comme des fonctions particulières des dimensions physiques du système. Si on en considère une longueur caractéristique  $L$ , on peut exprimer [10] les différentes forces comme des lois de puissance de  $L$  (tableau 1.2).

Force	Dépendance en la longueur
Force gravitationnelle	$L^3$
Force de pression	$L^2$
Force de tension superficielle	$L$

Tableau 1.2 – Dépendance en la longueur  $L$  des principales forces mécaniques en jeu

Avec une telle approche, il apparaît qu'aux faibles échelles, la force prépondérante est celle résultant de la tension de surface. Par contre, la force gravitationnelle, qui est une force de volume, a un effet négligeable.

Si cette approche en lois d'échelles peut illustrer proprement un certain nombre de tendances effectivement observées, il importe cependant de ne pas se restreindre à cette analyse qualitative. Un certain nombre de propriétés d'intérêt pratique ne peuvent se réduire aux seules lois d'échelles, mais gagnent à être considérées sous forme de groupes adimensionnels [11].

### 2.1.1. Ecoulement et nombre de Reynolds

Le profil de vitesse d'un écoulement (ou plus exactement la quantité de mouvement) est, en général, régi par deux phénomènes : la diffusion et l'advection. La diffusion de la quantité de mouvement correspond à son transfert, par viscosité, de proche en proche. Dans le cas particulier d'un fluide incompressible, une vitesse imposée en un point où sur un plan induira donc la mise en mouvement du fluide environnant. L'advection de la quantité de mouvement correspond au transport de cette quantité de mouvement sous l'action du mouvement du fluide.

L'importance relative des phénomènes d'advection et de diffusion de la quantité de mouvement est décrite par le nombre adimensionnel de Reynolds :

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

avec  $U$  la vitesse caractéristique de l'écoulement,  $L$  la longueur caractéristique du système et  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide.

Pour des nombre de Reynolds  $Re \ll 1$ , la viscosité domine et l'écoulement est laminaire : les instabilités ne peuvent pas se développer. Pour  $Re \gg 1$ , l'advection est alors dominante et des écoulements turbulents peuvent être générés, avec développement d'instabilités.

### 2.1.2. Mélange et nombre de Peclet

Le mélange de deux fluides miscibles est, en général, le résultat de deux phénomènes : l'advection et la diffusion des concentrations. Lorsque les deux fluides sont au repos, seule la diffusion agit. Les molécules présentes dans les deux fluides diffusent naturellement jusqu'à annuler les gradients de concentration. Lorsque les fluides sont en mouvement, la diffusion se combine avec l'advection. Celle-ci se traduit par le mouvement relatif des deux fluides, qui en induit le mélange. L'advection permet donc d'accélérer le processus de mélange, en augmentant l'interface d'échange sur laquelle agit la diffusion.

Les deux éléments d'importance dans le mélange sont donc la concentration des fluides et la nature de leur champ de vitesse.

L'importance relative des phénomènes d'advection et de diffusion de la concentration est décrite par le nombre adimensionnel de Peclet :

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

avec  $D$  le coefficient de diffusion.

### 2.1.3. Discussion

Les lois d'échelle prévoient une amélioration des phénomènes de diffusion dans les micro-systèmes. Toutefois, bien que les nombres de Reynolds soient souvent largement inférieurs à 1 (avec  $L = 10^{-4}$ m,  $U = 10^{-5}..10^{-4}$ m/s, on trouve pour l'eau  $Re = 10^{-3}..10^{-2}$ ), il n'en est pas de même pour les nombres de Peclet (dans les mêmes conditions, on trouve pour la fluorescéine ( $D \approx 3 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s)  $Pe \approx 3..30$ ) [12].

Ainsi, si le temps associé à l'obtention d'un mélange homogène par simple diffusion est d'autant plus faible que le système est petit, on peut naturellement déduire que la miniaturisation est favorable au mélange par simple diffusion. Or, le temps caractéristique de mélange associé à un processus diffusif est de l'ordre de  $L^2/D$  [12], ce qui dans le cas de la fluorescéine (mais aussi pour un grand nombre d'autres diffuseurs) et pour les dimensions citées donne  $t \approx 30$ s, valeur raisonnable, mais qui gagnerait à être réduite, surtout dans le contexte de manipulations en série.

Par conséquent, bien que la diffusion soit *a priori* favorable dans un système miniaturisé, une optimisation du mélange nécessite également la mise en écoulement des fluides.

Bien qu'il soit pratiquement impossible d'induire des écoulements turbulents dans des micro-canaux, on peut en revanche y générer des écoulements chaotiques [13,14]. Le principe est d'induire un mouvement relatif des fluides tel que la taille des surfaces d'échange augmente exponentiellement, tandis que l'épaisseur des couches de fluides diminue dans les mêmes proportions. Pour ce faire, l'advection est contrôlée de sorte que les fluides subissent une succession d'étirements et de repliements, à la manière d'un mille-feuilles [15]. La diffusion des concentrations est en effet d'autant plus rapide que les surfaces d'échange entre les deux fluides sont grandes et que l'épaisseur des couches de fluides est mince.

Pour obtenir rapidement un mélange satisfaisant, il y a donc lieu de produire un écoulement, idéalement chaotique, afin d'augmenter les surfaces d'échange et réduire l'épaisseur des couches de fluide.

Des systèmes très variés, basés sur différents types d'actionnement, ont été proposés pour réaliser la mise en mouvement de fluides à l'échelle micrométrique. Certains sont basés sur un actionnement externe mécanique (vannes de Quake [16], mélangeurs en croix [14]) ; d'autres se basent sur des phénomènes vibratoires (accoustiques ou piézoélectriques) ; d'autres reposent sur des phénomènes de forces électriques induites par des champs électriques sur les ions présents en solution. Nous nous intéresserons plus particulièrement à ces derniers dans la suite de ce texte.

## 2.2. Aspects électriques

Les forces électrostatiques, inexploitable en conversion électromécanique à l'échelle macroscopique, sont largement utilisées dans les microsystèmes.

En effet, alors que les forces électromagnétiques dominantes dans les applications macroscopiques peuvent être vues comme une interaction entre un champ magnétique et un courant volumique, les forces électrostatiques résultent d'une interaction entre des charges surfaciques et un champ électrique. La réduction d'échelles favorise donc ces dernières.

Elle permet en outre d'obtenir des champs électriques élevés (plusieurs kV/m) avec des tensions d'alimentation de quelques V seulement, ce qui accroît encore la prépondérance et l'intérêt des forces électrostatiques pour un actionnement électromécanique.

Nous nous intéressons dans ce qui suit à l'utilisation de telles forces au sein de systèmes microfluidiques.

### 2.2.1. Développement spatial de la force électrique et longueur de Debye

La longueur de Debye  $\lambda_d$  est une mesure de l'étendue des couches de charges électriques non neutres, en concentration à proximité des électrodes sous l'effet du champ électrique appliqué.

A l'interface entre une paroi isolante et un fluide chargé (eau salée par exemple), un potentiel électrique apparaît spontanément à l'équilibre thermodynamique, sous l'effet des charges présentes à l'interface du fait des réactions de protonation, déprotonation, adsorption et des réactions chimiques à l'équilibre [17]. Ce potentiel électrique, dit *potentiel zeta*, est de l'ordre de -0.1 à +0.1V.

On observe, à l'interface, une concentration préférentielle de charges de signe opposé au signe de cette tension naturellement présente. Cette concentration s'étend sur une faible couche, dite *couche diffuse* (ou *couche*

*de Debye*), dont l'épaisseur (caractérisée par la longueur de Debye) est fonction notamment de la concentration de charge à l'équilibre dans le fluide et est de l'ordre de 10 à 100 nm dans les applications considérées. Au-delà de cette distance, la valeur globale de la charge est nulle et la solution est neutre. Les forces électriques s'exerçant sur les ions en solution ne sont donc globalement non nulles que dans la couche diffuse (figure 1.3). Classiquement, une distinction est faite entre les ions mobiles de la couche diffuse et des ions fixes, constituant une couche dite *de Stern*, accrochés à la paroi. A l'équilibre thermodynamique, son épaisseur est celle de quelques ions, soit quelques Å.

De manière générale, le potentiel zeta est une mesure de la mobilité des ions dans la couche diffuse en unités de tension électrique. Si la mobilité des ions n'est pas constante sur l'épaisseur de la couche diffuse, la chute de tension dans la couche diffuse peut être différente du potentiel zeta évalué [18].

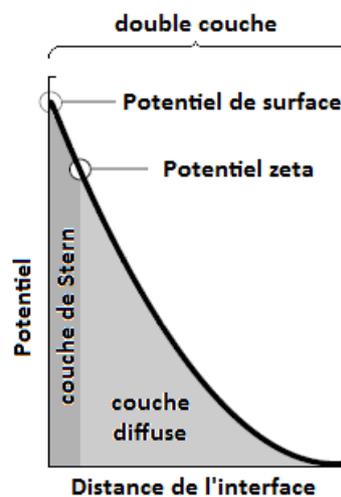


Fig.1.3 – Vue schématique de la double couche induite spontanément à l'interface entre une paroi isolante et une solution saline (sous l'hypothèse classique du potentiel de couche diffuse égal au potentiel zeta)

A l'interface entre une électrode et un fluide chargé, lorsque des tensions sont appliquées au système par l'intermédiaire des électrodes, on assiste qualitativement au même phénomène de concentration de charges. Il s'agit alors d'un phénomène hors équilibre thermodynamique, et régi par des modèles plus poussés [19], qui seront développés à partir du chapitre 3. Toutefois, les conséquences sur l'apparition d'une couche localisée de charges sont les mêmes et les forces sont, ici aussi, concentrées dans une couche mince, au regard des échelles liées au reste du système, qui lui sont supérieures d'environ trois ordres de grandeur.

Lorsque cette force est, au moins partiellement, tangente aux parois, un mouvement des charges est possible le long de la paroi, qui induit par viscosité un mouvement global du fluide. Nous reviendrons sur ces considérations au chapitre 5.

L'essentiel de la conversion électromécanique est localisée dans la couche diffuse (de Debye), de longueur  $\lambda_d$ .

L'importance relative de cette longueur par rapport à la longueur caractéristique  $L$  du système est la grandeur adimensionnelle :

$$e = \frac{\lambda_d}{L} \quad (1.3)$$

Avec les dimensions de  $\lambda_d$  et  $L$  considérées dans nos applications, le terme adimensionnel  $e$  est bien inférieur à 1, et le problème est donc multi-échelles. Les forces électriques sont donc fortement localisées, avec des profils raides. Ceci permettra, dans certains cas et comme on le verra plus loin, un découplage entre le calcul des phénomènes dans les différentes régions spatiales ; toutefois, cela se traduit également par des difficultés de

comparaison directe des comportements théoriques et expérimentaux, du fait des difficultés de mesure d'une part et de la raideur des profils théoriques d'autre part. La principale difficulté des problèmes multi-échelles réside dans les coûts de calcul qu'implique un modèle fin des couches minces.

L'évaluation quantitative exacte est donc malaisée, en général. Un objectif de ce travail, développé tout au long de ce manuscrit, sera d'évaluer la pertinence de certaines simplifications et de proposer des solutions peu coûteuses sans sacrifier la qualité des résultats.

### 2.2.2. Fréquence de travail et temps caractéristiques

Les champs électriques appliqués peuvent, dans certains cas, avoir des effets destructeurs sur le système. A trop basse fréquence, l'électrolyse peut ainsi produire des bulles de gaz non souhaitées dans la solution, voire détruire les électrodes.

On peut définir trois temps caractéristiques, liés aux dimensions du système considéré : le temps de relaxation de la charge dans la couche diffuse  $\tau_D$ , le temps de diffusion dans la région neutre  $\tau_L$  et le temps de relaxation global du système  $\tau_0$  [20]. Ces grandeurs se définissent respectivement comme :

$$\tau_D = \frac{\lambda_d^2}{D} \quad (1.4)$$

$$\tau_L = \frac{L^2}{D} \quad (1.5)$$

$$\tau_0 = \frac{\lambda_d L}{D} \quad (1.6)$$

La grandeur  $\tau_D$  est une mesure du temps nécessaire à un ion présent dans la couche diffuse pour la quitter ou du temps nécessaire à un ion voisin de la couche diffuse pour y entrer ; il s'agit donc du temps de réaction de la couche diffuse à la tension appliquée au système.

La grandeur  $\tau_L$  est une mesure du temps nécessaire à un ion pour diffuser au travers du système entier.

La grandeur  $\tau_0$  est une mesure du temps nécessaire à la couche diffuse pour se former sous l'action d'un échelon de tension.

Compte tenu des dimensions spatiales du système, on a dans les applications considérées :

$$\tau_D \ll \tau_0 \ll \tau_L$$

Le comportement du système diffère fortement selon la fréquence des tensions appliquées au système. Pour une fréquence  $f$  très faible ( $f \tau_L \approx 1$ ), la couche diffuse forme un écran de charges et aucun courant ne circule dans le système. Pour une fréquence  $f$  très élevée ( $f \tau_D \approx 1$ ), les ions n'ont pas le temps nécessaire pour former la couche diffuse et la solution reste globalement neutre. Les conditions de fonctionnement des applications considérées se trouvent entre ces deux cas extrêmes, dans la région ( $f \tau_0 \approx 1$ )

Avec les valeurs considérées ( $L \approx 100 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_d \approx 10 \dots 100 \text{nm}$ ,  $D \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ), on trouve pour  $f$  une valeur de l'ordre de  $100 \dots 1000 \text{Hz}$ .

L'amplitude, tout comme la fréquence, a une influence importante sur le comportement des systèmes. L'échauffement, les réactions chimiques ou les forces trop importantes induites par des champs électriques d'amplitude trop élevée peuvent détruire, localement et de manière non souhaitée, les cellules biologiques en présence. Elles peuvent également induire une destruction

des électrodes. Une bonne connaissance des phénomènes en jeu est donc nécessaire afin de garantir des conditions d'utilisation au moins fiables et au mieux optimales.

### 2.2.3. Convection ionique et nombre de Reynolds électrique

On définit le nombre de Reynolds électrique  $Re_{elec}$  comme une expression du rapport entre le courant de convection et le courant de conduction [21] :

$$\left| \frac{\rho_e \vec{u}}{\sigma \vec{\nabla} \Phi} \right| = \left| \frac{(\nabla \cdot \vec{D}) \vec{u}}{\sigma \vec{E}} \right| = \left| \frac{(\nabla \cdot (\epsilon \vec{E})) \vec{u}}{\sigma \vec{E}} \right| \approx \frac{\epsilon u}{\sigma L} \triangleq Re_{elec} \quad (1.4)$$

avec  $L$  la longueur caractéristique du système.

Dans les systèmes envisagés, des valeurs courantes pour les différents paramètres dans la région neutre sont :

$$\begin{array}{ll} \epsilon & 10^{-9} \dots 10^{-8} \text{ F/m} \\ \sigma & 10^{-4} \dots 10^0 \text{ S/m} \\ L & 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ m} \\ u & 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ m/s} \end{array}$$

Ceci donne lieu à des nombres de Reynolds électriques de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-3}$ .

Un faible nombre de Reynolds électrique traduit une vitesse très lente des ions dans la solution, en regard de la vitesse de propagation des électrons responsables du courant de conduction au sein de la solution.

Dans ces conditions, un découplage est possible entre le problème mécanique que constitue le mouvement du fluide et des ions et le problème électrique dans la région neutre.

#### 2.2.4. Forces secondaires et nombre de Dukhin

Lorsque les tensions d'alimentation augmentent, les phénomènes de diffusion de charge dans la région neutre, dont le temps caractéristique a été défini ci-dessus à  $\tau_L$ , deviennent plus importants. Ceux-ci peuvent être la source de forces secondaires pouvant avoir des conséquences sur le comportement général du système, comme on l'évoquera plus loin.

L'importance de ces phénomènes de diffusion peut être évaluée par le nombre de Dukhin, qui se définit comme [22] :

$$Du = \frac{\lambda_d}{L} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{\eta D} \left( \frac{kT}{q} \right)^2 \right) 4 \sinh^2 \left( \frac{qV_d}{4kT} \right) \quad (1.5)$$

avec  $V_d$  la tension dans la couche diffuse (de Debye).

Les phénomènes de diffusion sont d'autant plus négligeables que le nombre de Dukhin est petit devant 1.

Dans les applications considérées, pour que la couche diffuse neutre soit négligeable, on doit avoir  $V_d$  nettement inférieur à 0.5V. Comme on le verra plus loin, cette condition est rencontrée pour une tension d'alimentation de l'ordre de 2V ; ce n'est plus le cas lorsque la tension d'alimentation monte à 5V.

### 2.3. Autres aspects

Dans nos travaux de modélisation et simulation, nous nous intéressons essentiellement aux phénomènes électromécaniques en jeu. Toutefois, nous ne saurions faire complètement l'impasse sur certains phénomènes connexes.

Les réactions chimiques aux interfaces peuvent induire des modifications dans le profil des charges de la double couche. Des effets thermiques, suite à l'application de tensions aux électrodes, peuvent également modifier les propriétés électriques et mécaniques du système.

Le comportement multi-physique des applications considérées est donc réel, et une bonne démarche de modélisation doit passer par une évaluation de l'importance et de l'expression des couplages en présence, et en premier lieu le couplage électromécanique.

## **3. Simulation : du modèle au calcul**

### 3.1. Les besoins de modèles

Les modifications, voulues ou non, introduites sur l'équilibre des forces en présence par le passage aux échelles micrométriques induisent de nouveaux besoins en matière de description et de prévision des phénomènes rencontrés. Si les équations de la mécanique des fluides, prises isolément, sont grandement simplifiées, il n'en est pas de même lorsqu'on considère les différents couplages intervenant entre celles-ci et les équations décrivant les autres phénomènes.

Dans la littérature scientifique, la problématique des bio-microsystèmes est souvent abordée soit d'un point de vue théorique, soit d'un point de vue expérimental.

Des modèles théoriques ont été développés depuis de nombreuses années, décrivant la physique des principaux phénomènes se développant aux échelles micrométriques.

La microfluidique, qui étudie les écoulements à ces échelles, et en particulier le mélange, font ainsi et notamment l'objet de nombreuses études théoriques [11,15].

Les aspects électrocinétiques qui y sont liés lorsqu'une actuation est réalisée par des champs électriques font également l'objet de diverses recherches [23, 24, 25, 26].

Enfin, les volets biologiques sont également largement étudiés, sous forme théorique, qu'il s'agisse de modéliser des applications spécifiques comme l'électroporation [27, 28, 29,30,31] ou la diélectrophorèse [32, 33, 34], d'étudier les propriétés physiques des éléments biologiques [35,36] ou d'étudier les interactions entre les éléments biologiques et la solution, tels que l'électroosmose induite [24, 37, 38, 39, 40].

Ces modèles ne correspondent pas toujours aux conditions pratiques de mise en œuvre dans les systèmes expérimentaux, et n'y sont pas toujours confrontés ; leur objectif est en général d'offrir une première explication, au moins qualitative, des phénomènes pouvant être rencontrés expérimentalement. Ces modèles servent donc de point de départ à l'étude théorique et au moins qualitative de systèmes à vocation applicative [41,42,43,44].

Ces modèles peuvent être complétés par des observations expérimentales, principalement pour les aspects biologiques, dont les paramètres sont particulièrement nombreux et variables. C'est par exemple le cas des propriétés électriques des cellules et tissus [45,46].

Parallèlement au développement et à l'exploitation de ces modèles théoriques, des méthodes de calcul sont proposées, afin de faire face à certaines difficultés numériques : méthodes spécifiques de calcul de champ [47,48,49], modèles circuit [50], méthodes asymptotiques [51], ...

Parallèlement à ces développements de modèles et d'outils théoriques, de nombreuses applications expérimentales sont présentées dans la littérature scientifique, se basant sur les phénomènes prédits par les modèles [52,53,54]. Toutefois, une confrontation quantitative n'est pas toujours présente, et l'interprétation théorique des résultats fait parfois défaut.

Lorsqu'une comparaison est faite, il apparaît que les résultats des modèles peuvent différer sensiblement des observations expérimentales [55].

Les écarts éventuellement importants entre les modèles théoriques et les résultats expérimentaux mettent en évidence les limites encore importantes, en général, des modèles utilisés, et justifient l'intérêt porté à ces questions.

Si, dans un premier temps, les développements expérimentaux peuvent parfois se passer d'une modélisation fine, il n'en reste pas moins nécessaire de consolider rapidement les modèles.

Compte tenu des coûts en matériel et en temps de fabrication des systèmes expérimentaux, une démarche d'optimisation des systèmes peut gagner à être réalisée, au moins partiellement, par simulation. Une étude de

faisabilité et de dimensionnement ne peut donc se passer d'une bonne analyse par simulation.

Le domaine des bio-microsystèmes se prête particulièrement à la modélisation, compte tenu des grandes variations pouvant exister dans les valeurs des paramètres biologiques. Le fait de pouvoir, par la simulation, évaluer le comportement d'un système en fonction de paramètres biologiques variables, permet d'évaluer les contraintes sur les systèmes et de les concevoir de sorte qu'ils se comportent de façon satisfaisante dans le « plus mauvais cas ». Ceci permet d'éviter de nombreux essais expérimentaux, dans des conditions variables, visant à éprouver la tenue des systèmes à ces conditions.

Certains phénomènes, du fait d'un caractère multi-échelles marqué, ne sont pas directement mesurables expérimentalement. C'est le cas par exemple de l'évolution du potentiel électrique à proximité des électrodes. Une mesure indirecte et une interprétation basée sur des modèles théoriques adéquats peuvent permettre d'évaluer ces phénomènes de manière satisfaisante.

L'intérêt pour la modélisation et la simulation est donc pleinement justifié et s'observe d'ailleurs par une tendance accrue, depuis quelques années, à une confrontation plus systématique des modèles et de leur réalisation expérimentale (voir, par exemple, [55]).

La qualité d'une approche théorique s'évalue à la précision des modèles mais également à la facilité de leur mise en œuvre. Comme on le verra plus loin, ces deux aspects de modélisation et de simulation peuvent entrer en compétition et le but de nos démarches, présentées dans la suite de ce texte, sera de proposer des méthodes globalement efficaces tout en pointant

certains éléments connexes susceptibles de modifier considérablement la qualité des modèles pris isolément.

### 3.2. Les outils de calcul

La résolution spatiale complète des équations décrivant le comportement des systèmes de manière continue présente plusieurs difficultés.

Une résolution analytique complète est rarement possible, compte tenu des géométries, caractères multi-physiques, des équations non linéaires et des phénomènes de saturation.

Une résolution numérique est donc le plus souvent indispensable, avec son lot d'avantages mais aussi de difficultés.

La méthode des éléments finis figure parmi les plus utilisées et les plus adaptées à la résolution spatiale des équations différentielles. Cette méthode, bien que fort polyvalente et souple d'utilisation, connaît toutefois plusieurs difficultés.

D'une part, la concentration des phénomènes dans des espaces de taille réduite implique une concentration élevée de points de calcul dans ces régions. Pour des raisons numériques, il est souhaitable d'avoir un gradient limité dans l'évolution des espaces entre points de calculs (et donc dans l'évolution de la taille des mailles), ce qui implique un grand nombre de points de calcul aux abords des couches minces, à des endroits où les faibles variations ne le nécessiteraient pas. Ceci est d'autant plus critique en 3D, le nombre de points de calcul augmentant en puissance du nombre de

dimensions du problème, allongeant d'autant les temps de calcul et accroissant de la même façon les besoins en mémoire du système de calcul.

Si rien n'est prévu, le nombre de points de calcul peut donc être fort important et induire des temps de calcul et coûts en mémoire prohibitifs.

D'autre part, les régions où se produisent les principales variations des grandeurs physiques étudiées étant de dimensions réduites, on assiste à de forts gradients dans l'évolution spatiale de ces grandeurs. Les équations en présence, qui seront détaillées plus loin, peuvent également induire de forts gradients temporels. Ceci se traduit, numériquement, par des équations nécessitant un grand nombre d'itérations et induisant des difficultés numériques de résolution. Ici aussi, temps de calcul et coûts en mémoire s'annoncent prohibitifs.

Il est donc nécessaire de prévoir des modèles et des méthodes de résolution adaptés aux spécificités des problèmes étudiés.

Ainsi, on essaiera, tant que possible, de limiter le calcul complet des équations dans les couches minces.

#### **4. Démarche générale**

Plutôt que de se concentrer en profondeur sur une méthode de calcul ou un modèle dans le cadre d'une seule application, les objectifs poursuivis dans ce travail de recherche sont d'étudier certaines applications en termes de besoins de modélisation, et de proposer des méthodes de calcul qui puissent répondre de manière convaincante au souhait d'équilibre entre précision et coût.

Au chapitre 2, on présente un modèle électromécanique simple, dont on discute les hypothèses et que l'on évalue par comparaison expérimentale. Les écarts entre théorie et expérience s'avérant importants, le chapitre 3 étudie des modèles plus poussés, qui conduisent à de meilleures correspondances avec les mesures expérimentales, bien que des différences subsistent. Afin de mieux isoler les phénomènes en présence, on propose au chapitre 4 de se concentrer sur le problème électrique, en séparant celui-ci des équations mécaniques, par le recours à un système 1D. Un modèle circuit, linéaire puis non-linéaire, est fait de ce système, puis étendu partiellement au système 2D. Le chapitre 5 propose alors une application 3D expérimentale illustrant les résultats des chapitres précédents. Le chapitre 6 tire les conclusions du travail quant aux besoins et réponses possibles, ainsi que quelques perspectives dans le domaine de la modélisation et de la validation expérimentale du comportement électromécanique des bio-microsystèmes.

En annexe sont présentés une première étude portant sur des méthodes de calcul de champ électrique au voisinage de cellules biologiques. Une étude est également faite de méthodes « sans maillage », dans le contexte d'équations électriques à forts gradients, par comparaison avec une approche classique par éléments finis.

**Bibliographie**

1. **L. Berlin.** *The man behind the microchip* ; Oxford University Press, 2005.
2. **M.J. Madou.** *Fundamentals of microfabrication* ; CRC Press, 2002.
3. **D. Qin, D et al.** Microfabrication, Microstructures and Microsystems. In A. Manz et H. Becker. *Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences*, Vol.194. Springer-Verlag, 1998.
4. **Yole Développement.** *MIS'07 - Status of the MEMS Industry.* 2007. <http://www.plusdetudes.com>.
5. <http://www.01net.com/editorial/298267>.
6. **S.P. Fodor et al.** Light-directed spatially addressable parallel chemical synthesis. *Science*. 1991, Vol. 251.
7. **A.C.R. Grayson et al.** A BioMEMS review: MEMS technology for physiologically integrated devices. *Proceedings of the IEEE* 2004, Vol. 92, 1
8. **M. Frenea-Robin.** *Micromanipulation de particules par diélectrophorèse : application au rangement matriciel et au tri de cellules sur puce.* ENS Cachan. 2003. Thèse de doctorat.
9. **R. Mannhold, H. Kubinyi et G. Folkers.** *High throughput-screening in drug discovery* ; Wiley, 2006.
10. **M. Gad-el-Hak.** *The MEMS Handbook* ; CRC Press, 2002.
11. **T.M. Squires et S.R. Quake.** Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.* 2005, Vol.77
12. **P. Tabeling.** *Introduction à la microfluidique* ; Belin, 2003.
13. **A.D. Stroock et al.** Chaotic mixer for microchannels. *Science*. 2002, Vol. 295

14. **A. Dodge et al.** Spatiotemporal resonances in a microfluidic system. *Phys. Rev. E.* 2005, Vol. 72.
15. **J. Ottino** *The kinematics of mixing : stretching, chaos, and transport.* Cambridge University Press, 1989.
16. **M.A. Unger et al.** Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science.* 2000, Vol. 288.
17. **B.J. Kirby et E.F. Hasselbrink Jr.** Zeta potential of microfluidic substrates : 1.Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis.* 2004, Vol. 25.
18. **M.Z. Bazant et al.** Nonlinear electrokinetics at large applied voltages. *arXiv:cond-mat/0703035v2.* 2007.
19. **M.Z. Bazant, K. Thornton et A. Ajdari.** Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E.* 2004, Vol. 70.
20. **L.H. Olesen.** *AC Electrokinetic micropumps.* DTU. 2006. Thèse de doctorat.
21. **A. Castellanos et al.** Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: scaling laws. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, Vol. 36.
22. **J. Lyklema.** *Fundamentals of interface and colloid science, vol.2.* New York : Academic, 1995.
23. **R. Paul, K.V.I.S. Kaler.** Theory of electrode polarization in dielectrophoresis and electrorotation. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, Vol. 194.
24. **J.L. Anderson.** Colloid transport by interfacial forces. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1989, Vol. 21
25. **T.M. Squires et M.Z. Bazant.** Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.* 2004, Vol. 509
26. **D.A. Saville.** Electrohydrodynamics : the Taylor-Melcher Leaky Dielectric Model. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1997, Vol. 29.

27. **T.Y. Tsong.** Electroporation of cell membranes. *Biophys. J.* 1991, Vol. 60.
28. **J.C. Weaver.** Electroporation: a general phenomenon for manipulating cells and tissues. *J. Cell Biochem.* 1993, Vol. 51.
29. **J.C. Weaver et Y.A. Chizmadzhev.** Theory of electroporation: A review. *Biochem. Bioenerg.* 1996, Vol. 41.
30. **T. Kotnik, D. Miklavcic et T. Slivnik.** Time course of transmembrane voltage induced by time-varying electric fields - a method for theoretical analysis and its application. *Bioelectrochem. Bioenerg.* 1998, Vol. 45.
31. **T. Kotnik et D. Miklavcic.** Second-order model of membrane electric field induced by alternating external electric field. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 2000, Vol. 47, 8.
32. **P.R.C. Gascoyne et J. Vykoukal.** Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis.* 2002, Vol. 23.
33. **T.B. Jones.** Basic theory of dielectrophoresis and electrorotation. *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.* 2003, Nov-Dec.
34. **J. Gimsa.** A comprehensive approach to electro-orientation, electrodeformation, dielectrophoresis, and electrorotation of ellipsoidal particles and biological cells. *Bioelectrochemistry.* 2001, Vol. 54.
35. **D. Gross.** Electromobile surface charge alters membrane potential changes induced by applied electric fields. *Biophys. J.* 1988, Vol. 54.
36. **C. Grosse et H.P. Schwan.** Cellular membrane potentials induced by alternating fields. *Biophys. J.* 1992, Vol. 63.
37. **A.S. Dukhin.** Pair interaction of disperse particles in electric field. 3. Hydrodynamic interaction of ideally polarizable metal particles and dead biological cells. *Kolloidnyi Zhurnal.* 1986, Vol. 48.

38. **A.S. Dukhin.** Biospecific mechanism of double layer formation and peculiarities of cell electrophoresis. *Colloids Surf. A.* 1993, Vol. 73.
39. **J. Voldman.** Electrical forces for microscale cell manipulation. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2006, Vol. 8.
40. **P.K. Wong et al.** Electrokinetics in micro devices for biotechnology applications. *IEEE ASME Trans. Mechatronics.* 2004, Vol. 9.
41. **N.A. Patankar et H.H. Hu.** Numerical simulation of electroosmotic flow. *Anal. Chem.* 1998, Vol. 70.
42. **J.P. Gleeson.** Electroosmotic Microfluidic Flows with Random Zeta Potential. *Nanotech2003.*
43. **W.A. Hercules et al.** Theoretical Calculation of the Electric Field in the Vicinity of a Pore Formed in a Cell Membrane. *arXiv:physics/0206027.* 2002
44. **S. Qian et H.H. Bau.** A Chaotic Electroosmotic Stirrer. *Anal. Chem.* 2002, Vol. 74.
45. **K.R. Foster et H.P. Schwan.** Dielectric properties of tissues. In C. Polk et E. Postow. *Handbook of biological effects of electromagnetic fields - Second edition.* CRC Press, 1996.
46. **R. Pethig et D.B. Kell.** The passive electrical properties of biological systems : their significance in physiology, biophysics and biotechnology. *Phys. Med. Biol.* 1997, Vol. 32, 8.
47. **S. Krishnamoorthy et al.** Analysis of sample transport in capillary electrophoresis microchip using full-scale numerical analysis. *MSM2001.*
48. **G. Li et N.R. Aluru.** Dynamic analysis of Electrostatic MEMS by meshless methods. *MSM2002.*
49. **M.J. Mitchell et N.R. Aluru.** Simulation of Electroosmosis Using a Meshless Finite Point Method. *Nanotech2003.*

50. **J. Gimsa et D. Wachner.** A Unified Resistor-Capacitor Model for Impedance, Dielectrophoresis, Electrorotation, and Induced Transmembrane Potential. *Biophys. J.* 1998, Vol. 75.
51. **M.Z. Bazant et al.** Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E* 2004, Vol. 70.
52. **D. Lastochkin et al.** Electrokinetic micropump and micromixer design based on ac faradaic polarization. *J. Appl. Phys.* 2004, Vol. 96, 3.
53. **H. Lu et al.** A microfluidic electroporation device for cell lysis. *Lab Chip.* 2005, Vol. 5.
54. **Y.K. Lee et al.** Chaotic mixing in electrokinetically and pressure driven micro flows. *MEMS2001*.
55. **N.G. Green et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and numerical simulations. *Phys. Rev. E.* 2002, Vol. 66.

## Chapitre 2

# Electro-osmose AC en 2D : modèles simples

*Ce chapitre introduit la problématique des modèles électrohydrodynamiques. Dans un premier temps, on en présente les équations électromécaniques. On montre alors qu'il est possible, en général, de découpler les problèmes électrique et mécanique.*

*On décrit alors un modèle mécanique simple, qui suppose que les forces s'appliquant sur le fluide sont entièrement concentrées dans la couche diffuse, et se traduisent par une vitesse de glissement au bord du système, définie à partir du problème électrique par l'équation de Helmholtz-Smoluchovski.*

*On s'intéresse alors au problème électrique dans le cas simple d'une « basse » tension appliquée. Celle-ci, inférieure à 26mV, permet de linéariser le problème électrique et assimiler la couche diffuse à une capacité de valeur constante. De cette manière, la résolution du problème électrique se trouve grandement simplifiée puisqu'il n'est pas nécessaire d'évaluer le comportement local de la couche diffuse par des équations de champ.*

*On présente alors un dispositif expérimental et les résultats de mesure obtenus avec celui-ci. Ces résultats sont comparés avec les résultats de*

*simulation ; il apparaît que le modèle simple proposé conduit à des valeurs et des profils de vitesse fort différents des résultats expérimentaux. Ces écarts sont discutés et mettent en évidence le besoin de modèles plus avancés, qui seront abordés au chapitre 3.*

## **1. Introduction**

On s'intéresse, dans les chapitres qui suivent, aux interactions électromécaniques présentes au sein de fluides, sous l'effet de tensions électriques appliquées.

De manière générale, à l'interface entre un fluide et un solide, des charges électriques peuvent être naturellement présentes, comme on l'a évoqué au chapitre 1. L'application d'un champ électrique extérieur sur ces charges peut en induire le mouvement, ainsi que celui de l'ensemble de la solution, par transfert de quantité de mouvement. On parle d'*électro-osmose*.

De même, lorsqu'une solution saline est soumise à des tensions appliquées à des électrodes, les ions de la solution migrent vers les électrodes de polarité contraire à la leur.

Dans les couches ainsi formées, la charge globale est non nulle et des forces d'origine électrique se développent sur le fluide. Ainsi par exemple, si le champ électrique au voisinage des électrodes présente une composante tangentielle non nulle, un mouvement des ions parallèle aux électrodes se développera sous l'effet des forces électriques (figure 2.1).

En dehors de cette couche, la neutralité électrique de la solution se traduit par l'absence de force électrique de volume. Le fluide y est mis en mouvement grâce au transfert de la quantité de mouvement depuis les régions d'interface.

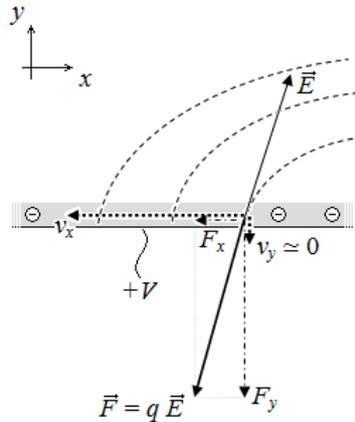


Fig. 2.1 – Principe des interactions électromécaniques dans une solution saline sous tension

Si les tensions appliquées aux électrodes sont continues, des phénomènes d'électrolyse peuvent se produire. Ces phénomènes, généralement non désirés, se produisent lorsque la tension DC aux électrodes excède un certain seuil, fonction de la solution. Les réactions d'oxydo-réduction en jeu peuvent également être la cause d'une destruction des électrodes. On veillera donc à maintenir la composante continue de la tension en dessous de cette valeur seuil.

Si les tensions appliquées aux électrodes sont alternatives, tant le champ électrique que la charge globale dans les fines couches à hauteur des électrodes sont alternatifs, du fait de la migration alternée des ions. La force qui s'exerce sur les ions présents au voisinage des électrodes garde un signe constant. Elle oscille autour de sa valeur moyenne non nulle. Aux fréquences élevées, comme les ions ne peuvent pas migrer vers les électrodes de signe opposé de façon instantanée, les couches minces électriquement chargées ne peuvent plus se former au voisinage des électrodes et il n'y a donc plus de forces électriques de volume.

Les phénomènes électromécaniques décrits ci-dessus sont connus sous le nom d'*électro-osmose par charge induite* (ICEO) [1,2,3]. De manière générale, les phénomènes de charges induites et d'interactions électromécaniques résultantes ne sont pas limités aux interfaces fluide-électrode sous tension. Ils peuvent également se développer pour des particules [4,5], des éléments biologiques [6] ou des électrodes non alimentées [7]. Nous nous limiterons toutefois, dans ce travail de thèse, au cas particulier des interactions fluide-électrode, qui ont montré leur intérêt pour la réalisation de micropompes [8,9], mais qui pourraient également être exploitées à des fins de mélange. Puisque dans ce cas l'alimentation alternative des électrodes est à l'origine des interactions électromécaniques, on parle préférentiellement d'*électro-osmose à courant alternatif* (ACEO) [10,11,12].

Lorsque deux électrodes coplanaires parallèles sont soumises à un champ électrique alternatif, il en résulte un mouvement de rouleaux de l'ensemble de la solution, comme illustré à la figure 2.2.

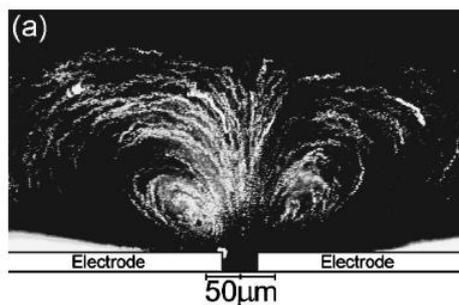


Fig. 2.2 – Vue de section des lignes de courant sous l'action d'un champ électrique AC entre deux électrodes coplanaires parallèles [10]

La charge étant globalement neutre en dehors des couches minces proches

des électrodes, et bien que les forces électriques agissent sur les ions présents dans l'ensemble de la solution, ce n'est que dans les couches minces que ces forces présentent une valeur moyenne non nulle. Dès lors, en première approximation et compte tenu des échelles spatiales, on peut assimiler ce phénomène à une vitesse de glissement aux électrodes.

Cette vitesse est principalement fonction de la fréquence du champ électrique, de son amplitude et de la concentration de charges présentes dans la solution (figure 2.3), ces relations pouvant être fortement non-linéaires, comme on le verra plus loin.

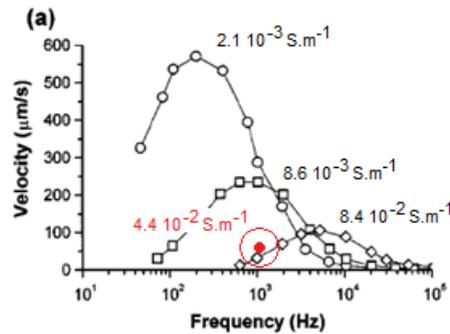


Fig. 2.3 – Profil des vitesses maximales expérimentales en fonction de la fréquence et de la concentration de charges, 5V [10] ; entouré : le point de fonctionnement de nos essais décrits ci-après

Il est à noter que les concentrations de charges utilisées dans la littérature (concentrations de l'ordre de 1..100mM) sont souvent de loin inférieures à celles rencontrées dans les applications biologiques (concentrations de l'ordre de 1M ou supérieures). Comme illustré à la figure 2.3, plus la concentration de charges est élevée, plus la vitesse est faible. De plus, la vitesse présente un maximum à une fréquence intermédiaire, comme on l'avait présenté au chapitre 1. Afin de nous approcher des conditions

biologiques, et pour rester dans des plages de vitesse assez lentes pour pouvoir être mesurées proprement à la loupe binoculaire, nous avons pris le parti de travailler dans les conditions illustrées en rouge à la figure 2.3.

## 2. Equations

### 2.1. Equations mécaniques

Sous l'hypothèse de fluides continus, couramment admise aux échelles considérées [13], les équations mécaniques sont les suivantes (équations de Navier-Stokes) :

$$\rho_m \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\vec{\nabla}p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}_{elec} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.2)$$

avec  $\rho_m$  la masse volumique,  $\vec{u}$  le champ de vitesse d'écoulement du fluide,  $p$  la pression,  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide, et  $\vec{f}_{elec}$  la force volumique d'origine électrique.

Comme développé au chapitre 1, le nombre de Reynolds, rapport des termes de convection et de diffusion de vitesses, est nettement inférieur à 1 dans les problèmes considérés ( $Re \approx 10^{-2}..10^{-3}$ ), ce qui rend le problème mécanique linéaire en la vitesse :

$$\rho_m \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\vec{\nabla}p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}_{elec} \quad (2.3)$$

Si l'écoulement est stationnaire, on peut de plus faire l'hypothèse suivante :

$$\rho_m \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \ll \eta \nabla^2 \vec{u} \quad (2.4)$$

qui conduit à :

$$0 = -\vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}_{elec} \quad (2.5)$$

On peut exprimer les forces volumiques d'origine électrique,  $\vec{f}_{elec}$ , comme une combinaison des différentes forces agissant sur les ions, moyennée sous la forme d'une expression continue.

Si on considérait des ions corpusculaires sphériques bien séparés, on pourrait écrire la force sur chaque ion comme [14] :

$$\vec{f}_{j,i} = -z_i \vec{\nabla} \Phi - kT \vec{\nabla} \ln c_i + 6\pi \eta R_i (\vec{u} - \vec{u}_{j,i}) \quad (2.6)$$

avec  $\Phi$  le potentiel électrique,  $i$  le type de l'ion considéré,  $z_i$  la charge,  $R_i$  le rayon et  $c_i$  la concentration volumique des ions de type  $i$ ,  $j$  l'indice de l'ion de type  $i$  considéré et  $\vec{u}_{j,i}$  la vitesse de l'ion de type  $i$  et d'indice  $j$ . Les paramètres  $k$  et  $T$  sont respectivement la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  kg/(s<sup>2</sup>K)) et la température (prise à 298K dans tous les calculs ultérieurs).

Cette force est constituée de trois termes, qui sont respectivement la force de Coulomb, induite par le champ électrique appliqué sur l'ion, la force osmotique liée à l'agitation thermique, dont résulte le mouvement brownien, et la force de friction qui s'oppose au mouvement des charges électriques et est proportionnelle à la vitesse relative de l'ion par rapport au fluide.

La définition du terme de friction ci-dessus souffre cependant plusieurs difficultés. Bien que souvent utilisée dans la littérature, son expression

dépend fortement de la définition choisie pour le rayon des ions. De plus, elle suppose des ions fortement dilués, alors qu'en réalité ceux-ci constituent des agrégats d'autant plus denses qu'ils sont proches des électrodes. Enfin, il y aurait également lieu de considérer, dans cette expression, le caractère corpusculaire des molécules d'eau, qui sont également sujettes à la friction.

De manière générale, il est plus correct d'exprimer la force de friction à partir de la relation d'Einstein, décrivant la mobilité des ions comme :

$$\mu = \frac{D}{kT} \quad (2.7)$$

et la force de friction associée comme :

$$f_{fric,j,i} = \frac{1}{\mu} (\vec{u} - \vec{u}_{j,i}) \quad (2.8)$$

De cette manière, il n'est plus fait explicitement état d'un rayon pour les ions. Il est à noter toutefois que la mobilité des ions n'est pas indépendante de leur concentration, bien qu'en général on utilise pour  $D$  sa valeur à dilution infinie.

Compte tenu du nombre d'ions présents dans la solution, une approche corpusculaire est en général beaucoup trop lourde à mettre en œuvre. Elle fait l'objet d'études spécifiques moléculaires, à l'échelle des ions [15,16], mais on ne saurait l'étendre à des systèmes plus larges et plus complexes, tels que ceux envisagés ici.

Avec une approche moyennée, les ions en grande concentration peuvent être remplacés par une distribution continue de charge. On peut alors ramener les contributions distinctes de chaque ion à une force volumique  $\vec{f}_{elec}$ , en

ramenant les forces se développant sur les ions au volume occupé par ces ions. Ce faisant, les forces s'expriment sous une forme continue dans l'espace :

$$\vec{f}_{elec}(d\Omega) = \sum_i \left( \frac{\sum_j \vec{f}_{j,i}}{d\Omega} \right) = \sum_i \frac{\sum_j \vec{f}_{j,i}}{\frac{N_i}{c_i}} \quad (2.9)$$

avec  $d\Omega$  un petit volume élémentaire et  $N_i$  le nombre d'ions de type  $i$  dans  $d\Omega$ . Si on suppose la force identique pour chaque ion  $j$  de type  $i$  dans  $d\Omega$ , alors

$$\vec{f}_{elec}(d\Omega) = \sum_i \frac{N_i \vec{f}_{j,i}}{\frac{N_i}{c_i}} = \sum_i c_i \vec{f}_{j,i} \quad (2.10)$$

## 2.2. Equations électriques

Comme développé ci-dessus, la force électrique volumique  $\vec{f}_{elec}$  est, en général, fonction des grandeurs  $\Phi$ ,  $c_i$ ,  $\vec{u}$  et  $\vec{u}_{j,i}$ . Il y a donc un couplage entre les équations mécaniques et électriques.

Sous les hypothèses de l'électrostatique, dans le cas d'une permittivité uniforme, l'équation reliant le potentiel électrique à la charge volumique s'écrit de la manière suivante (équation de Poisson) :

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon} \quad (2.11)$$

avec  $\rho_e = \sum_i z_i c_i$ .

Les développements permettant d'aboutir à cette formulation sont détaillés dans l'Annexe 1.

Le flux ionique de chaque type d'ions  $i$  est décrit par l'équation suivante (équation de Nernst-Planck) :

$$\vec{j}_i = -D_i \frac{c_i z_i}{kT} \vec{\nabla} \Phi - D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{u} \quad (2.12)$$

avec  $\vec{j}_i$  le flux ionique et  $D_i$  le coefficient de diffusion des ions de type  $i$ .

Ce flux est composé d'un terme de conduction, exprimant le déplacement des ions dans la solution sous l'effet d'un champ électrique appliqué, d'un terme de diffusion rendant compte de la tendance des ions à réduire les gradients de concentration, et d'un terme de convection témoignant du déplacement des ions avec la solution en mouvement.

Les équations (2.11) et (2.12) supposent une dilution infinie des ions et correspondent, comme ci-dessus, à une approche moyenne, et non corpusculaire, des charges.

Une équation garantit la conservation des ions dans la solution :

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (2.13)$$

La vitesse  $\vec{u}_i$  des ions de type  $i$  peut être reliée au flux ionique par la relation suivante :

$$\vec{j}_i = c_i \vec{u}_i \quad (2.14)$$

### 2.3. Equations globales

Les hypothèses formulées ci-dessus conduisent à la réécriture suivante du problème global à résoudre :

$$0 = -\vec{\nabla}p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \vec{f}_{elec} \quad (2.15)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.16)$$

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{D_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \frac{c_i z_i}{kT} \vec{\nabla} \Phi \right) + \nabla^2 c_i - \frac{1}{D_i} \nabla \cdot (c_i \vec{u}) \quad (2.18)$$

$$c_i (\vec{u} - \vec{u}_i) = D_i \frac{c_i z_i}{kT} \vec{\nabla} \Phi + D_i \vec{\nabla} c_i \quad (2.19)$$

La résolution complète de ce problème est généralement malaisée, comme on le montrera plus loin de façon détaillée.

L'essentiel des phénomènes utiles au comportement électromécanique des systèmes se produit dans une couche de faible épaisseur à l'interface entre fluide et parois et entre fluide et électrodes, ce qui confère au problème un caractère fortement *multi-échelles*. Comme on le verra plus loin, les variations de potentiel et de concentration de charges apparaissant dans les couches minces peuvent être très importantes, tant dans le temps que dans l'espace, ce qui entraîne en général des difficultés de résolution du système.

En effet, d'importants gradients dans les grandeurs électriques entraînent le

besoin d'un maillage très fin aux interfaces et des lenteurs de convergence difficilement compatibles avec des temps de calcul réduits.

Si, dans certains cas, les géométries peuvent être ramenées à des dimensions inférieures 1D ou 2D, des résolutions tridimensionnelles restent parfois nécessaires, alourdissant d'autant les contraintes en temps et mémoire de calcul.

Le caractère *multi-physique* se manifeste, de manière générale, au travers des relations liant le potentiel électrique, les concentrations ioniques et les vitesses des fluides et des ions. En outre, les paramètres physiques (permittivité, viscosité,...) peuvent eux-mêmes dépendre de ces grandeurs, augmentant encore les couplages du problème.

Des comportements non-linéaires en tension et des phénomènes de saturation, dus notamment à des effets stériques [17,18], sont susceptibles d'apparaître sous certaines conditions, qu'il conviendra de considérer proprement.

Pour ces raisons, une approche séquentielle, théorique et expérimentale, a été suivie, afin de prévoir et mettre en évidence les phénomènes importants à considérer dans un modèle plus complet. Ce chapitre présente une approche bidimensionnelle simple des équations, dont on montrera les limites. Des modèles plus complets seront proposés au chapitre 3.

### **3. Découplage des équations**

Dans de nombreuses situations, il est possible de découpler les équations électriques et mécaniques, en négligeant dans les équations électriques la dépendance vis-à-vis du terme de vitesse.

### 3.1. Découplage dans les régions d'interface

Aux interfaces, les équations prédisent des gradients de concentration de charges et de potentiel électrique d'autant plus élevés que l'on est proche des bords (les ions sont attirés par les électrodes). A l'inverse, la vitesse du fluide est d'autant plus réduite que l'on est proche des bords (aux bords en l'absence de glissement, elle y est nulle) ; le couplage avec les équations mécaniques au travers de la vitesse  $\vec{u}$  du fluide, dans l'équation (2.18), peut donc être négligé dans les régions d'interface.

### 3.2. Découplage dans la région neutre

Dans la région neutre, la densité de courant globale peut s'écrire comme la somme des produits des flux ioniques  $j_i$  des différents types  $i$  d'ions par la charge unitaire  $z_i$  des ions correspondants :

$$\vec{J} = \sum_i z_i j_i \quad (2.20)$$

Avec la définition (2.12) des flux ioniques, et supposant nuls les gradients de charges dans le milieu neutre, on obtient :

$$\vec{J} = - \sum_i \frac{D_i c_i z_i^2}{kT} \vec{\nabla} \Phi + \sum_i c_i z_i \vec{u} \quad (2.21)$$

En posant  $\sigma = \sum_i \frac{D_i c_i z_i^2}{kT}$  et compte tenu de la définition de  $\rho_e$ , l'équation

(2.21) peut encore s'écrire :

$$\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla}\Phi + \rho_e \vec{u} \quad (2.22)$$

Le premier terme du membre de droite est la densité de courant de conduction ; on reconnaît en  $\sigma$  la conductivité de la solution. Le second terme représente la densité de courant de convection.

Le nombre de Reynolds électrique  $Re_{elec}$  a été défini au chapitre 1 comme une expression du rapport entre le courant de convection et le courant de conduction [19] :

$$\left| \frac{\rho_e \vec{u}}{\sigma \vec{\nabla}\Phi} \right| = \left| \frac{(\nabla \cdot \vec{D}) \vec{u}}{\sigma \vec{E}} \right| = \left| \frac{(\nabla \cdot (\epsilon \vec{E})) \vec{u}}{\sigma \vec{E}} \right| \approx \frac{\epsilon u}{\sigma L} \triangleq Re_{elec} \quad (2.23)$$

avec  $L$  la longueur caractéristique du système.

Dans les systèmes envisagés, il a été estimé dans une plage de  $10^{-10}$  à  $10^{-3}$ . Ces très faibles valeurs rendent compte du découplage qu'il est possible de réaliser entre les problèmes mécanique et électrique dans la région neutre, puisqu'un faible nombre de Reynolds électrique conduit, dans l'équation (2.22), à un second terme négligeable dans le membre de droite, rendant le problème électrique indépendant de la vitesse du fluide et donc du problème mécanique dans la région neutre.

### 3.3. Conséquences

Compte tenu de ces analyses dimensionnelles, les équations électriques peuvent en général être découplées des équations mécaniques et résolues indépendamment, puis les équations fluidiques peuvent être résolues en utilisant les résultats obtenus pour les équations électriques, le lien se faisant au travers des forces électriques.

#### **4. Modèle simple mécanique : Helmholtz-Smoluchovski**

Comme évoqué ci-dessus, la résolution complète des équations (2.15) à (2.19) est un problème complexe. Dans une optique de comparaison avec une approche expérimentale, nous nous concentrons ci-dessous sur un modèle simplifié, dont nous éprouvons les limites. Cette première approche permettra de tirer des premières conclusions pratiques intéressantes.

Outre les hypothèses conduisant au découplage des problèmes électrique et mécanique, des simplifications d'ordre géométrique sont classiquement proposées au problème.

En première approximation, on suppose qu'en dehors des régions de bord d'électrode, les profils des variables électriques se développent essentiellement en 1D, selon la direction perpendiculaire au plan des électrodes (figure 2.4).

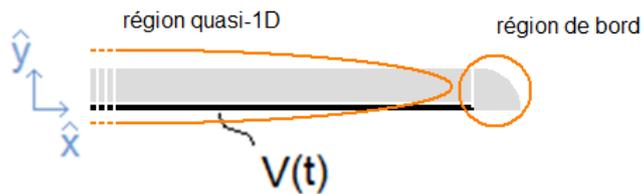


Fig. 2.4 – Définition du bord d'électrode

Les équations électriques seront considérées de façon plus détaillée dans la section suivante, ainsi qu'au chapitre 3. Elles décrivent, à proximité des électrodes, des concentrations de charges qui peuvent être très élevées, et on suppose donc que la vitesse du fluide est proche de celle des ions. Dès lors,

la force de friction peut être négligée.

Les forces électriques volumiques, à proximité des électrodes, se réduisent donc à :

$$\vec{f}_{elec,DL} = \left( \sum_i c_i z_i \right) (-\vec{\nabla}\Phi) + \sum_i kT \vec{\nabla}c_i = \rho \vec{E} + \sum_i kT \vec{\nabla}c_i \quad (2.24)$$

Dans la région neutre, les charges sont en concentration constante, bien inférieure à la concentration pouvant apparaître à proximité des électrodes. Du fait de cette faible concentration et du caractère ponctuel supposé des ions, la force de friction est négligeable dans la région neutre. De même, du fait de la neutralité de la solution et du gradient nul de concentrations de charges, la force de Coulomb et la force thermique y sont également négligeables. Il n'y a donc pas de force électrique présente dans la région neutre :

$$\vec{f}_{elec,bulk} = 0 \quad (2.25)$$

Entre ces deux régions, on fera également l'hypothèse d'une force de friction négligeable.

Si l'on néglige certains phénomènes dus aux gradients de concentration dans une partie de la région neutre, et qui seront abordés au chapitre 3, les équations mécaniques ne dépendent du problème électrique qu'à proximité des interfaces fluide-solide, où les charges développent un profil non neutre à l'origine des phénomènes d'ACEO.

Si on suppose la permittivité et la viscosité du milieu constantes, et les variations des pressions et des vitesses bien supérieures selon la direction

normale aux électrodes ( $y$ ) que selon les directions parallèles ( $x$  et  $z$ ), le problème mécanique se simplifie :

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} E_x \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} = \frac{\varepsilon}{\eta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} E_z \quad (2.27)$$

Une double intégration de ces équations selon  $y$ , en considérant les vitesses  $u_x$  et  $u_z$  nulles à la paroi ( $y=0$ ) et en considérant nulle la variation spatiale de ces vitesses selon  $y$  pour  $y \rightarrow \infty$ , conduit à l'équation de Helmholtz-Smoluchovski [20] pour chacune des coordonnées spatiales concernées :

$$u_{x,moy} = -\frac{\varepsilon}{\eta} \langle E_x(t) V_d(t) \rangle \quad (2.28)$$

$$u_{z,moy} = -\frac{\varepsilon}{\eta} \langle E_z(t) V_d(t) \rangle \quad (2.29)$$

Cette équation exprime la vitesse de glissement moyenne tangentielle à l'interface, au-delà des deux couches diffuses. Si le champ électrique à cet endroit ainsi que la chute de tension  $V_d$  dans les deux couches diffuses sont connus, il est alors possible d'en déduire les vitesses tangentielles à l'interface, qui peuvent être utilisées comme conditions limites pour la résolution du problème mécanique, lui-même ne dépendant plus, alors, des paramètres électriques.

L'équation de Helmholtz-Smoluchovski permet donc de supprimer toute dépendance explicite du problème mécanique en le problème électrique, au prix des hypothèses énoncées.

Notons qu'une autre formulation est couramment utilisée pour les équations mécaniques (2.15) et (2.24), qui intègre le terme de force osmotique dans la pression. De cette manière, les forces agissant sur le fluide se décomposent en un terme de pression dite *osmotique*, un terme électrique constitué de la force de Coulomb, et un terme de friction. La raison pour laquelle nous n'avons pas suivi cette formulation réside en la volonté de maintenir conceptuellement séparés les termes électriques et mécaniques, les résultats des deux formalismes étant identiquement égaux. Une discussion de ces différents termes de force peut être trouvée dans [21].

Si les paramètres électriques de la double couche sont constants dans le temps et les tensions appliquées sinusoïdales, on peut exprimer les vitesses  $u_{x,moy}$  et  $u_{z,moy}$  à partir d'expressions phasorielles des champs et tensions [12] :

$$u_{x,moy} = -0.5 \frac{\varepsilon}{\eta} \text{real}[\bar{E}_x \text{conj}(\bar{V}_d)] \quad (2.30)$$

$$u_{z,moy} = -0.5 \frac{\varepsilon}{\eta} \text{real}[\bar{E}_z \text{conj}(\bar{V}_d)] \quad (2.31)$$

Cette formulation simplifie encore grandement le calcul du problème mécanique, puisque les aspects d'évolution temporelle en ont été éliminés.

La formulation phasorielle suppose des paramètres électriques indépendants de la tension au sein de la couche diffuse, de sorte que les grandeurs électriques soient sinusoïdales. Comme nous le montrons à la section suivante, cela suppose de faibles tensions appliquées.

En pratique néanmoins, aux conditions d'alimentation considérées, les paramètres électriques ne sont pas forcément constants avec les tensions appliquées, comme on le montrera au chapitre 3. Dans ce cas, la formulation phasorielle ne s'applique pas telle quelle. Si l'on souhaite maintenir l'approche simple de Helmholtz-Smoluchovski, il y a lieu, en général, d'étudier l'évolution du problème de manière temporelle et d'en déduire ensuite la vitesse moyenne de glissement.

## **5. Modèle simple électrique : « basse » tension**

### 5.1. Modèle et équations

On a fait l'hypothèse de grandeurs électriques ayant un profil 1D à proximité des électrodes, sauf peut-être aux bords de celles-ci (figure 2.4). Partant de cette hypothèse, on s'intéresse ci-dessous aux équations électriques sur une géométrie réduite.

On considère une couche de fluide d'épaisseur  $2L$ , nettement inférieure aux autres dimensions du problème, et limitée de part et d'autre par deux électrodes planes couvrant totalement la section du fluide. Les électrodes sont alimentées par des tensions sinusoïdales. La figure 2.5 illustre le schéma de principe de ce système qui, compte tenu des propriétés des différentes dimensions du problème, peut être considéré comme un problème à une dimension (1D).

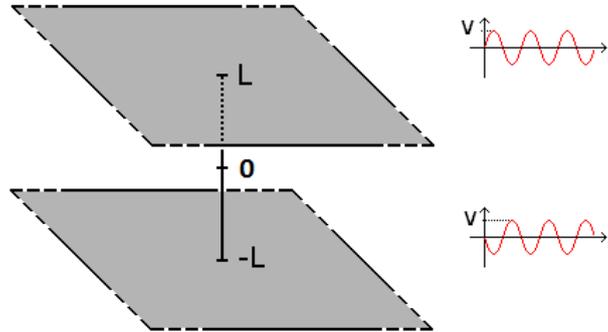


Fig. 2.5 – Schéma de la structure 1D étudiée

Dans ce chapitre et les suivants, les ions considérés pour la solution saline sont de type  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

En 1D, les équations (2.17) et (2.18) deviennent :

$$\forall t > 0, \forall x \in (-L, L),$$

$$\frac{\partial c_+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{q c_+}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + D_+ \frac{\partial^2 c_+}{\partial x^2} \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial c_-}{\partial t} = -D_- \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{q c_-}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + D_- \frac{\partial^2 c_-}{\partial x^2} \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon} (c_+ - c_-) \quad (2.34)$$

où  $c_+$  et  $c_-$  sont respectivement les densités volumiques des ions de type  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  et  $q = -1.6 \cdot 10^{-19}$  C est la charge de l'électron. Les coefficients de diffusion  $D_+$  et  $D_-$  des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  étant presque identiques, on posera  $D = D_+ = D_- = 2 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [22].

Sans perte de généralité, on procède à l'adimensionnalisation des équations, en posant les variables électriques sans dimension suivantes :

$$c' = \frac{c_+ + c_-}{2c_\infty} \quad (2.35)$$

$$\rho' = \frac{c_+ - c_-}{2c_\infty} \quad (2.36)$$

$$\Phi' = \frac{q}{kT} \Phi \quad (2.37)$$

où  $c_\infty$  est la concentration en ions loin des électrodes, prise à 0.15mM pour tous les calculs qui suivent, ainsi que les variables spatiales et temporelles sans dimensions suivantes :

$$x' = \frac{x}{L} \quad (2.38)$$

$$t' = \frac{D}{\lambda_D L} t \quad (2.39)$$

avec  $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2 q^2 c_\infty}}$ .

La permittivité de la solution  $\epsilon$  est fixée, dans les calculs qui suivent, à  $80 \cdot \epsilon_0 = 7.07 \cdot 10^{-10} \text{F/m}$ .

On obtient alors le système adimensionnel suivant :

$$\forall t' > 0, \forall x' \in (-1, 1),$$

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = e \frac{\partial}{\partial x'} \left( \frac{\partial c'}{\partial x'} + \rho' \frac{\partial \Phi'}{\partial x'} \right) \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t'} = e \frac{\partial}{\partial x'} \left( \frac{\partial \rho'}{\partial x'} + c' \frac{\partial \Phi'}{\partial x'} \right) \quad (2.41)$$

$$-e^2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x'^2} = \rho' \quad (2.42)$$

où on a posé  $e = \frac{\lambda_D}{L}$  et où  $L$  est fixé à  $200\mu\text{m}$ .

Pour une alimentation en tension symétrique aux électrodes, les fonctions  $\Phi'(x')$  et  $\rho'(x')$  sont symétriques, tandis que la fonction  $c'(x')$  est antisymétrique :

$$\Phi'(-x') = -\Phi'(x') \quad (2.43)$$

$$\rho'(-x') = -\rho'(x') \quad (2.44)$$

$$c'(-x') = c'(x') \quad (2.45)$$

On peut donc considérer le problème sur la moitié du domaine :  $x' \in (0, 1)$ .

### 5.2. Résolution à « basse » tension appliquée : quasi-équilibre thermodynamique

La résolution du problème 1D à faible tension appliquée découle directement de l'approche à l'équilibre thermodynamique.

Quelle que soit sa géométrie, un système micro-fluidique est au repos à l'équilibre thermodynamique. Comme évoqué au chapitre 1, un potentiel

électrique, dit *potentiel zeta*, peut être naturellement présent aux parois, du fait des charges électriques présentes aux interfaces [23]. Aucune force d'origine extérieure n'est imposée au système ; seules agissent sur les ions l'agitation thermique et la force électrique induite par la présence du potentiel zeta. Ces forces s'équilibrent, de sorte que les flux ioniques et la vitesse du fluide sont globalement nuls.

Le problème 1D (2.40) à (2.42) peut également s'écrire :

$$0 = (c'+\rho') \frac{\partial \Phi'}{\partial x'} + \frac{\partial (c'+\rho')}{\partial x'} \quad (2.46)$$

$$0 = (c'-\rho') \frac{\partial \Phi'}{\partial x'} - \frac{\partial (c'-\rho')}{\partial x'} \quad (2.47)$$

$$-e^2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x'^2} = \rho' \quad (2.48)$$

Les équations (2.46) à (2.48) constituent le problème de Poisson-Nernst-Planck.

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel loin des électrodes prend une valeur constante, que l'on peut arbitrairement fixer à 0, le potentiel étant défini à une constante près.

Il en résulte les équations suivantes :

$$c'+\rho' = \exp(-\Phi') \quad (2.49)$$

$$c'-\rho' = \exp(\Phi') \quad (2.50)$$

$$-e^2 \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x'^2} = \frac{1}{2} (\exp(-\Phi') - \exp(+\Phi')) \quad (2.51)$$

On reconnaît dans les équations (2.49) et (2.50) la distribution de Boltzmann, qui prédit de manière générale la distribution des ions à l'équilibre thermodynamique, en présence d'un champ de potentiel (ici le potentiel électrique), et dans l'équation (3.41) l'équation de Poisson-Boltzmann du potentiel électrique. Dans ces conditions, le potentiel  $\Phi'$  dans (2.51) est découplé des variables  $c'$  et  $\rho'$ .

L'allure du potentiel  $\Phi'$  solution de l'équation (2.51) est une exponentielle d'autant plus raide que  $\Phi'$  est élevé à la paroi, et qui tend asymptotiquement vers zéro à mesure que la distance aux électrodes augmente.

Les équations (2.49) à (2.51) ne sont strictement valables qu'en l'absence de stimulation extérieure du système. Le potentiel présent dans ce cas aux parois est  $\Phi' = \xi'$ , le potentiel zeta adimensionnel dû aux réactions se produisant à l'équilibre à l'interface fluide-paroi.

Dans le cas particulier d'électrodes parfaitement polarisables, comme on le supposera par la suite, le potentiel  $\xi'$  est supposé nul. Dans ce cas, à l'équilibre thermodynamique, le potentiel est nul partout dans la solution.

On peut toutefois appliquer les conditions de l'équilibre thermodynamique à des situations où une faible tension  $\Phi'_{ele}$  est appliquée aux électrodes, de sorte que les conditions d'équilibre ne soient pas trop modifiées.

En particulier, pour des potentiels  $\Phi'_{ele} \ll 1$  (hypothèse de Debye-Hückel), on peut linéariser l'équation (2.51) de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial x'^2} = \frac{\Phi'}{e^2} \quad (2.52)$$

dont la solution s'écrit :

$$\forall x' \in (0,1),$$

$$\Phi' = \Phi'_{ele} \exp\left(\frac{x'-1}{e}\right) \quad (2.53)$$

$$\text{si } \Phi'_{ele} \ll 1.$$

Dans l'équation (2.53), la grandeur  $e$  apparaît comme une mesure de la longueur adimensionnelle de la couche non neutre de charges, couramment appelée *couche diffuse* ou *de Debye*. Compte tenu de la définition de  $e$  faite ci-dessus, sa valeur dimensionnelle est  $\lambda_D$ .

Bien que la situation de (quasi-)équilibre thermodynamique soit fort éloignée des applications pratiques que nous visons, où  $\Phi'_{ele}$  peut prendre des valeurs nettement supérieures à 1 (de l'ordre de 200 ou plus), le développement ci-dessus présente l'intérêt d'introduire, avec le terme  $\lambda_D$ , une définition physique de la longueur de Debye. De plus, il permet de percevoir, au moins qualitativement, le comportement de la couche mince à l'interface, qui nous occupera dans la suite de ce texte.

Les profils de charge et potentiel décrit ci-dessus dans la couche diffuse sont souvent assimilés à une capacité dans la littérature [24]. Dans l'hypothèse de quasi-équilibre thermodynamique, on peut en effet montrer que la tension  $V_d$  aux bornes de la couche diffuse peut pratiquement s'écrire :

$$V_d = \Phi_{ele} \quad (2.54)$$

où  $\Phi_{ele}$  est la valeur dimensionnelle associée à la tension d'électrode  $\Phi'_{ele}$ .

On peut également évaluer la charge totale (surfactive) comprise dans la couche diffuse, par intégration de la charge volumique sur l'épaisseur de la

couche diffuse. Il découle des équations (2.48) et (2.52) que  $\rho' = -\Phi'$ . L'intégration (dimensionnelle) de la charge volumique sur la longueur de son développement, en tenant compte de la relation précédente, conduit à la charge totale (surfactive) suivante :

$$Q_{tot} = -\frac{2q^2 c_\infty}{kT} \Phi_{ele} \lambda_D = -\frac{\varepsilon}{\lambda_D^2} \Phi_{ele} \lambda_D = -\frac{\varepsilon}{\lambda_D} \Phi_{ele} \quad (2.55)$$

On peut donc définir le rapport  $Q_{tot}/V_d$  comme une capacité (surfactive)  $C_d = \varepsilon/\lambda_D$ . Le profil de charges rencontré dans la couche diffuse peut donc être représenté par une charge équivalente localisée sur un plan parallèle à l'électrode et distant de celle-ci d'une longueur  $\lambda_D$ . On verra au chapitre suivant que cette capacité n'est constante qu'aux basses tensions (quasi-équilibre thermodynamique), qui sont les conditions pour lesquelles elle a été évaluée. Le modèle à « basse » tension présenté ici doit donc s'entendre pour des tensions d'alimentation  $\Phi'_{ele} \ll 1$ , soit  $\Phi_{ele} \ll 26\text{mV}$ .

## **6. Résultats expérimentaux**

### **6.1. Description du système expérimental**

On considère un problème à deux dimensions, où deux électrodes coplanaires sont placées parallèlement au fond d'un canal de longueur infinie.

Un système expérimental approchant cette configuration a été réalisé sur un wafer en verre métallisé (couche d'accroche Ni-Cr 10nm, couche d'or 200nm). Deux électrodes parallèles, de longueur  $L_z = 1\text{cm}$  et espacées de  $L = 40$  à  $80\mu\text{m}$  selon les cas, sont disposées dans le fond d'un canal de largeur  $L_x$

=  $500\mu\text{m}$  et de hauteur  $L_y=75\mu\text{m}$ , aligné sur les électrodes (figure 2.6). Les électrodes, en 1D, étaient réalisées en ITO, leur transparence permettant de contrôler précisément le remplissage du système. Outre les problématiques d'alignement, la meilleure conductivité de l'or justifie le choix de ce matériau pour les électrodes des systèmes 2D.

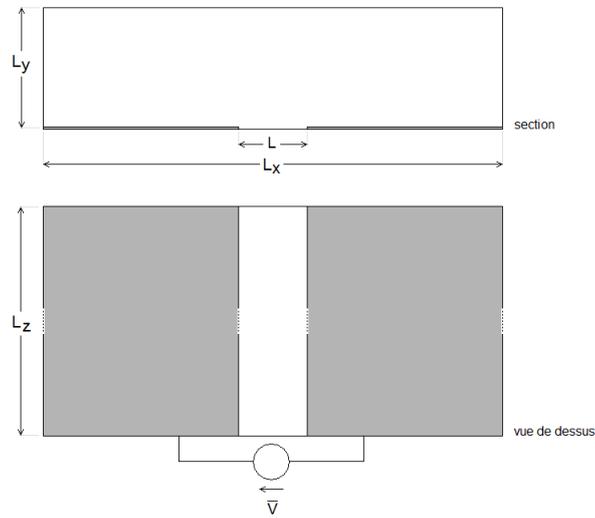


Fig. 2.6 – Schéma du système 2D

Compte tenu des différentes dimensions du système, celui-ci peut être considéré comme un système à deux dimensions, peu de variations étant à attendre dans la direction parallèle à l'axe  $z$  du canal.

On étudie le comportement mécanique de la solution 2 ( $2.8\text{mM NaCl}$ ) dans le système 2D décrit précédemment, avec une distance inter-électrodes  $L$  de 40 microns, soumise à une tension alternative de 5V d'amplitude et de fréquence 1kHz.

Afin d'évaluer le mouvement de la solution dans le système, celle-ci est

complétée par des micro-billes de polystyrène fluorescentes de diamètre 500nm (*Invitrogen, carboxylate-modified, F8813*). De par leurs dimensions réduites, ces billes sont peu sensibles aux phénomènes de diélectrophorèse.

Une charge électrique négative est présente sur les billes. Celle-ci n'a pas d'effet visible sur le comportement mécanique du système soumis à une tension alternative. On montrera en effet qu'aux fréquences utilisées, seule la force moyenne  $F_{moy} = \langle qE \rangle$  est prépondérante, et celle-ci est nulle sur les billes pour une charge constante et un champ électrique purement alternatif :  $F_{moy} = q \langle E_{AC} \rangle = 0$ ; cela se confirmera expérimentalement par un mouvement continu des billes, sans oscillations visibles le long de leurs trajectoires.

On évalue les lignes de courant par intégration du mouvement de billes fluorescentes filmées verticalement à l'aide d'une loupe binoculaire en réflexion.

## 6.2. Résultats

L'application de la tension alternative induit des phénomènes d'ACEO, qui se manifestent par un mouvement de la solution et des billes fluorescentes, sous forme de rouleaux.

Les lignes de courant sont déduites par traitement des images. On observe bien (figure 2.7) des lignes de courant perpendiculaires aux bords des électrodes. Le fluide décrit donc des rouleaux dans le plan 2D auquel se ramène le système.

Ne disposant pas des facilités offertes par la PIV stéréoscopique, nous n'avons pas pu accéder à la vitesse verticale (selon  $y$ ). L'interprétation des

résultats est donc limitée à leur intégration selon l'axe vertical.

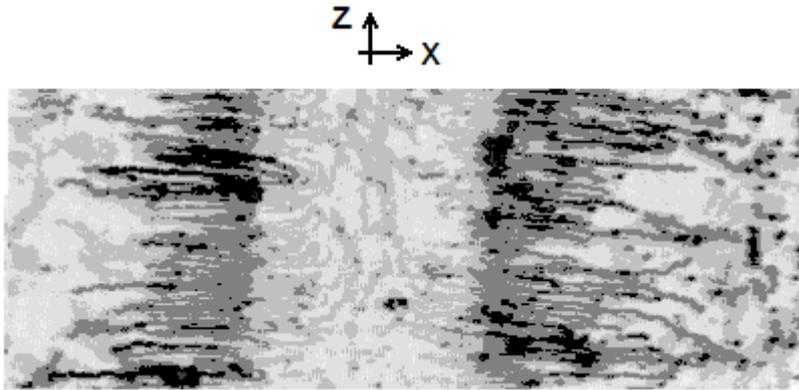


Fig.2.7 – Lignes de courant obtenues par intégration des images vidéo de la solution sous tension

### 6.3. Mesure ponctuelle des vitesses

On peut évaluer quantitativement les vitesses en suivant quelques billes particulières. Certaines de ces mesures sont reportées à la figure 2.8.

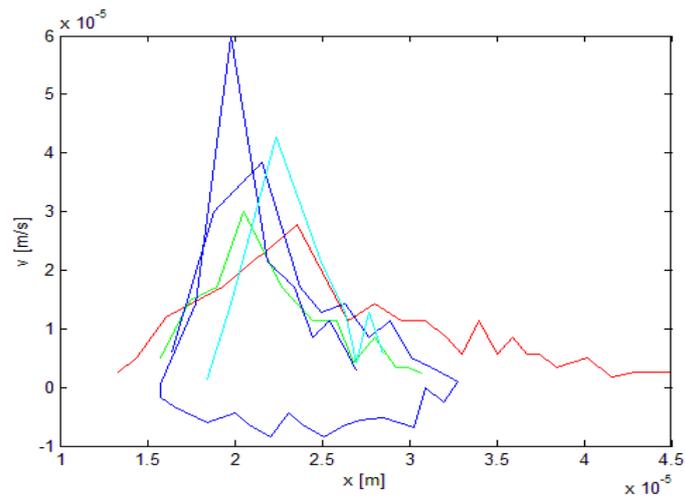


Fig. 2.8 – Vitesse de quelques particules en fonction de leur position

Les vitesses maximales, obtenues à hauteur des bords d'électrode, sont de l'ordre de  $60\mu\text{m/s}$ , valeurs de l'ordre de celles obtenues dans la littérature dans des conditions similaires, comme illustré à la figure 2.3.

On peut comparer les résultats expérimentaux à ceux prédits par l'équation de Helmholtz-Smoluchovski. On obtient les résultats suivants, en considérant différentes valeurs pour la permittivité (figure 2.9).

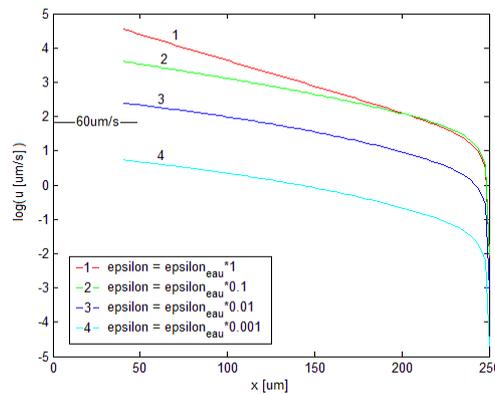


Fig. 2.9 – Comparaison du profil de vitesse avec Helmholtz-Smoluchovski, en fonction de la permittivité

Quantitativement, il apparaît que les vitesses obtenues avec la formulation simple de Helmholtz-Smoluchovski et une couche diffuse modélisée par une capacité constante  $C_d = \epsilon/\lambda_D$ , sont nettement trop élevées. Avec ce modèle, on a implicitement supposée négligeable la couche de Stern, ce qui n'est pas toujours le cas en réalité, comme on le montrera au chapitre 3.

Si on considère la couche de Stern comme une capacité  $C_s$  en série avec la couche de Debye, et si on suppose en outre que les ions de la couche de Stern ne peuvent pas entraîner le mouvement de la solution, on peut alors

remplacer la permittivité  $\epsilon$ , dans l'équation de Helmholtz-Smoluchovski, par une permittivité équivalente prenant en compte la capacité de Stern. Pour ce faire, on multiplie la permittivité par un coefficient

$$\Lambda = \frac{C_s}{C_s + C_d} \quad (2.56)$$

Compte tenu des valeurs expérimentales mesurées et de la figure 2.8, il apparaît qu'un facteur correctif  $\Lambda$  d'environ 0.003 est nécessaire pour obtenir des vitesses cohérentes, ce qui est considérable.

La valeur de  $\Lambda$  est néanmoins sujette à plusieurs réserves. On peut d'abord citer des réserves d'ordre expérimental :

- la vitesse maximale a été définie sur base de l'observation d'un nombre limité de billes ; la valeur de vitesse maximale trouvée est donc à prendre comme un seuil inférieur ;
- les variations de vitesse sont assez raides à hauteur des électrodes ; la caméra utilisée n'étant pas à acquisition rapide, la discrétisation de la mesure graphique des vitesses contribue à minimiser son estimation.

On peut également citer des réserves basées sur les limites du modèle théorique :

- cette approche ne considère pas non plus les non-linéarités de la capacité de Debye ; celle-ci présente, selon le modèle de Poisson-Nernst-Planck, une valeur croissante avec la tension à ses bornes ; cette augmentation se traduit par une diminution du terme  $\Lambda$  et donc de la vitesse ;

- cette approche ne considère pas les phénomènes d'injection, dont on a pourtant montré qu'ils pouvaient être importants ; la conséquence de leur présence est de réduire la tension dans la double couche et donc aussi la vitesse du fluide ;
- aux tensions élevées appliquées, comme c'est le cas ici, des phénomènes tangentiels se produisent, qui ne sont pas pris en compte par le modèle, et qualifiés de phénomènes d'électro-osmose de deuxième type [25];
- des effets de bord peuvent modifier sensiblement, à la baisse, le profil de la vitesse maximale ;
- des effets stériques peuvent contribuer à réduire également la vitesse du fluide [17,18]; en effet, ils résultent en la formation d'une couche compacte d'ions, au sein de laquelle se produit une chute de tension proportionnelle, en première approximation, à l'épaisseur de la couche; ces ions, de par leur forte concentration, contribuent de manière réduite au mouvement du fluide, de sorte qu'ils augmentent artificiellement la capacité  $C_s$ , ce qui a pour effet de réduire  $\Lambda$  et donc la vitesse ;
- l'hypothèse du caractère négligeable des forces de friction a également pour effet de surestimer la vitesse globale ;
- la permittivité de la solution est supposée constante, mais elle diminue lorsque la concentration d'ions augmente [26] ; ceci contribue à réduire la vitesse du fluide ; il en va de même de la viscosité : celle-ci est également fonction de la concentration des charges, mais d'une manière beaucoup moins directe [27].

En complément à ces mesures ponctuelles de vitesse, on s'intéresse ci-dessous à une approche moyenne, plus propice à une comparaison fiable des résultats théoriques et expérimentaux.

#### 6.4. Mesure moyennée des vitesses

On évalue les profils expérimentaux de vitesse sur base de l'intensité des niveaux de gris de la figure 2.7. Plus cette intensité est élevée, plus grande est la vitesse, puisque cela correspond à un passage plus fréquent des billes fluorescentes à cet endroit.

Dans ce raisonnement, on suppose les billes réparties en tout temps de façon homogène dans le fluide, ce qui n'est pas tout à fait exact si l'on tient compte des effets de diélectrophorèse. Toutefois, compte tenu de la taille réduite des billes, les effets de DEP sont également fort réduits sur la durée de la mesure, comme le montrent la figure 2.10, présentant un instantané des billes au début et à la fin des mesures, 40 secondes plus tard.

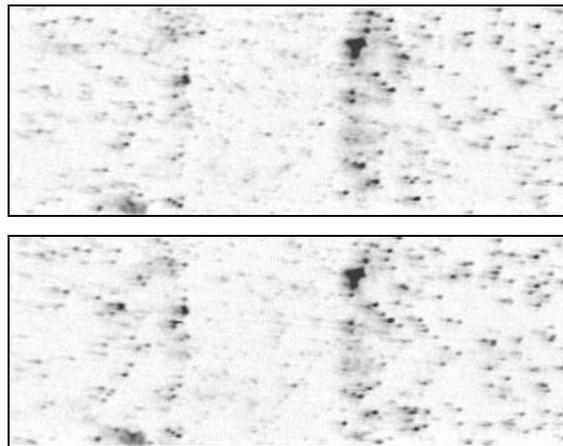


Fig.2.10 – Instantanés initial (haut) et final (bas)

Il n'apparaît sur ces figures aucune différence de concentration significative de billes à proximité des bords des électrodes aux deux temps considérés : cela confirme le caractère négligeable des effets de DEP.

On évalue pour chaque  $z$  l'intensité selon l'axe  $x$ , que l'on moyenne ensuite sur  $z$  ; la valeur résultante normalisée est présentée à la figure 2.11.

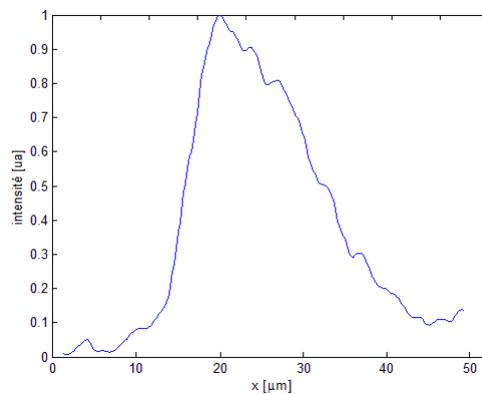


Fig. 2.11 – Profil d'intensité moyenne selon la distance au centre du système

Une démarche équivalente peut être réalisée à partir des résultats de simulation. En situation d'écoulement stationnaire, toutes les lignes de courant se referment sur elles-mêmes en un temps donné, fonction du profil de vitesse.

On considère un nombre  $N$  de points, répartis de façon homogène dans la section considérée, et on évalue la fréquence de circulation de chacun de ces points sur la ligne de courant à laquelle ils appartiennent (figure 2.12).

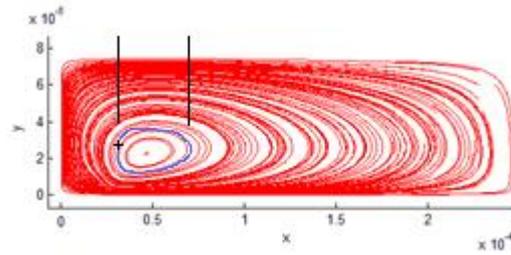


Fig. 2.12 – Ensemble des positions  $x$  parcourues par un point particulier, et ligne de courant associée ; la fréquence de circulation est évaluée à partir des résultats du champ de vitesse sur la ligne de courant

La fréquence de circulation des points peut être mise en parallèle avec l'intensité lumineuse observée sur les lignes de courant expérimentales, si l'on associe à chaque point considéré une valeur proportionnelle à sa fréquence de circulation. Il suffit d'affecter cette valeur à toutes les positions  $x$  parcourues par ce point et sommer, en chaque  $x$ , les valeurs associées à tous les points passant en  $x$ .

Notons que, compte tenu d'une profondeur de champ de la loupe binoculaire largement supérieure à la hauteur du canal, aucune correction optique n'est à ajouter aux résultats.

On obtient, avec le modèle simple décrit précédemment (Helmholtz-Smoluchovski et capacité constante de la double couche), les résultats comparés de la figure 2.13 pour les intensités.

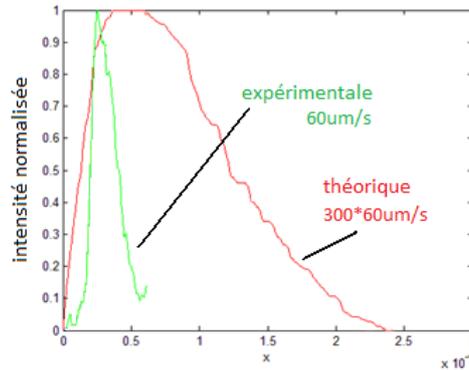


Fig. 2.13 – Comparaison des intensités expérimentale et théorique ; indication des valeurs maximales de vitesse obtenues dans les deux cas (aux environs des positions d'intensité unitaire)

### 6.5. Discussion

Green et al [12] ont estimé un rapport de 5 entre les vitesses théorique et expérimentale, pour une solution  $2.1 \cdot 10^{-3}$  S/m. Pour cette solution, ils ont également observé des lignes de courant théoriques et expérimentales assez semblables, à différentes fréquences.

Nos résultats indiquent un rapport de 300 entre les vitesses théorique et expérimentale, et illustrent de grandes différences dans les lignes de courant.

Ces écarts avec les résultats de Green et al. s'expliquent par de différentes manières.

D'une part, dans [12], le rapport des vitesses a été évalué pour des tensions d'alimentation de 0.5V, ce qui est 10 fois inférieur à nos conditions de mesure. Ceci indique une dépendance non linéaire des forces en la tension appliquée, ce qui semble indiquer un caractère non linéaire des phénomènes

électriques en présence.

D'autre part, la concentration de charges utilisée par Green et al. conduisant au rapport de vitesses de 5 est 20 fois inférieure à celle considérée dans nos mesures ; ceci a pour effet de réduire l'écart entre les vitesses théorique et expérimentale, si cet écart peut être attribué à la présence d'une capacité de Stern. En effet, cette capacité est d'autant plus visible que la capacité de la couche diffuse est grande, ce qui correspond à une concentration de charges élevée ; dans ce cas, la tension dans la couche diffuse étant réduite, la vitesse l'est également.

Enfin, la bonne correspondance entre les lignes de courant théoriques et expérimentales observée par Green et al. est également obtenue pour des concentrations de charges réduites.

## **7. Conclusion**

Des modèles plus complets que l'approche simple de Helmholtz-Smoluchovski avec couche diffuse assimilée à une capacité constante sont donc nécessaires, qui tiennent compte des éléments présentés ci-dessus. La multiplication de l'équation par un facteur correctif  $\Lambda$  est un artefact permettant de corriger un certain nombre des éléments énoncés. Toutefois, une étude tant théorique qu'expérimentale visant à évaluer les effets exacts de chaque phénomène physique et à les intégrer dans le modèle chaque fois que nécessaire est une approche plus rigoureuse, que nous suivrons dans les chapitres suivants.

**Bibliographie**

1. **A. Ramos et al.** AC electric field-induced fluid flow in microelectrodes. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, Vol. 217.
2. **A. Ajdari.** Pumping liquids using asymmetric electrode arrays. *Phys. Rev. E.* 2000, Vol. 61.
3. **M.Z. Bazant et T.M. Squires.** Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.* 2004, Vol. 509.
4. **T.M. Squires et M.Z. Bazant.** Breaking symmetries in induced-charge electroosmosis. *J. Fluid Mech.* 2006, Vol. 560.
5. **E. Yariv.** Induced-charge electrophoresis of non-spherical particles. *Phys. Fluids.* 2005, Vol. 17.
6. **A.S. Dukhin.** Biospecific mechanism of double layer formation and peculiarities of cell electrophoresis. *Colloids Surf. A.* 1993, Vol. 73.
7. **K.T. Chu et M.Z. Bazant.** Nonlinear electrochemical relaxation around conductors. *Phys. Rev. E.* 2006, Vol. 74.
8. **V. Studer et al.** Fabrication of microfluidic devices for AC electrokinetic fluid pumping. *Microelec. Eng.* 2002, Vol. 61-62.
9. **J.P. Urbanski et al.** Fast ac electro-osmotic micropumps with nonplanar electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89.
10. **N.G. Green et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. I. Experimental measurements. *Phys. Rev. E.* 2000, Vol. 61.
11. **A. Gonzalez et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. II. A linear double-layer analysis. *Phys. Rev. E.* 2000, Vol. 61.
12. **N.G. Green et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and

- numerical simulation. *Phys. Rev. E*. 2002, Vol. 66.
13. **P. Tabeling.** *Introduction à la microfluidique*. Belin, 2003.
  14. **M. Scott et al.** Theory of frequency-dependent polarization of general planar electrodes with zeta potentials of arbitrary magnitude in ionic media - 1. Theoretical foundations and general results. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, Vol. 230.
  15. **P.A. Bopp et al.** Computer simulations of electrochemical systems. *Electrochim. Acta.* 1998, Vol. 43.
  16. **E. Spohr.** Some recent trends in computer simulations of aqueous double layers. *Electrochim. Acta.* 2003, Vol. 49.
  17. **M.S. Kilic et al.** Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: I. Double-layer charging. *Phys. Rev. E.* 2007, Vol. 75.
  18. **M.S. Kilic et al.** Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages : II. Modified Nernst-Planck equations. *Phys. Rev. E.* 2007, Vol. 75.
  19. **A. Castellanos et al.** Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: scaling laws. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, Vol. 36.
  20. **V.G. Levich.** *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1962.
  21. **T.M. Squires et M.Z. Bazant.** Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.* 2004, Vol. 509
  22. **M. Jardat.** *Modélisation brownienne des solutions*. Université Pierre et Marie Curie, 2005. Dossier scientifique en vue de l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches.
  23. **B.J. Kirby et E.F. Hasselbrink Jr.** Zeta potential of microfluidic substrates : 1.Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis.* 2004, Vol. 25.

- 
24. **R. Parsons.** Electrical double-layer: recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* 1990, Vol. 90.
  25. **L.H. Olesen.** *AC Electrokinetic micropumps.* DTU. 2006. Thèse de doctorat.
  26. **R. Pethig et D.B. Kell.** The passive electrical properties of biological systems : their significance in physiology, biophysics and biotechnology. *Phys. Med. Biol.* 1997, Vol. 32, 8, pp. 933-970.
  27. **L. Joly et al.** Liquid friction on charged surfaces : from hydrodynamic slippage to electrokinetics. *J. Chem. Phys.* 2006, Vol. 125.



## Chapitre 3

# Electro-osmose AC en 2D : modèles avancés

*Le chapitre 2 ayant montré les limites d'un modèle simple à paramètres électriques constants, on s'intéresse dans ce chapitre à des modèles plus poussés.*

*On présente d'abord l'étude des équations électriques 1D à tensions élevées (jusqu'à 5V) ; il en ressort un profil de capacité de couche diffuse fonction de la tension à ses bornes. Une première résolution des équations mécaniques de Helmholtz-Smoluchovski est alors réalisée avec cette nouvelle configuration électrique, dont on montre que les résultats sont meilleurs qu'au chapitre 2, bien que des écarts importants persistent entre les résultats théoriques et expérimentaux.*

*On introduit alors les effets stériques, que l'on intègre dans le modèle. Une nouvelle résolution des équations mécaniques conduit à des résultats encore meilleurs, bien que toujours éloignés des résultats expérimentaux.*

*On conclut de ces démarches qu'une étude plus poussée des phénomènes électriques, et notamment de la capacité de Stern, sont nécessaires en vue d'améliorer encore le modèle.*

## **1. Introduction**

Comme on l'a présenté au chapitre 2, de nombreux travaux de simulation reposent sur l'hypothèse d'une faible tension appliquée aux électrodes ( $\Phi'_{ele} \ll 1$  ou  $\Phi_{ele} \ll 26\text{mV}$ ), ce qui permet de linéariser le problème autour de la solution d'équilibre thermodynamique (situation de *quasi-équilibre thermodynamique*). Néanmoins, les résultats obtenus de cette manière ne sont pas valables pour des tensions d'électrode plus élevées, telles que celles couramment utilisées dans les applications qui sous-tendent cette présente étude (ACEO, mais aussi électrophorèse et diélectrophorèse). Ceci a été illustré au chapitre 2 par l'écart important entre les résultats théoriques et expérimentaux pour des tensions appliquées supérieures. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique, ou de proximité de celui-ci, n'est alors plus valable.

## **2. Approche complète des équations de Poisson-Nernst-Planck**

Lorsque des tensions de valeurs plus élevées sont appliquées aux électrodes ( $\Phi'_{ele} \gg 1$ ), les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas remplies et les équations décrivant  $\Phi'$ ,  $c'$  et  $\rho'$  sont couplées. Le système à résoudre, en 1D, est alors constitué des équations (2.40) à (2.42) présentées au chapitre 2. Une résolution analytique du système n'est pas possible et une résolution numérique s'impose.

Soit  $P'$  la période adimensionnelle de la tension d'alimentation, dont

l'équivalent dimensionnel est  $P = \frac{\lambda_D L}{D} P'$ . La tension adimensionnelle

d'électrode est définie comme :

$$\Phi'_{ele}(t') = \Phi'_{a,ele} \sin\left(2\pi \frac{t' - t_0'}{P'}\right) \quad (3.1)$$

avec  $\Phi'_{a,ele}$  l'amplitude de la tension d'électrode et  $t_0'$  le temps initial, correspondant au passage par zéro de cette tension.

L'équation de Nernst-Planck, introduite au chapitre précédent, définit le flux ionique de chaque type d'ions  $i$  comme :

$$\vec{j}_i = -D_i \frac{c_i z_i}{kT} \vec{\nabla} \Phi - D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{u} \quad (3.2)$$

avec  $j_i$  le flux ionique et  $D_i$  le coefficient de diffusion des ions de type  $i$ .

On suppose nuls les courants d'injection et donc les flux ioniques aux électrodes :  $j_+ = j_- = 0$ . On reviendra au chapitre 4 sur ces phénomènes. Il découle alors de l'équation dimensionnelle (3.2) adaptée au cas des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  les deux relations suivantes, en 1D :

$$j_+(x=L) + j_-(x=L) = 0 = -D \frac{\partial(c_+ + c_-)}{\partial x} - \frac{qD}{kT} (c_+ - c_-) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.3)$$

$$j_+(x=L) - j_-(x=L) = 0 = -D \frac{\partial(c_+ - c_-)}{\partial x} - \frac{qD}{kT} (c_+ + c_-) \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (3.4)$$

Les conditions aux limites et conditions de régime stationnaire résultantes sont données ci-dessous.

En  $x' = 0$ , pour des raisons de symétrie :

$$c' = 1 \quad (3.5)$$

$$\rho' = 0 \quad (3.6)$$

$$\Phi' = 0 \quad (3.7)$$

En  $x' = 1$  :

$$\frac{\partial c'}{\partial x'}(x' = 1, t') + \rho'(x' = 1, t') \frac{\partial \Phi'}{\partial x'}(x' = 1, t') = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \rho'}{\partial x'}(x' = 1, t') + c'(x' = 1, t') \frac{\partial \Phi'}{\partial x'}(x' = 1, t') = 0 \quad (3.9)$$

$$\Phi'(x' = 1, t') = \Phi'_{\text{ele}}(t') \quad (3.10)$$

En  $t' + P'$  :

$$c'(x', t' + P') = c'(x', t') \quad (3.11)$$

$$\rho'(x', t' + P') = \rho'(x', t') \quad (3.12)$$

$$\Phi'(x', t' + P') = \Phi'(x', t') \quad (3.13)$$

La résolution des équations (3.5) à (3.7) avec les conditions (3.8) à (3.13) a été entreprise de façon numérique, par itérations temporelles, selon un schéma de différences finies.

Cette résolution implique un temps de calcul d'autant plus long que la fréquence est basse et la tension appliquée élevée (figure 3.1). En effet, dans ces cas de figure, les gradients de potentiel et surtout de concentration de charge sont fort raides (dans le temps et l'espace) et rendent nécessaire un nombre de pas de temps élevé.

De plus, la résolution du système se faisant par progression dans le temps, il

n'est pas évident de déterminer d'entrée de jeu les conditions de régime.

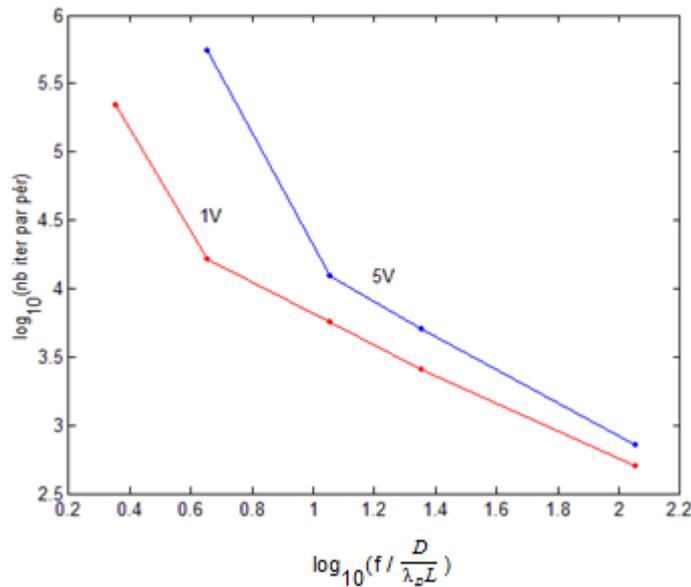


Fig. 3.1– Nombre de pas de temps par période en fonction du logarithme de la fréquence adimensionnelle, en régime

Une étude des équations dans le cas d'une tension appliquée en échelon permet de déterminer une expression analytique de la constante de temps avec laquelle s'établit le régime. Celle-ci est égale à  $\tau_0 = \frac{\lambda_D L}{D}$ , grandeur déjà évoquée au chapitre 1. Cette définition justifie le choix de ce terme comme facteur d'adimensionnalisation pour la variable temporelle [1], puisque dans ce cas la valeur adimensionnelle de la constante de temps est égale à 1. Cette valeur n'est toutefois valable que pour des conditions de faible concentration de charge. On peut montrer en effet (figure 3.2) que cette valeur augmente lorsque la fréquence diminue ou l'amplitude des

tensions appliquées augmente.

La situation de régime n'est donc atteinte qu'après un temps relativement long, d'autant plus que les tensions appliquées sont élevées ou les fréquences de travail sont faibles, et il n'est pas raisonnable d'attendre cette convergence par un calcul sur un nombre de périodes suffisamment élevé.

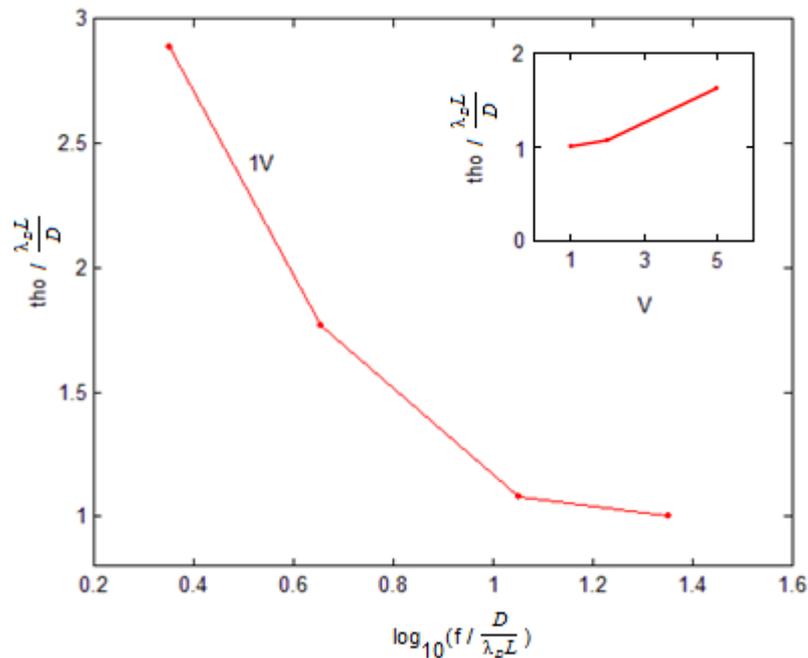


Fig.3.2. – Constante de temps adimensionnelle en fonction du logarithme de la fréquence adimensionnelle ( $f \approx 100\text{Hz}$ ,  $200\text{Hz}$ ,  $500\text{Hz}$ ,  $1\text{kHz}$ ); en haut à droite : constante de temps adimensionnelle en fonction de la tension d'alimentation,  $f \approx 1\text{kHz}$

La résolution de ce système, et plus particulièrement sa résolution en régime établi, nécessite donc le recours à une approche simplifiée des équations, qui doit permettre d'en réduire significativement les temps de calcul.

### **3. Approche simplifiée des équations de Poisson-Nernst-Planck**

Lorsque le terme  $e$  est  $\ll 1$ , ce qui est le cas dans notre approche ( $e \approx 10^{-4}$ ), une approche asymptotique peut réduire grandement les difficultés de calcul. Ceci a fait l'objet de différentes études [1,2], dont le principe général est brièvement présenté ci-dessous.

Une première approche asymptotique fait l'hypothèse que les variables  $c$ ,  $\rho$  et  $\Phi$  peuvent être chacune décomposées en un terme lent, décrivant le comportement dans la région neutre, et en un terme *rapide*, décrivant la correction à apporter dans la région d'interface. La solution globale est donc la somme des termes lents et rapides, égale aux seuls termes lents dans la région neutre. Les gradients du terme rapide peuvent être importants, tandis que ceux du terme lent sont nettement plus faibles (figure 3.3).

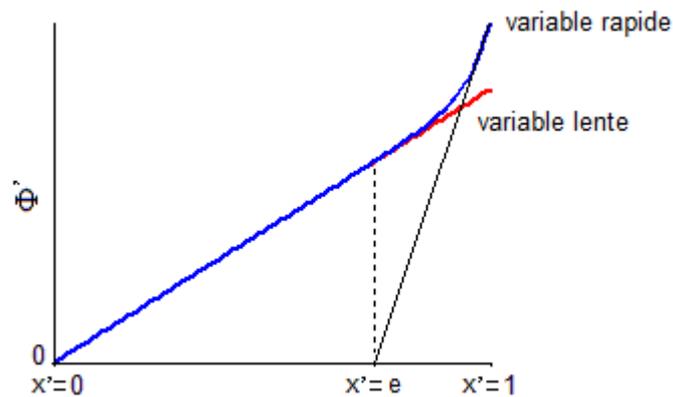


Fig. 3.3 – Principe des variables lentes et rapides

On développe les variables adimensionnelles du problème sous forme de polynômes en le paramètre  $e$ , de la manière suivante :

$$c'(x', t') = \sum_{k \geq 0} e^k (C'_k(x', t') + c'_k(x', t')) \quad (3.14)$$

$$\rho'(x', t') = \sum_{k \geq 0} e^k (R'_k(x', t') + \rho'_k(x', t')) \quad (3.15)$$

$$\Phi'(x, t) = \sum_{k \geq 0} e^k (V'_k(x', t') + \Phi'_k(x', t')) \quad (3.16)$$

où  $C'_k$ ,  $R'_k$  et  $V'_k$  sont les termes d'ordre  $k$  des variables lentes et  $c'_k$ ,  $\rho'_k$  et  $\Phi'_k$  sont les termes d'ordre  $k$  des variables rapides.

On peut alors réécrire les équations en fonction de ces développements et, si l'on suppose indépendants les différents termes des polynômes (approximation qui est d'autant plus valide que  $e$  est petit devant l'unité), on peut simplifier les équations en se limitant aux termes d'ordre  $k=0$ . Cette simplification est d'autant plus proche des résultats exacts des équations que les tensions appliquées sont faibles, comme on le verra plus loin.

En remplaçant, dans (2.40) à (2.42), les variables  $c'$ ,  $\rho'$  et  $\Phi'$  par leurs développements (3.14) à (3.16), compte tenu des conditions aux limites et en séparant les termes résultants en fonction de leur ordre en  $e$ , on obtient les résultats suivants (les développements sont donnés en Annexe 3) :

$$C'_0(x', t') = 1, C'_k(x', t') = 0 \quad \forall k > 0 \quad (3.17)$$

$$R'_0(x', t') = 0, R'_k(x', t') = 0 \quad \forall k > 0 \quad (3.18)$$

$$V'_0(x', t') = j(t) x, V'_k(x', t') = 0 \quad \forall k > 0 \quad (3.19)$$

ainsi que, à l'ordre zéro, en définissant la variable rapide  $y' = \frac{x'-1}{e}$  (figure

3.4) :

$$c'_0(y', t') = \cosh \Phi'_0(y', t') - 1 \quad (3.20)$$

$$\rho'_0(y', t') = -\sinh \Phi'_0(y', t') \quad (3.21)$$

$$\Phi'_0(y', t') = 4 \operatorname{sign}[\Phi'_{ele}(t') - j'(t')] \operatorname{atanh}(e^{y'-K'(t')}) \quad (3.22)$$

avec  $K'(t') = -\ln\left(\left|\tanh\frac{\Phi'_{ele}(t') - j'(t')}{4}\right|\right)$  et  $j'(t')$  la solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dj'(t')}{dt'} = \frac{d\Phi'_{ele}(t')}{dt'} - \frac{j'(t')}{\cosh\left(\frac{\Phi'_{ele}(t') - j'(t')}{2}\right)} \quad (3.23)$$

avec  $j'(t'+P) = j'(t')$ .

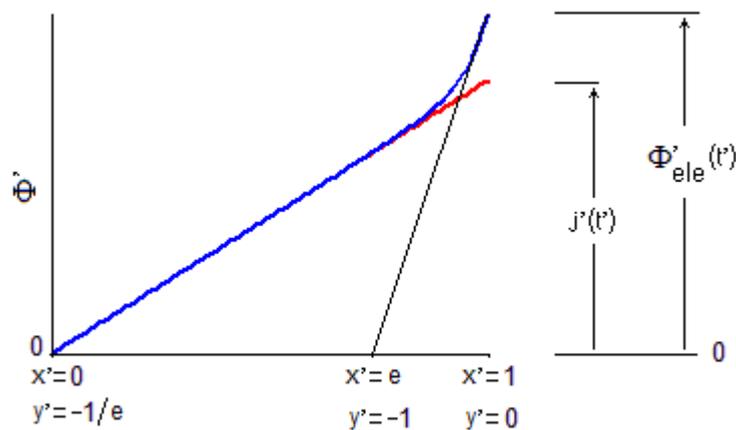


Fig. 3.4. – Définition des variables  $x'$ ,  $y'$  et  $j'$

Le potentiel adimensionnel  $\Phi'$  est alors, à l'ordre zéro, la somme des termes  $V'_0$  et  $\Phi'_0$ . Les concentrations  $c'$  et densités de charge  $\rho'$  s'expriment quant à

elles comme la somme, respectivement, des termes  $C'_0$  et  $c'_0$  et des termes  $R'_0$  et  $\rho'_0$ .

Avec cette démarche, on peut évaluer le potentiel  $\Phi'$  à partir des équations (3.19), (3.22) et (3.23) et en déduire ensuite  $\rho'$  et  $c'$  à partir des équations (3.17), (3.18), (3.20) et (3.21). Ce découplage permet de réduire considérablement le nombre de pas de temps nécessaires à chaque période ; leur nombre sera déterminé par une condition sur la propagation réduite de l'erreur le long de l'axe des temps, et non par une condition sur la convergence.

#### **4. Problème complet et conditions de régime asymptotiques**

On montrera au chapitre 4 que les écarts deviennent fort visibles entre l'approche asymptotique et l'approche complète, à mesure que la tension appliquée augmente ( $\Phi'_{\text{ele}} \approx 200$  ou  $\Phi'_{\text{ele}} \approx 5V$  dans les conditions de nos applications, valeur dépendant du nombre de Dukhin défini au chapitre 1, et sur lequel nous reviendrons au chapitre 4).

Avec la méthode asymptotique présentée ci-dessus, il est possible de déterminer facilement les conditions de régime pour une alimentation sinusoïdale, en résolvant le problème suivant :

Soit  $t'_0$  tel que  $c'(t'_0) = 1$ . Trouver  $J' \in (-\Phi'_{\text{ext}}, \Phi'_{\text{ext}})$  tel que :

$$\begin{aligned} j'(t'_0) &= J' \\ c'(t'_0 + P') &= 1 \end{aligned}$$

On en déduit alors, par la résolution en  $t'_0$  des équations (3.17) à (3.22), un jeu de valeurs initiales  $\Phi'(t'_0)$ ,  $c'(t'_0)$  et  $\rho'(t'_0)$ , que l'on peut injecter dans le problème complet (2.40) à (2.42).

Ainsi, et bien que les résultats puissent différer légèrement des vraies conditions de régime, du fait d'imprécisions numériques, la définition de conditions de régime avec une méthode asymptotique donne une première approche satisfaisante de ces conditions pour le problème complet, ce qui permet de réduire grandement le nombre de périodes nécessaires à l'établissement de la vraie situation de régime avec le modèle complet.

Chu et Bazant ont proposé une approche asymptotique prenant en compte les phénomènes dynamiques qui se produisent lorsqu'un échelon de tension d'amplitude élevée est appliqué à un système uni- ou bidimensionnel ; cette approche met en évidence des phénomènes de transport en surface des ions [3,4].

Olesen [2] a étendu cette approche à une alimentation sinusoïdale d'amplitude élevée. Dans ce cas, en plus des deux dimensions caractéristiques précédentes (la longueur de Debye  $\lambda_D$  et la longueur caractéristique du système  $L$ ), il y a lieu de considérer une troisième dimension caractéristique, fonction de la fréquence :  $A(\omega) = \sqrt{D/\omega}$ . Celle-ci correspond à la longueur typique de diffusion que peut parcourir un ion durant une période du signal d'alimentation.

A chaque alternance du signal d'alimentation, des ions sont absorbés ou rejetés de la couche de Debye. Ces ions n'ont pas le temps de diffuser jusqu'au milieu neutre et forment donc une couche intermédiaire, la *couche diffuse neutre*, dont les concentrations en ions positifs et négatifs s'équilibrent au premier ordre ( $c_+ = c_- = c$ ) mais dont la concentration globale

est différente de celle du milieu neutre ( $c \neq 1$ ) (figure 3.5).

Dans les applications d'ACEO, l'ordre de grandeur de la fréquence de travail

$f = \frac{\omega}{2\pi}$  est  $\frac{1}{2\pi} \frac{\lambda_D \sigma}{L \varepsilon}$ . Dimensionnellement, avec les données considérées

précédemment, cette valeur est de l'ordre de 50Hz. A cette fréquence, la

longueur de diffusion vaut donc  $\Lambda(\omega) = \sqrt{\lambda_D L}$ .

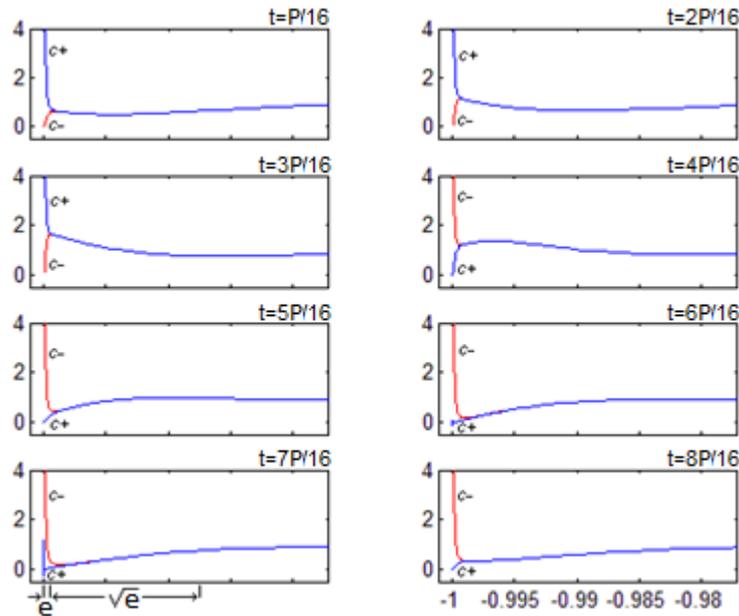


Fig. 3.5 – Evolution temporelle théorique des concentrations de charges adimensionnelles, modèle complet ; mise en évidence de la couche diffuse (de Debye), de longueur adimensionnelle  $\varepsilon$ , et de la couche diffuse neutre, de longueur adimensionnelle  $\sqrt{\varepsilon}$

Cette couche diffuse neutre peut être prise en compte dans une approche asymptotique étendue, comme l'a fait Olesen [2]. Les résultats sont très proches de ceux obtenus par le calcul complet des équations, jusqu'à une certaine limite où l'une des concentrations  $c_+$  ou  $c_-$  s'écroule jusqu'à une

valeur nulle ; dans ce cas, il y a lieu de considérer une couche supplémentaire, totalement déplétée, entre la couche de Debye et la couche diffuse neutre. Ces dernières considérations sortent du cadre de notre étude.

Ceci illustre l'importance potentielle des phénomènes dynamiques, dont la présence ne pourra dès lors pas être négligée, spécialement aux dimensions supérieures.

Comme dans la situation de quasi-équilibre thermodynamique présentée au chapitre précédent, la couche diffuse peut être assimilée à une capacité. A la différence toutefois du cas précédent, cette capacité n'est pas constante mais dépend de la tension à ses bornes.

On définit dans ce cas la capacité (différentielle) de Debye de la manière suivante :

$$C_d = \frac{\frac{dQ_{tot}}{dt}}{\frac{dV_d}{dt}} \quad (3.24)$$

Les grandeurs  $Q_{tot}$  et  $V_d$ , ainsi que leurs dérivées, peuvent être obtenues analytiquement à partir des résultats fournis par la méthode asymptotique. Il est donc possible d'en déduire une expression analytique pour la capacité. Elle vaut, après développement :

$$C_d = \frac{\varepsilon}{\lambda_d} \cosh \frac{qV_d}{2kT} \quad (3.25)$$

Cette expression est d'autant plus constante que la tension d'alimentation est faible et que la fréquence est élevée, comme l'illustre la figure 3.6.

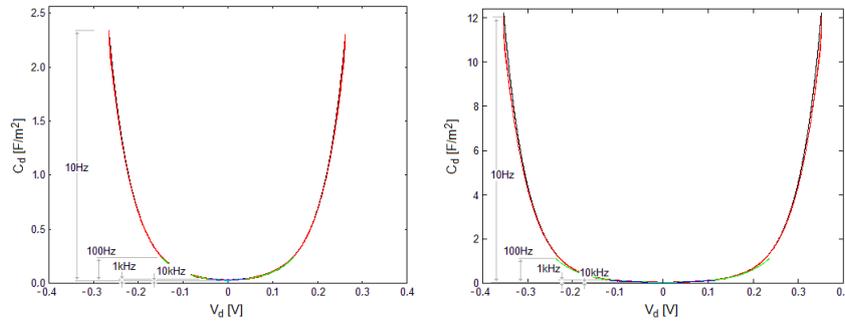


Fig. 3.6 – capacité théorique  $C_d$  en fonction de la tension  $V_d$  pour  $V_{alim} = 1V$  (gauche) et  $V_{alim} = 5V$  (droite)

## **5. Conséquences pour le modèle mécanique**

Une approche asymptotique a été proposée récemment par Olesen pour les équations électromécaniques, aux dimensions supérieures [2]. Il apparaît dans ce modèle que le mouvement du fluide peut être décomposé en un mouvement de glissement dû au mouvement des ions dans la couche diffuse de Debye (ICEO de premier type), un mouvement additionnel qui se développe dans la couche diffuse neutre (ICEO de deuxième type), ainsi que des mouvements d'électro-convection dans la région neutre et dans les couches diffuses, du fait de concentrations non uniformes de charges le long des électrodes et dans la couche diffuse neutre.

Notre vocation n'est pas d'entrer dans les détails de ces modèles. En effet, leur résolution complète présente des difficultés numériques importantes, qui impliquent certaines simplifications (non prise en compte de certains phénomènes pas toujours négligeables, limitation à des géométries symétriques ou 2D,...). De plus, les mesures expérimentales réalisées ne permettent pas d'isoler les termes des couches diffuses. Ainsi, dans une

optique de comparaison plus globale, nous nous concentrons ici sur des modèles simplifiés, que nous étouffons pas à pas.

La capacité  $C_d$  n'étant plus constante mais dépendant de la tension à ses bornes, les tensions ne sont plus sinusoïdales dans le système et cette capacité ne peut pas être utilisée pour modéliser la couche diffuse par une impédance dans une approche phasorielle du problème mécanique.

Le problème électrique doit donc être résolu de manière temporelle. Ceci peut se faire de la façon suivante (pour le problème adimensionnel 2D) :

Résoudre :

$$\begin{cases} \nabla^2 \Phi = 0 & \text{dans le milieu neutre} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Phi = 0 & \text{sur les parois isolantes} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Phi = \frac{\partial q}{\partial t} & \text{aux électrodes (après la double couche)} \end{cases} \quad (3.26)$$

avec :

$$V_{ext} - \Phi = \Phi_d \quad (3.27)$$

$$\Phi_d = -2 \operatorname{asinh} \frac{q}{2} \quad (3.28)$$

Une fois connu le potentiel dans le système, on peut en déduire la composante tangentielle du champ  $E(t)$  aux électrodes. Combinée avec la tension  $\Phi_d(t)$  représentant la chute de tension dans la couche diffuse, on peut alors résoudre le problème mécanique par évaluation de la vitesse moyenne induite.

On présente ci-dessous (figure 3.7) les résultats obtenus de cette manière, ainsi que la comparaison avec les résultats obtenus au chapitre précédent dans le cas d'une capacité constante de la couche diffuse.

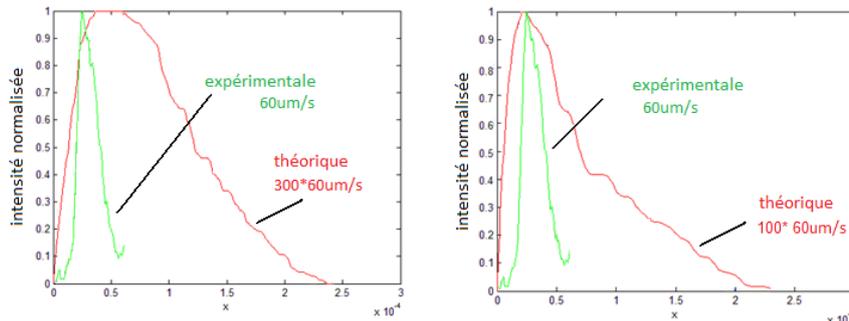


Fig. 3.7 – Comparaison des intensités expérimentale et théorique ; indication des valeurs maximales de vitesse obtenues dans les deux cas (aux environs des positions d'intensité unitaire) ; gauche :  $C_d = \varepsilon/\lambda_d$  ; droite : modèle avec  $C_d = \varepsilon/\lambda_d \cosh(qV_d/2kT)$

On observe une amélioration des profils ainsi que des valeurs de vitesse par rapport au cas à capacité constante ; toutefois, les écarts restent importants entre les courbes théorique et expérimentale.

## 6. Effets stériques

Si l'on considère les dimensions finies des ions, leur concentration ne peut augmenter indéfiniment dans la couche diffuse (de Debye) mais elle présente une saturation, qualifiée d'*effets stériques*. Plusieurs auteurs ont discuté ces phénomènes et leurs conséquences pour certaines applications [5,6,7,8]. Dans le modèle proposé par [6], les effets stériques peuvent être assimilés à une modification du profil de la capacité de Debye. Celle-ci présente, à basse tension, une valeur croissante avec la tension, proche du profil en *cosh* décrit

précédemment, jusqu'à ce que la concentration de charges associée atteigne un seuil maximal. Une nouvelle augmentation de la tension se traduit alors par une accumulation de charges dans une couche compacte (*compact diffuse layer* ou *CDL*), dont l'épaisseur  $\lambda_c$  est fonction de la quantité de charge  $q_s$  qui s'y accumule, et dont la concentration est égale à la concentration de seuil  $\rho_{max}$  (figure 3.8).

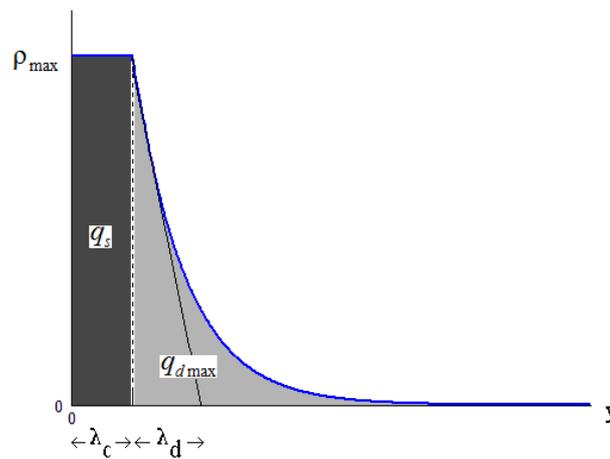


Fig 3.8 – Profil de charge à proximité d'une électrode ( $y=0$ ) avec effets stériques : schéma de principe

Cela se traduit, en termes de circuit électrique, par une capacité décroissante à mesure que l'épaisseur de la couche compacte augmente. Si la décroissance est suffisante, la capacité de Debye pourrait théoriquement devenir inférieure à la capacité de la couche de Stern.

## **7. Conséquences pour le modèle mécanique**

Le problème électrique (adimensionnel) 2D peut être résolu de la façon suivante :

Résoudre :

$$\begin{cases} \nabla^2 \Phi = 0 & \text{dans le milieu neutre} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Phi = 0 & \text{sur les parois isolantes} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \Phi = \frac{\partial q}{\partial t} & \text{aux électrodes (après la double couche)} \end{cases} \quad (3.29)$$

avec :

$$V_{ext} - \Phi = \Phi_d - q_s \delta \quad (3.30)$$

$$\begin{cases} q_s = 0 & \text{si } -q_{d \max} < q < q_{d \max} \\ q_s = q - q_{d \max} & \text{si } q > q_{d \max} \\ q_s = q + q_{d \max} & \text{si } q < -q_{d \max} \end{cases} \quad (3.31)$$

$$q_{d \max} = 2 \sinh \left( \frac{\text{asinh } \rho_{\max}}{2} \right) \quad (3.32)$$

$$\begin{cases} \Phi_d = -2 \text{asinh } \frac{q}{2} & \text{si } -q_{d \max} < q < q_{d \max} \\ \Phi_d = \Phi_{d \max} & \text{si } q > q_{d \max} \\ \Phi_d = -\Phi_{d \max} & \text{si } q < -q_{d \max} \end{cases} \quad (3.33)$$

$$\Phi_{d \max} = -2 \text{asinh} \left( \frac{q_{d \max}}{2} \right) \quad (3.34)$$

$$\begin{cases} \delta = 0 & \text{si } -q_{d \max} < q < q_{d \max} \\ \delta = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_s} \frac{q_s}{\rho_{\max}} & \text{si } q > q_{d \max} \text{ ou si } q < -q_{d \max} \end{cases} \quad (3.35)$$

La figure 3.9 illustre les tensions définies dans les équations précédentes.

On calcule, pour chaque position  $x$  sur les électrodes et pour chaque temps  $t$ , en régime, les valeurs de  $\Phi$  et  $\Phi_d$ .

Le problème mécanique est ensuite résolu avec l'équation de Helmholtz-Smoluchovski comme précédemment, à partir des résultats du problème électrique et en considérant que seule la couche de Debye contribue au mouvement (hypothèse d'une mobilité nulle des ions dans la couche compacte).

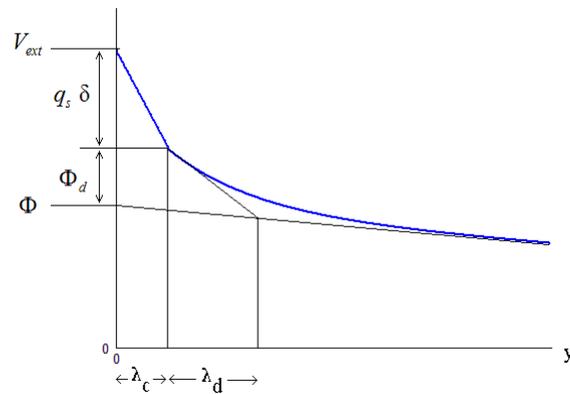


Fig 3.9 – Profil de tension à proximité d'une électrode ( $y=0$ ) avec effets stériques : schéma de principe

On présente ci-dessous (figure 3.10) les résultats obtenus en considérant les effets stériques (avec une charge saturant à 10 fois sa concentration d'équilibre), ainsi que la comparaison avec les résultats obtenus ci-dessus dans le cas d'une capacité variant en cosinus hyperbolique de la tension à ses bornes.

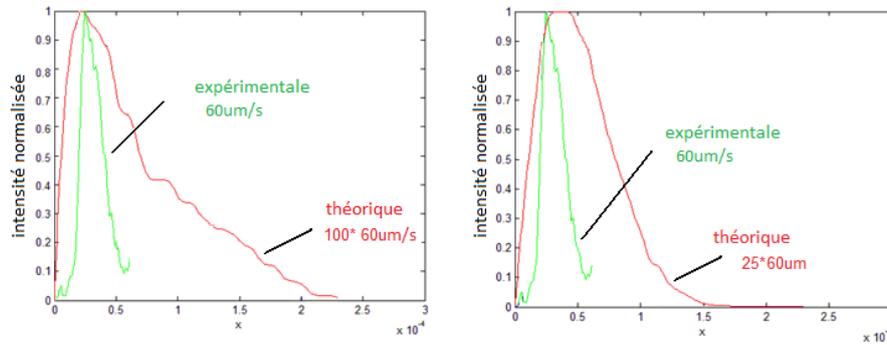


Fig. 3.10 – Comparaison des intensités expérimentale et théorique ; indication des valeurs maximales de vitesse obtenues dans les deux cas (aux environs des positions d'intensité unitaire) ; gauche :  $C_d = \varepsilon/\lambda_d$  ; droite : modèle avec  $C_d = \varepsilon/\lambda_d \cosh(qV_d/2kT)$

A nouveau, on observe une amélioration des profils ainsi que des valeurs de vitesse par rapport au cas à sans effets stériques. Des écarts non négligeables demeurent cependant, dont l'explication devra être trouvée ailleurs.

On présente à la figure 3.11 ci-dessous une comparaison des lignes de courant obtenues par simulation dans les cas avec capacité constante (a), avec capacité en *cosh* (b) et avec effets stériques (c).

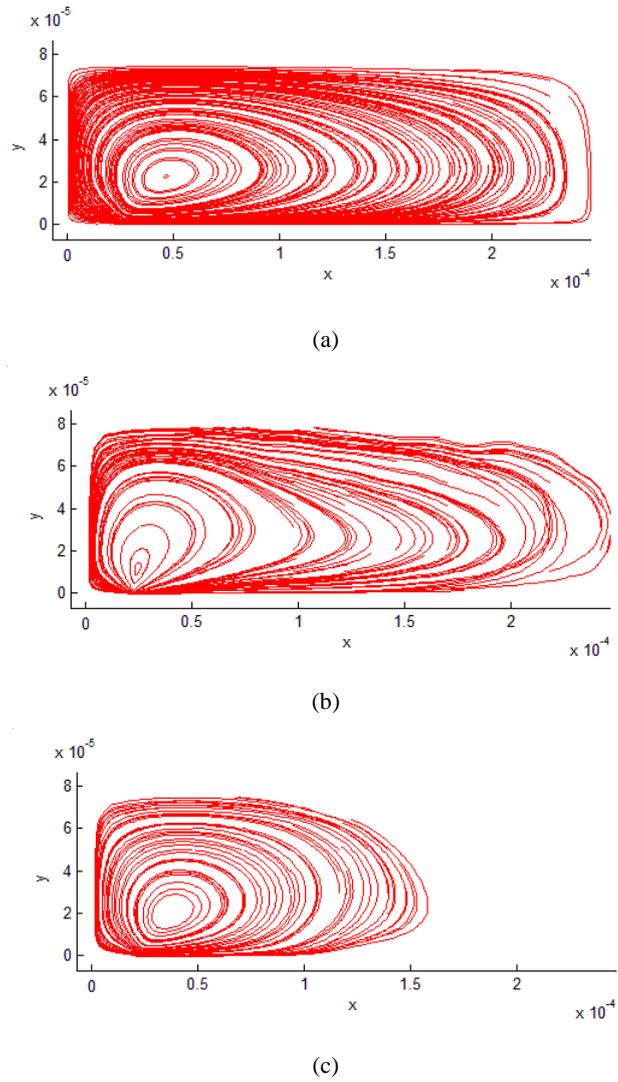


Fig. 3.11 – Comparaison de lignes de courant pour différents modèles ; (a) permittivité constante ; (b) modèle asymptotique : capacité en  $\cosh(Vd/2)$  ; (c) modèle asymptotique et couche compacte

## **8. Conclusion**

L'approche mécanique réalisée ci-dessus a mis en évidence différents éléments intéressants. D'une part, il apparaît que l'équation de Helmholtz-Smoluchovski avec des paramètres électriques constants et des tensions sinusoïdales, dans les conditions d'alimentation utilisées, ne permet pas, ni quantitativement ni qualitativement, de modéliser convenablement le problème électro-hydrodynamique.

Une approche plus complète du problème nécessiterait de considérer un assez gros système d'équations couplées dans les différentes directions de l'espace, et considérant les phénomènes électriques et mécaniques dans les différentes régions du milieu (les couches diffuses et la région neutre) et induites par les phénomènes présents dans ces différentes régions. La résolution de ce problème est complexe et, en général, malaisée pour des configurations non symétriques ou tridimensionnelles. De ce fait, un certain nombre d'éléments en sont volontairement exclus, tels que les courants d'injection, dont on montrera au chapitre suivant qu'ils peuvent avoir un rôle important.

Pour modéliser de façon plus globale, mais satisfaisante, le problème présenté ici, on a donc proposé d'étendre l'approche simple de Helmholtz-Smoluchovski, pour tenir compte notamment de potentiels effets stériques ainsi que du profil non-linéaire de la capacité de Debye. Bien que cette approche ne permette pas d'identifier de manière claire la présence de phénomènes de saturation, on peut toutefois conclure qu'un modèle prenant en compte, sous forme d'une couche compacte d'épaisseur variable et de mobilité nulle, la saturation des charges due aux effets stériques est plausible.

Il reste cependant un certain nombre d'éléments mal maîtrisés : viscosité et permittivité fonctions de la concentration, prise en compte des effets de bord,... D'autres mesures expérimentales, dans d'autres conditions d'alimentation, et avec des dispositifs plus précis (tels que la PIV) seraient donc nécessaires pour améliorer le modèle.

Dans les approches ci-dessus (capacité en *cosh* et prise en compte des effets stériques), la capacité de Stern  $C_s$ , représentant les ions fixés aux électrodes ainsi que la capacité d'électrode elle-même, n'a pas été considérée. Celle-ci se place en série avec la capacité de couche diffuse  $C_d$ .

Si  $C_d$  est nettement *inférieure* à  $C_s$ , seule  $C_d$  est visible et la non prise en compte de  $C_s$  n'a pas d'impact sur les résultats mécaniques.

Si  $C_d$  est nettement *supérieure* à  $C_s$ , seule  $C_s$  est visible. Si celle-ci présente une valeur constante, la situation est qualitativement équivalente à celle à capacité  $C_d$  constante traitée au chapitre 2. La vitesse est fortement réduite mais les profils d'intensité restent inchangés. L'impact sur les résultats mécaniques se traduit donc seulement par une multiplication des vitesses par une constante inférieure à l'unité.

Rien n'indique, toutefois, que les deux capacités  $C_d$  et  $C_s$  soient dans des rapports extrêmes, ni que la capacité  $C_s$  soit constante. Ces questions nécessitent une étude plus poussée des caractéristiques électriques du système. Cette étude sera présentée au chapitre 4.

**Bibliographie**

1. **M.Z. Bazant, K. Thornton et A. Ajdari.** Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E.* 2004, Vol. 70.
2. **L.H. Olesen.** *AC electrokinetic micropumps.* s.l. : Technical University of Denmark, 2006. Thèse de doctorat.
3. **K.T. Chu.** *Asymptotic analysis of extreme electrochemical transport.* Massachusetts Institute of Technology, 2005. Thèse de doctorat.
4. **K.T. Chu et M.Z. Bazant.** Nonlinear electrochemical relaxation around conductors. *Phys. Rev. E.* 2006, Vol. 74.
5. **R. Parsons.** Electrical double-layer: recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* 1990, Vol. 90.
6. **M.S. Kilic et al.** Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: I. Double-layer charging. *Phys. Rev. E.* 2007, Vol. 75.
7. **M.S. Kilic et al.** Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages : II. Modified Nernst-Planck equations. *Phys. Rev. E.* 2007, Vol. 75.
8. **Storey et al.** High-frequency flow reversal of AC electro-osmosis due to steric effects. *arXiv:0711.4812v1.* 2007

## Chapitre 4

### Etude 1D des phénomènes électriques

*Dans ce chapitre, on cherche à établir un modèle circuit de la double couche d'un système 1D. Dans un premier temps, on reprend les résultats du chapitre 3, dont on extrait des paramètres circuit à partir de l'observation comparée des figures de Lissajous des résultats asymptotiques et complets.*

*On s'intéresse ensuite à un système 1D expérimental, dont on établit un modèle circuit à partir d'une étude en fréquence à faible amplitude. Il apparaît que, dans ces conditions, le système se comporte de façon linéaire et les éléments visibles de la double couche sont en grande partie la capacité et la résistance de la couche de Stern, ne permettant pas de mettre en évidence les phénomènes de couche diffuse.*

*On étudie alors le comportement du système soumis à des tensions de plus grande amplitude et de basse fréquence. Dans ces conditions, des phénomènes non-linéaires apparaissent, que l'on isole à partir des figures de Lissajous. A nouveau, seule la couche de Stern est visible, ainsi que les phénomènes d'injection, non observés à faible amplitude.*

*Une étude à basse tension d'un problème 2D est alors brièvement décrite, suivant l'approche faite en 1D. Celle-ci montre des résultats qualitativement comparables aux résultats 1D, montrant la pertinence de l'approche expérimentale 1D dans l'établissement de modèles aux dimensions supérieures.*

*On conclut de cette étude les grandes tendances des paramètres électriques du système, qui seront utiles pour l'interprétation des résultats de nos travaux aux dimensions supérieures (3D), présentés au chapitre 5.*

## **1. Introduction**

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux au chapitre 3 a montré l'importance, entre autres, d'une bonne considération des phénomènes électriques à proximité des électrodes. Afin d'affiner la perception de ces phénomènes, on étudie dans ce chapitre le comportement électrique de systèmes 1D sous l'action de tensions faibles et élevées.

Les mesures expérimentales ne permettant pas d'évaluer finement les profils de charges, particulièrement dans les régions à forts gradients à proximité des électrodes, on établira des modèles circuits à partir de mesures externes, qui seront comparés aux circuits équivalents issus des modèles théoriques.

L'utilisation des modèles circuits est généralement restreinte aux situations faiblement non-linéaires, correspondant à des tensions d'alimentation d'amplitude réduite. Nous étendons ci-dessous la démarche à des conditions d'alimentation plus sévères.

Dans un premier temps, on s'affranchit complètement du problème mécanique. La manière la plus triviale et la plus réaliste pour ce faire est de considérer un problème à une seule dimension spatiale, où une couche fluide de section infinie est contenue entre deux électrodes planes de section infinie. Dans une telle configuration, les forces électriques sont perpendiculaires aux électrodes, ne permettant pas le développement d'un mouvement du fluide.

## **2. Caractéristique externe - figures de Lissajous**

On peut caractériser de manière globale ou externe la couche mince qui se

forme aux abords des électrodes à travers la relation liant la tension à ses bornes au courant qui la traverse. Cette relation peut être représentée sous la forme d'une *figure de Lissajous*, dont l'utilisation est classique en génie électrique pour visualiser graphiquement les dépendances entre deux signaux dépendant du temps.

Pour des circuits électriques mettant en œuvre des éléments passifs de valeurs constantes, et pour une alimentation sinusoïdale de pulsation  $\omega$ , la figure  $V(I)$  obtenue est une ellipse.

Une forme d'ellipse donnée ne caractérise cependant pas le système de manière univoque. Une même ellipse peut aussi bien représenter, par exemple, un circuit  $R_s C_s$  série qu'un circuit  $R_p C_p$  parallèle (figure 4.1).

Pour une topologie donnée du circuit équivalent, ces figures permettent de déduire les paramètres circuits à partir de mesures temporelles des tensions et courants dans le système en régime.

Dans un circuit  $R_s C_s$  série, un même courant traverse les éléments résistif et capacitif. Lorsque ce courant est maximal ou minimal, la dérivée temporelle de la tension dans la capacité est également maximale ou minimale, et la tension est nulle dans la capacité. Les tensions  $V(I_{\max})$  et  $V(I_{\min})$  sont donc totalement reprises par la résistance  $R_s$ , dont on déduit la valeur comme :

$$R_s = \frac{V(I_{\max})}{I_{\max}} = \frac{V(I_{\min})}{I_{\min}} \quad (4.1)$$

On peut alors évaluer les tensions aux bornes de la résistance  $R_s$  et de la capacité  $C_s$  comme :

$$V(R_s) = R_s I \quad (4.2)$$

$$V(C_s) = V - V(R_s) \quad (4.3)$$

dont on déduit la valeur de  $C_s$  comme :

$$C_s = \frac{I}{\frac{dV(C_s)}{dt}} \quad (4.4)$$

De manière duale, dans un circuit  $R_p C_p$  parallèle, une même tension s'applique aux bornes des éléments résistif et capacitif. Lorsque cette tension est maximale ou minimale, sa dérivée temporelle est nulle, ce qui se traduit par un courant nul dans la capacité. Les courants  $I(V_{\max})$  et  $I(V_{\min})$  sont donc totalement repris par la résistance en parallèle. On en déduit la valeur de la résistance  $R_p$  comme :

$$R_p = \frac{V_{\max}}{I(V_{\max})} = \frac{V_{\min}}{I(V_{\min})} \quad (4.5)$$

On peut alors évaluer les courants qui traversent la résistance  $R_p$  et de la capacité  $C_p$  comme :

$$I(R_p) = V/R_p \quad (4.6)$$

$$I(C_p) = I - I(R_p) \quad (4.7)$$

dont on déduit la valeur de  $C_p$  comme :

$$C_p = \frac{I(C_p)}{\frac{dV}{dt}} \quad (4.8)$$

### 3. Etude théorique

Les approches asymptotique et complète développées au chapitre 3 fournissent précisément ces données temporelles de tension et de courant. Nous étudions ci-après les figures de Lissajous fournies par ces modèles entre le courant dans le système et la tension au sein des couches diffuses.

L'étude théorique faite au chapitre 3 traitait de grandeurs adimensionnelles. Pour permettre une comparaison aisée avec des mesures expérimentales, nous revenons ici aux grandeurs dimensionnelles.

Avec la méthode asymptotique et les notations du chapitre 3, la tension dans la couche diffuse (de Debye)  $V_d$  et la densité de courant  $J$  s'expriment comme :

$$V_d(t) = \frac{q}{kT} (\Phi'_{ele}(t') - j'(t') x') \quad (4.9)$$

$$J(t) = \frac{-q}{kTR_b} j'(t') x' \quad (4.10)$$

où  $R_b$  est la résistance surfacique du milieu neutre (le modèle ne considère pas la capacité du milieu neutre, et les résultats expérimentaux montreront plus loin que dans les conditions géométriques et électriques choisies cette hypothèse est tout à fait valide). Les expressions  $\Phi'_{ele}$ ,  $j'$ ,  $t'$  et  $x'$  sont les grandeurs adimensionnelles décrites au chapitre 3 et illustrées à la figure 4.2.

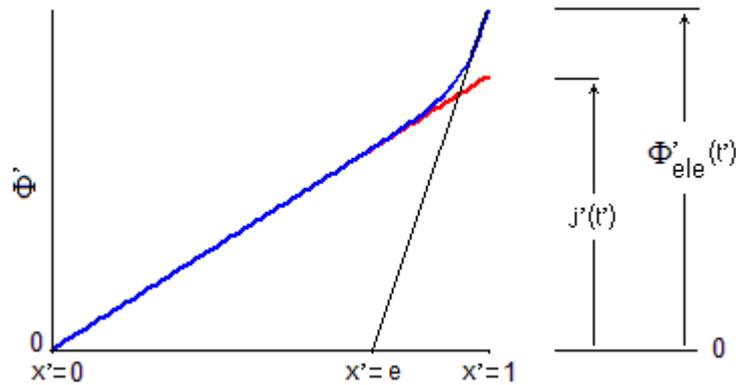


Fig. 4.2 – Définition graphique des grandeurs adimensionnelles

La méthode complète ne fait pas le calcul explicite du terme  $j'(t')$ . On évaluera numériquement sa valeur, à partir des résultats de la simulation, comme étant la tangente, en tout temps, à la courbe de potentiel dans le milieu neutre (figure 4.2), dont on montre qu'elle est linéaire sur une grande proportion du domaine (de l'ordre de  $1-\sqrt{e}$  à la fréquence de relaxation  $\frac{\lambda_D}{L} \frac{\sigma}{\epsilon}$ ).

### 3.1. Observations avec la méthode asymptotique

On présente ci-dessous les figures de Lissajous obtenues avec la méthode asymptotique<sup>1</sup> à différentes fréquences, pour une faible tension d'alimentation et pour une demi-distance entre électrodes  $L$  de 200 microns (figure 4.3).

<sup>1</sup> La méthode asymptotique dont il est question ici est celle qui ne considère que la région neutre et la couche diffuse (de Debye) (cf. chapitre 3, section 3.3.2) et donc pas la couche diffuse neutre (cf. chapitre 3, section 3.3.4)

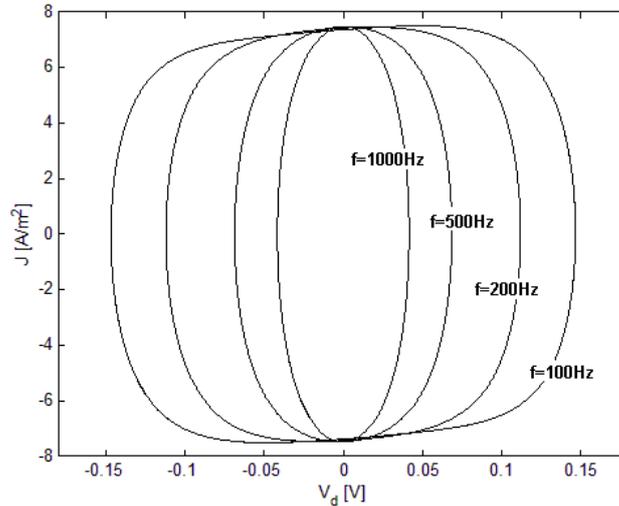


Fig. 4.3 – Comparaison des allures  $I(V_d)$  pour  $V_{dim} = 1\text{ V}$

Pour des fréquences suffisamment élevées, les figures obtenues sont proches d'être elliptiques, avec des axes sensiblement parallèles aux axes de courant et de tension. Cela rend compte, dans ce cas, d'un caractère essentiellement capacitif et constant de la couche de Debye, comme on l'a mis en évidence par une autre approche au chapitre précédent.

Pour des fréquences plus basses, le caractère elliptique s'estompe. Seule une symétrie centrale demeure, mais les axes de la figure restent néanmoins essentiellement parallèles aux axes de courant et de tension, ce qui témoigne du caractère essentiellement capacitif, bien que non linéaire, de la couche de Debye dans ce cas.

Cette même observation est obtenue dans la littérature, par des voies différentes (voir par exemple [1]), présentées au chapitre 3, et évaluant la capacité (différentielle) comme :

$$C_d = \frac{\varepsilon}{\lambda_d} \cosh \frac{qV_d}{2kT} \quad (4.10)$$

dont le profil a été illustré à la figure 3.6 et est rappelé ci-dessous (figure 4.4).

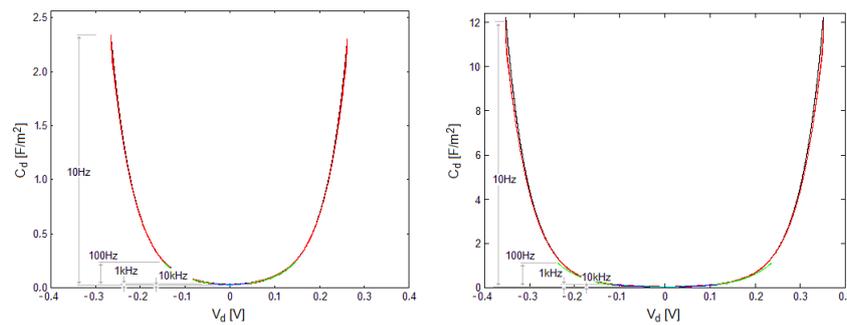


Fig. 4.4 – capacité  $C_d$  en fonction de la tension  $V_d$  pour  $V_{alim} = 1V$  (gauche) et  $V_{alim} = 5V$  (droite)

### 3.2. Observations avec la méthode complète

On présente ci-dessous (figure 4.5) une comparaison des figures de Lissajous de  $J$  en fonction de  $V_d$  dans les cas asymptotique et complet pour  $V_{alim} = 2$  et  $5V$  d'amplitude et  $f = 100Hz$ .

Plus la tension d'alimentation  $V_{alim}$  est élevée, plus les écarts sont grands entre les résultats asymptotiques et complets. Ceci est dû au fait que la couche diffuse neutre n'est pas prise en compte par la méthode asymptotique utilisée, alors qu'elle prend une importance significative lorsque les tensions augmentent.

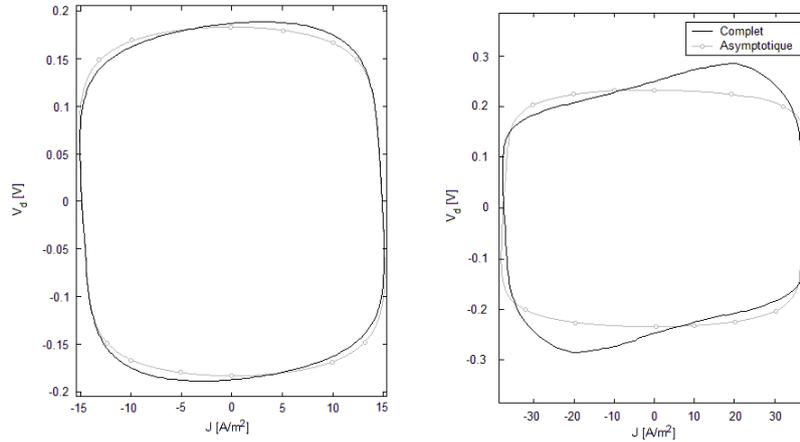


Fig. 4.5 – Comparaison des figures de Lissajous de  $J$  en fonction de  $V_d$  pour les approches asymptotique et complète,  $V_{alim} = 2V$  (gauche) et  $V_{alim} = 5V$  (droite)

La couche diffuse neutre devient en effet importante lorsque le nombre de Dukhin n'est pas négligeable devant 1. Ce nombre a été introduit au chapitre 1 comme [2] :

$$Du = \frac{\lambda_d}{L} \left( 1 + \frac{2\varepsilon}{\eta D} \left( \frac{kT}{q} \right)^2 \right) 4 \sinh^2 \left( \frac{qV_d}{4kT} \right) \quad (4.11)$$

Avec les valeurs utilisées, pour que la couche diffuse neutre soit négligeable, on doit avoir  $V_d$  nettement inférieur à 0.5V, ce qui est relativement le cas pour  $V_{alim}=2V$  (figure 4.5 gauche) mais plus pour  $V_{alim}=5V$  (figure 4.5 droite).

En première approche, on observe sur les figures de Lissajous asymptotiques et complètes une différence entre les tensions  $V_d$ , à densité de courant  $J$  équivalente, d'autant plus marquée que l'amplitude de la tension d'alimentation  $V_{alim}$  est élevée.

Comme on l'a présenté au chapitre 3, on peut recourir à une approche

asymptotique plus détaillée, prenant en compte la couche diffuse neutre, s'étendant sur une distance caractéristique de  $L\sqrt{\epsilon}$  entre la couche diffuse (de Debye) et la région neutre. Cette couche est caractérisée par une charge globalement neutre mais une concentration de charge différente de celle de la région neutre [1, 3]. La présence de cette couche est due aux phénomènes dynamiques liés à la diffusion non instantanée des charges entre la couche de Debye et la région neutre.

Cette seconde approche asymptotique présente des résultats très proches de ceux obtenus par la résolution complète des équations ; elle donne en outre pour la capacité de Debye un profil équivalent à celui trouvé avec la méthode asymptotique simple [3]. En d'autres termes, le profil de la capacité est donc inchangé entre l'approche complète et l'approche asymptotique simple.

Puisque les figures asymptotiques (figure 4.5) illustrent essentiellement les phénomènes capacitifs et que le profil de la capacité est très peu modifié entre les deux approches, ceci peut se traduire, au premier ordre, par l'apparition d'une résistance en série avec la capacité, qui reprend la tension supplémentaire dans les deux couches diffuses. Notons que les deux couches diffuses (couche diffuse de Debye + couche diffuse neutre) sont à distinguer de la double couche décrite au chapitre 1, figure 1.3 (couche de Stern + couches diffuses, les couches diffuses étant considérées comme une couche unique à basse tension). Ces différentes définitions sont illustrées à la figure 4.6. Dans cette approche théorique, on ne considère pas la couche de Stern.

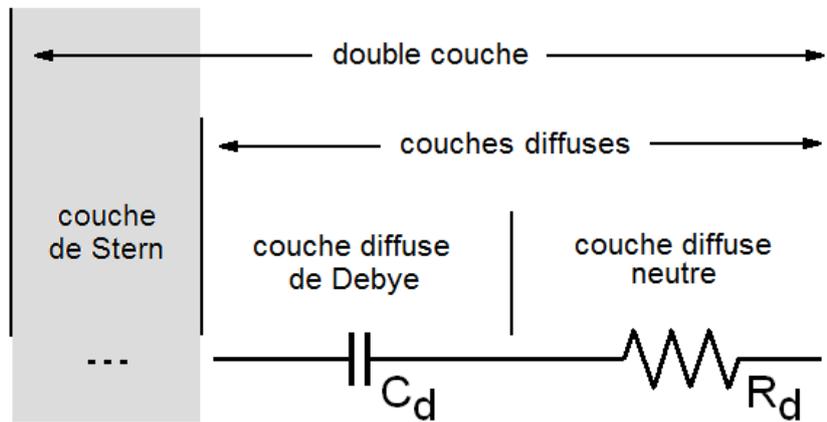


Fig. 4.6 – Modèle circuit des deux couches diffuses et définition des différentes couches

En première approximation, cette résistance (surfactive) peut se calculer comme :

$$R_d = \frac{V_{\text{complet}} - V_{\text{asymptotique}}}{J_{\text{complet}}} \quad (4.12)$$

Avec cette définition, on constate sur les figures que la valeur de  $R_d$  est tantôt positive, tantôt négative (figure 4.7).

Physiquement, cette résistance peut être observée dans les courbes d'évolution des concentrations de charges. On illustre ci-dessous (figure 4.8) deux instantanés des profils de charges déduits du modèle complet.

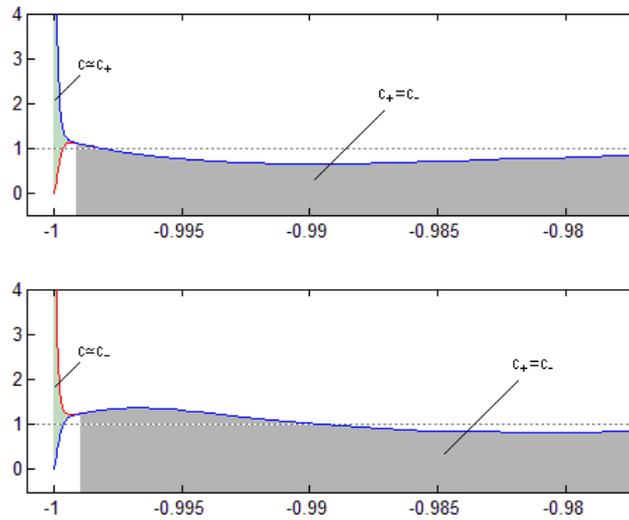


Fig. 4.8 – Instantanés du profil des charges dans les couches diffuses ;  $t=2T/16$  (haut) et  $t=4T/16$  (bas)

On observe deux régions distinctes :

- une région fine (de longueur caractéristique adimensionnelle  $e$ ) où la charge totale est non nulle :  $c \approx c+$  ou  $c \approx c-$ . Cette concentration de charge donne lieu à la *capacité de Debye*  $C_d$ ;
- une région plus étendue (de longueur caractéristique adimensionnelle  $\sqrt{e}$ ) où la charge totale est nulle en chaque point ( $c+ = c-$ ) mais la concentration de charges évolue dans l'espace et dans le temps. Cette concentration de charge donne lieu à une résistance non constante, la *résistance de couche diffuse neutre*  $R_{diff}$ , qui s'ajoute en série avec la capacité de la couche de Debye et la résistance du milieu neutre.

Dans l'approche faite ici, on a considéré  $V_d$  comme étant la différence entre

la tension à l'électrode  $V_{alim}$  et la tension qui serait présente à l'électrode si le profil de tension dans la région neutre s'étendait jusqu'à l'électrode (figure 4.9). Ce faisant, on suppose implicitement que la résistance de la région neutre s'étend également dans la couche diffuse neutre, qu'on ne distingue pas de la couche de Debye.

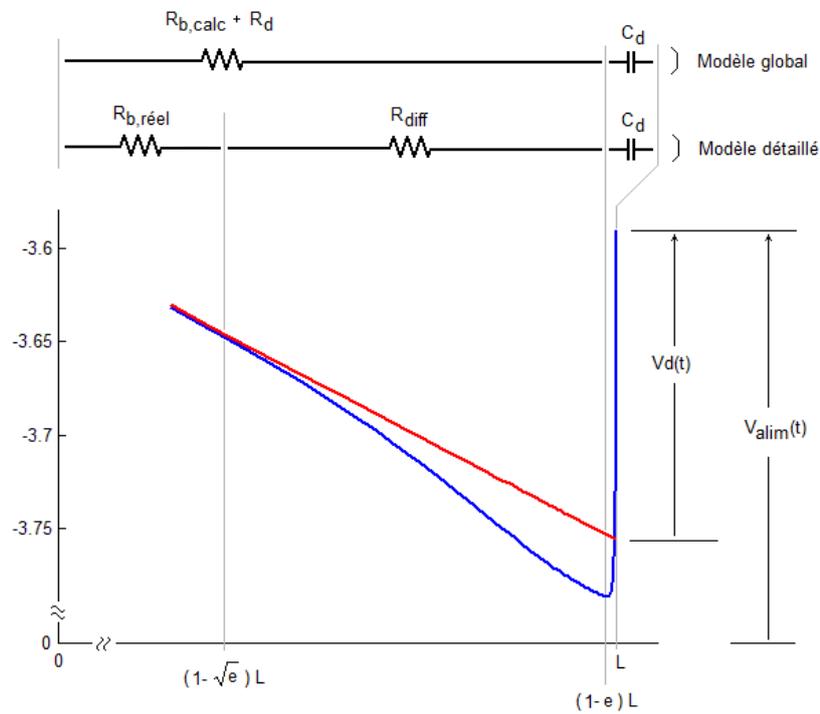


Fig. 4.9 – Définition des tensions et des éléments de circuit électrique équivalent des couches diffuses ; interpolation du profil de tension de la région neutre dans les couches diffuses (rouge) et profil de tension calculé avec Poisson-Nernst-Planck (bleu)

La résistance totale  $R_{tot}$  du système est la somme de la résistance  $R_{diff}$  et de la résistance du milieu neutre. Strictement parlant, il y a lieu de considérer cette dernière résistance sur une longueur réduite  $L(1-\sqrt{e})$  :

$$R_{b,réel} = R_{b,calc}(1-\sqrt{e}) \quad (4.13)$$

où  $R_{b,calc}$  est la résistance de la région neutre évaluée sur la longueur  $L$ . La résistance  $R_d$  évaluée avec les figures de Lissajous s'écrit :

$$R_d = R_{tot} - R_{b,calc} \quad (4.14)$$

où  $R_{b,calc}$  est évaluée sur la longueur  $L$ .

Ainsi, la résistance  $R_d$  n'est pas exactement égale à la résistance de la couche diffuse neutre, mais elle peut être vue comme une correction à apporter à la résistance du milieu neutre  $R_{b,calc}$  pour prendre en compte la couche diffuse neutre. Cette correction peut prendre des valeurs positives ou négatives en fonction du temps. Elle varie, dans les conditions de nos mesures, entre  $\pm 0.005 \Omega m^2$ , pour une résistance de milieu neutre  $R_{b,calc}$  de  $0.14 \Omega m^2$ . La correction apportée à  $R_{b,calc}$  est donc, dans ces conditions, de  $\pm 3\%$ .

La résistance de la couche diffuse neutre  $R_{diff}$  peut être déduite de la relation suivante :

$$R_d = R_{tot} - R_b = R_{diff} + R_b * (1 - \sqrt{e}) - R_b = R_{diff} - \sqrt{e} R_b \quad (4.15)$$

On pourrait également décomposer la tension  $V_d$  en deux parties, associées respectivement à la couche de Debye et à la couche diffuse neutre. Cette séparation ne sera cependant pas possible sur des résultats expérimentaux.

### 3.3. Conclusion de l'étude théorique

Les résultats asymptotiques les plus simples prévoient une seule couche diffuse, la couche de Debye, uniquement capacitive, avec une capacité fonction exponentiellement croissante de  $V_d$ . Ces prévisions ne suffisent pas pour décrire le comportement global à proximité des électrodes, comme le

montre l'étude des résultats complets à partir des figures de Lissajous. Un caractère résistif, non négligeable à l'échelle des couches diffuses, apparaît en effet en série lorsque la tension  $V_d$  augmente.

Dans cette approche théorique, les profils de charge étant connus en tout temps et en tout point, les figures n'apportent pas de données numériques supplémentaires. Par contre, elles permettent d'interpréter plus facilement et de façon globale les deux couches diffuses en termes de paramètres circuit. Les figures de Lissajous permettent une interprétation qualitative intéressante et d'autant plus précise, quantitativement, qu'une connaissance physique du système est disponible.

Compte tenu des développements théoriques précédents, la solution sous tension peut être modélisée par un circuit électrique de la manière suivante (figure 4.10).

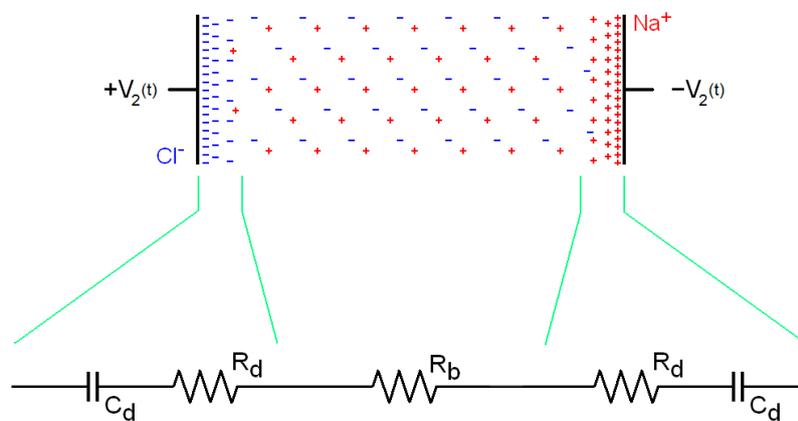


Fig. 4.10 – Modèle circuit de la solution ; les positions des ions correspondent à un temps où  $V_2(t) > 0$

#### 4. Etude expérimentale

##### 4.1. Réalisation expérimentale et démarches de mesure

Un système expérimental a été réalisé, qui vise à éprouver et étendre les résultats de simulation obtenus ci-dessus avec le modèle 1D.

Deux galettes en verre couvertes d'une fine épaisseur d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) constituent deux électrodes parallèles, séparées d'une distance de 400  $\mu\text{m}$  par des plots de PDMS de taille négligeable par rapport à la surface des électrodes. Ces électrodes sont transparentes, ce qui permet de visualiser l'état de remplissage de la cuve ainsi formée. Un bloc de connectique permet d'introduire, entre les électrodes, une solution qui peut occuper tout l'espace inter-électrodes. Les phénomènes de tension de surface sont tels que la solution ne s'échappe pas (figure 4.11, gauche).

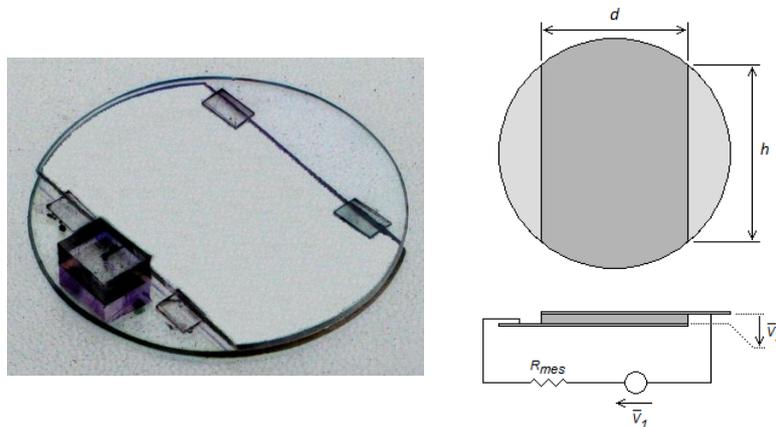


Fig.4.11 – Système expérimental

Compte tenu de la géométrie, la surface de la cuve s'écrit :

$$S = \frac{d h}{2} + \frac{h^2 + d^2}{4} (\pi - 2 \operatorname{atan} \frac{h}{d}) \quad (4.16)$$

Vu les dimensions, la surface vaut  $S = 13\text{cm}^2$ .

L'approche expérimentale doit permettre de comparer le comportement théorique supposé du système et son pendant expérimental, par une mesure du courant dans le système et la déduction de la tension aux bornes de la double couche.

En pratique, on applique une tension sinusoïdale d'amplitude  $V_1$  et de fréquence ajustable à une branche constituée de la mise en série du système et d'une résistance  $R_{mes}$ . On mesure l'amplitude  $V_2$  de la tension aux bornes du système et son déphasage par rapport à la tension sinusoïdale appliquée (figure 5.11, droite). On peut ainsi en déduire le courant  $I$ . La tension au sein de la double couche peut être déduite de certaines hypothèses sur l'impédance de la région neutre du système. La valeur de cette impédance dépend des propriétés électriques de la solution et des dimensions géométriques du système. La valeur du courant étant connue, on peut calculer la tension dans la région neutre et en déduire la tension au sein de double couche.

Une attention particulière est portée aux résistances et capacités de fuite. On souhaite en effet pouvoir évaluer les propriétés du système jusqu'à des fréquences très basses et des amplitudes réduites, et il est donc important d'éviter tout phénomène parasite.

#### 4.2. Mesures fréquentielles à basse tension

Les modèles circuits asymptotique et complet développés ci-dessus

prévoient que, tant que  $V_d$  reste petit, la capacité  $C_d$  est essentiellement constante. C'est le cas pour des fréquences suffisamment élevées, puisque dans ce cas l'impédance capacitive plus faible conduit à des tensions  $V_d$  également plus faibles (figure 4.4).

Expérimentalement, on constate que le système, à basse tension (amplitude de  $V_1$  inférieure à quelques V) et/ou fréquence suffisante (supérieure à quelques Hz), se comporte de manière linéaire : à une tension d'alimentation sinusoïdale  $V_1$  correspond une tension sinusoïdale  $V_2$  aux bornes du système.

Compte tenu du caractère linéaire observé, on peut établir un modèle circuit à partir d'une étude en fréquence à basse tension, dont les résultats doivent permettre de fixer les valeurs des éléments électriques du circuit, par identification d'un modèle circuit pré-établi avec des *diagrammes de Bode*.

Ces diagrammes représentent, en fonction de la fréquence, l'évolution des modules et des phases relatives de deux signaux électriques, en général des tensions. Par définition, cette approche n'est valable que dans le cas de tensions d'alimentation sinusoïdales, et suppose à chaque fréquence des paramètres électriques constants, afin que les différentes grandeurs mesurées soient toutes sinusoïdales. Les valeurs déduites d'une telle étude pour les éléments du circuit peuvent toutefois être fonction de la fréquence.

Les mesures se font dans la configuration de la figure 4.11. Le choix de cette démarche, plutôt qu'une mesure automatique à l'impédance-mètre, repose sur la volonté de contrôler la linéarité des tensions.

#### 4.2.1. Mesures sur système vide

Afin de séparer les paramètres électriques du système et ceux de la solution, nous procédons d'abord à une étude en fréquence du système non rempli d'eau.

Celui-ci est assimilable à une résistance en parallèle avec une capacité. Par identification, les valeurs obtenues pour ces éléments sont de l'ordre de :

$$R_{vide} = 10^9 \Omega$$

$$C_{vide} = 10^{-13} \text{F}$$

L'impédance du système vide est donc :

$$\bar{Z}_{vide}(\omega) = \frac{R_{vide} - j \omega R_{vide}^2 C_{vide}}{1 + (\omega R_{vide} C_{vide})^2} \quad (4.17)$$

Cette impédance est très élevée (de l'ordre de  $10 \text{M}\Omega$  pour  $f < 100 \text{kHz}$ ). De plus, lorsque le système est rempli, la solution occupe tout l'espace du système et cette impédance disparaît donc totalement. Elle sera dès lors complètement négligée dans la suite de cette étude.

#### 4.2.2. Mesures sur système rempli

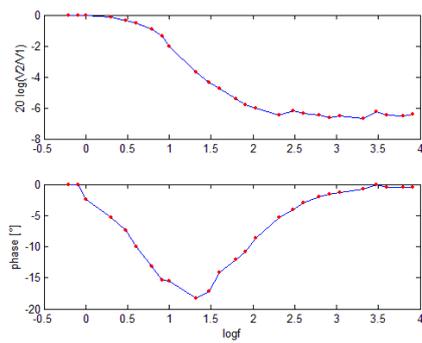
On évalue les diagrammes de Bode pour différentes solutions salines (tableau 4.1).

La solution 1 correspond aux conditions de simulation utilisées précédemment.

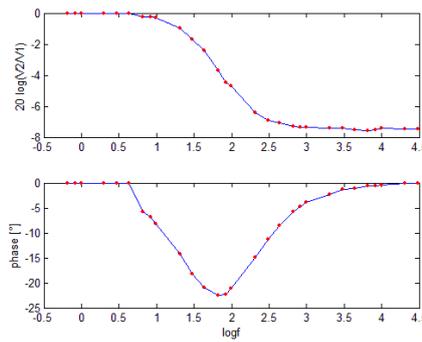
Solution 1	H <sub>2</sub> O + 8mg NaCl/l	soit 0.15mM
Solution 2	H <sub>2</sub> O + 150mg NaCl/l	soit 2.8mM
Solution 3	H <sub>2</sub> O + 3200mg NaCl/l	soit 55mM

Tableau 4.1 – Description des solutions utilisées

On présente ci-dessous (figure 4.12) les diagrammes de Bode bruts obtenus pour les trois solutions, avec respectivement  $R_{mes} = 148\Omega$ ,  $47\Omega$  et  $10\Omega$ , et une tension d'alimentation  $V_I$  d'amplitude 0.5V.



(a)



(b)

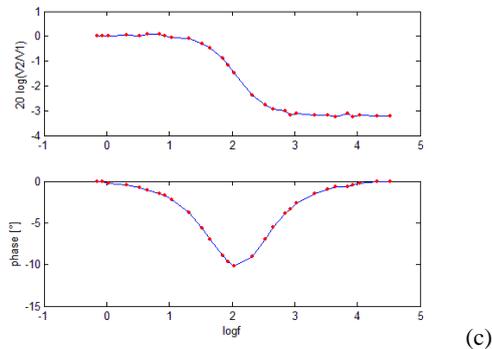


Fig.4.12 – Diagrammes de Bode mesurés pour les solutions 1 (a), 2 (b) et 3 (c)

Ces résultats peuvent être traités pour en déduire des paramètres circuit pour le système. C'est l'objet de la section suivante.

#### 4.2.3. Obtention des paramètres circuit

La double couche étant transparente aux fréquences élevées [4], le système à haute fréquence se ramène, en bonne approximation, à la mise en parallèle de la résistance  $R_b$  et de la capacité  $C_b$  du milieu neutre (qui avait été négligée dans nos développements précédents, à relativement basse fréquence). On considère donc une représentation du circuit de type  $Z_{eq} = R_{eq} // C_{eq}$ , dont on présente ci-dessous (figure 4.13) les résultats issus des diagrammes de Bode précédents.

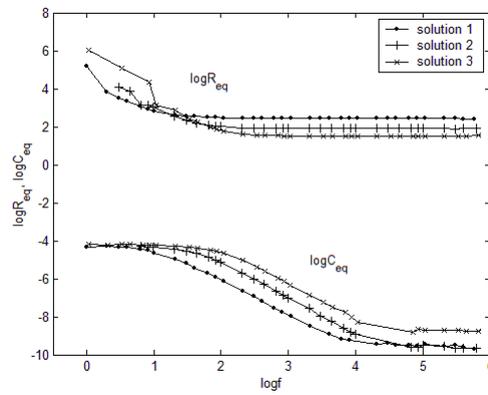


Fig.4.13 – Evolution fréquentielle des résistance et capacité équivalentes du système

On observe, comme prévu, des valeurs constantes pour  $R_{eq}$  et  $C_{eq}$  à haute fréquence.

Les courbes obtenues ci-dessus sont, en première approximation, celles d'un circuit ayant l'allure de la figure 4.14.

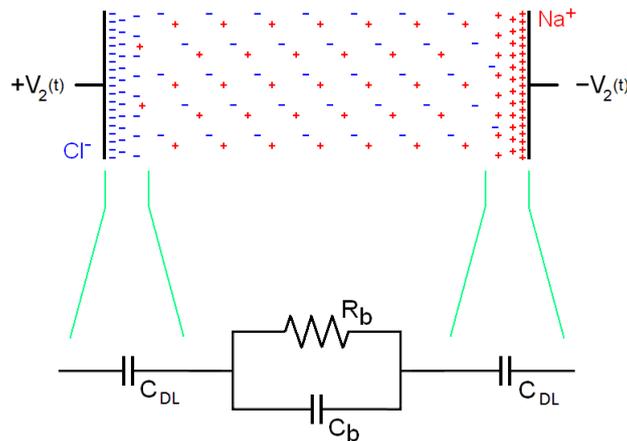


Fig. 4.14 – Circuit équivalent du système expérimental, au premier ordre

avec des éléments de valeurs essentiellement constantes. Qualitativement, ce circuit est semblable à celui déduit de l'étude théorique précédente, si l'on suppose  $C_{2DL} = C_{DL}/2$  comme étant la capacité cumulée en dehors de la région neutre et que la résistance série y est essentiellement transparente. On montrera toutefois plus loin que l'interprétation  $C_{DL}=C_d$  n'est pas vérifiée.

L'impédance de ce circuit peut s'écrire :

$$\bar{Z}_{tot}(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{2DL}} + \frac{R_b}{1 + j\frac{\omega}{\omega_{01}}} = \frac{R_b}{j\frac{\omega}{\omega_{01}}} + \frac{R_b}{1 + j\frac{\omega}{\omega_{02}}} \quad (4.18)$$

avec  $\omega_{01} = 1/(R_b C_{2DL})$  et  $\omega_{02} = 1/(R_b C_b)$ . On a  $\omega_{01} \ll \omega_{02}$ .

On peut identifier cette impédance au modèle parallèle défini dans l'approche graphique ( $Z_{tot} = Z_{eq}$ ) :

$$R_{eq} = R_b \frac{1 + \frac{\omega_{01}}{\omega} + \frac{\omega}{\omega_{02}} \left(1 + \frac{\omega_{01}}{\omega_{02}}\right)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{02}}\right)^2} \quad (4.19)$$

$$C_{eq} = \frac{1}{\omega R_b} \frac{\left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{02}}\right)^2\right) \left(\frac{\omega_{01}}{\omega} \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{02}}\right)^2\right) + \frac{\omega}{\omega_{02}}\right)}{\left(1 + \frac{\omega_{01}}{\omega} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_{02}}\right)^2 + \frac{\omega}{\omega_{02}}\right)^2} \quad (4.20)$$

A basse fréquence ( $\omega \ll \omega_{01}$ ), les expressions se ramènent à :

$$\bar{Z}_{eq} = \frac{1}{j\omega C_{2DL}}, \quad R_{eq} = R_b \frac{\omega_{01}}{\omega}, \quad C_{eq} = C_{2DL} \quad (4.21)$$

soit une résistance décroissante et une capacité constante, comme observé à la figure 4.13.

Aux fréquences intermédiaires ( $\omega_{01} \ll \omega \ll \omega_{02}$ ), les expressions se ramènent à :

$$\bar{Z}_{eq} = R_b, \quad R_{eq} = R_b, \quad C_{eq} = C_b + C_{2DL} \left( \frac{\omega_{01}}{\omega} \right)^2 \quad (4.22)$$

soit une résistance constante et une capacité décroissante, comme observé à la figure 4.13.

A haute fréquence ( $\omega \gg \omega_{02}$ ), les expressions se ramènent à :

$$\bar{Z}_{eq} = \frac{1}{j\omega \frac{C_b C_{2DL}}{C_b + C_{2DL}}}, \quad R_{eq} = R_b \frac{\omega_{02}}{\omega}, \quad C_{eq} = C_b \quad (4.23)$$

soit une résistance décroissante et une capacité constante, alors que l'on observe à la figure 4.9 une résistance et une capacité constantes. Compte tenu cependant du faible poids de cette résistance dans l'expression de l'impédance totale, cette différence peut s'expliquer par des raisons numériques et ne remet pas en cause le modèle.

#### 4.2.4. Interprétation

Comme on l'a précisé, aux faibles tensions d'alimentation utilisées (0.5V d'amplitude), on n'a pas observé de non-linéarité dans le comportement du

système (les profils de tensions et de courants étant tous deux sinusoïdaux), et ce pour toutes les fréquences utilisées. L'hypothèse de valeurs constantes pour les paramètres circuit est donc valide.

On reconnaît en  $R_b$  et  $C_b$  la résistance et la capacité du milieu neutre.

Sur les figures, la valeur de  $R_b$  est la valeur de  $R_{eq}$  à haute fréquence. Pour les différentes solutions, on trouve :

$$R_{b1,mes} = 282\Omega, R_{b2,mes} = 82\Omega, R_{b3,mes} = 32\Omega$$

On peut comparer ces résultats aux valeurs théoriques de  $R_b$  dans les trois cas, compte tenu des concentrations de charges :

$$R_{b1,calc} = 205\Omega, R_{b2,calc} = 10\Omega, R_{b3,calc} = 0.5\Omega$$

La résistance mesurée  $R_{b3,mes}$  est donc essentiellement liée aux électrodes et à la connectique et non à la résistance du milieu. La différence entre  $R_{b1}$  et  $R_{b2}$  est par ailleurs du même ordre de grandeur que prévu par le calcul. On peut dès lors estimer les valeurs réelles de la résistance  $R_b$  sont donc de l'ordre de :

$$R_{b1} \approx 210..250\Omega, R_{b2} \approx 12..50\Omega, R_{b3} \approx 0\Omega$$

Ces résultats sont globalement cohérents avec les résultats de calcul. Les écarts peuvent être dus, notamment, au fait que les ions en forte concentration ne sont pas forcément tous dissociés, ce qui conduit à une résistivité supérieure de ces solutions par rapport à la valeur théorique. Pour la suite, nous utiliserons les valeurs  $R_{b,mes}$ , puisqu'elles permettent de s'affranchir des résistances d'électrode et de connectique dans l'évaluation des paramètres de la double couche.

De même, la valeur mesurée de la capacité  $C_b$  (comprise entre  $10^{-9.5}\text{F} = 0.3\text{nF}$  et  $10^{-8.7}\text{F} = 2\text{nF}$ ) est assez comparable à la valeur théorique de la capacité inter-électrodes, qui est aussi la capacité du milieu neutre :

$$C_b = \varepsilon S/L = 2.29 \text{ nF} = 10^{-8.64}\text{F}$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité de l'eau non chargée. L'association des éléments  $R_b$  et  $C_b$  à la résistance et à la capacité du milieu neutre ne pose donc aucune difficulté.

Par contre, on ne peut pas assimiler la capacité  $C_{2DL}$  à la seule capacité de Debye.

Dans le cas d'un circuit de mesure avec résistance  $R_{mes}$  en série, les tensions aux bornes de la capacité de Debye sont théoriquement d'autant plus élevées que la fréquence est basse. On illustre à la figure 4.15 l'évolution de la tension en dehors du milieu neutre, ainsi que les plages de variation de la capacité de Debye prévues par le modèle théorique.

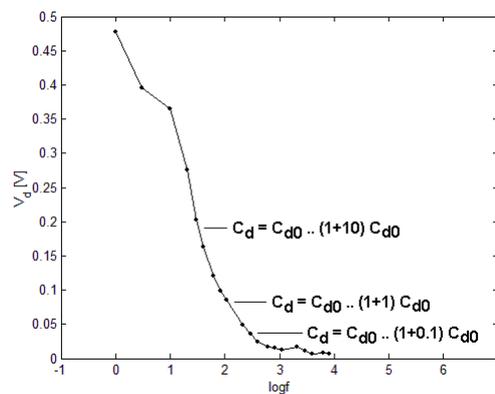


Fig. 4.15 – Circuit  $R_{mes}$  : évolution de la tension de couche de Debye en fonction de la fréquence et plages de variation de la capacité prévues par le modèle de Poisson-Nernst-Planck

En pratique pourtant, à basse fréquence, aucune non-linéarité n'est observée : les variations de la capacité de Debye prévues par le modèle ne sont donc pas visibles expérimentalement.

La capacité de Debye est également, en théorie, fonction de la concentration de charges dans la solution. Compte tenu de sa définition (4.10) et de la définition de  $\lambda_d$  (2.39), on doit avoir :

$$C_{2d} = \frac{\varepsilon S}{2\lambda_d} \propto \sqrt{c_\infty} \quad (4.24)$$

avec  $c_\infty$  la concentration de charges dans le milieu neutre et  $C_{2d}$  la valeur minimale prise par la capacité de Debye cumulée des deux couches.

Dimensionnellement, on obtient les résultats suivants pour la capacité théorique minimale cumulée des deux couches de Debye :

$$\begin{aligned} \log(C_{2d,sol.1}) &= 17.5\mu\text{F} = 10^{-4.7552}\text{F} \\ \log(C_{2d,sol.2}) &= 78.6\mu\text{F} = 10^{-4.1047}\text{F} \\ \log(C_{2d,sol.3}) &= 351.4\mu\text{F} = 10^{-3.4542}\text{F} \end{aligned}$$

Ces différences ne sont pas non plus observées expérimentalement. La capacité  $C_{2DL}$  vaut, sur base des courbes de la figure 5.13,  $49\mu\text{F} = 10^{-4.31}\text{F}$ . Cette valeur est inférieure ou de l'ordre de celle de la capacité théorique minimale de Debye.

Il résulte de ces observations et mesures que la capacité observée correspond en fait, en grande partie, à la capacité de la couche de Stern, qui domine celle de Debye.

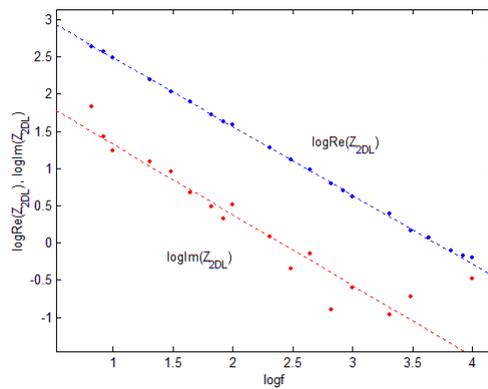
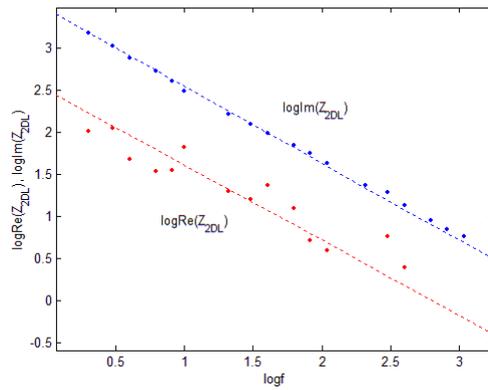
Connaissant les paramètres  $R_b$  et  $C_b$ , on peut évaluer plus finement le comportement de la double couche, par une approche complémentaire. On

considère l'impédance résultant de la soustraction de l'impédance du milieu neutre et de l'impédance totale :

$$\bar{Z}_{2DL} = \bar{Z}_{tot} - \bar{Z}_b = \text{Re}(\bar{Z}_{2DL}) + \text{Im}(\bar{Z}_{2DL}) \quad (4.25)$$

Cette soustraction est équivalente à l'approche théorique faite ci-dessus et illustrée à la figure 4.9.

On illustre ci-dessous (figure 4.16) les résultats pour les trois solutions.



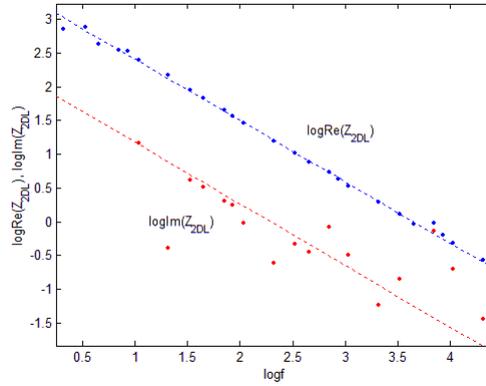


Fig.4.16 – Evolution de l'impédance de la région non neutre  $Z_{2DL}$  pour les solutions 1 (haut), 2 (milieu) et 3 (bas)

L'impédance  $Z_{2DL}$  n'est donc pas uniquement capacitive, mais présente également une composante résistive non négligeable ; elle se développe en loi de puissance, comme mentionné par Green *et al.* dans [4] :

$$\bar{Z}_{2DL} = \frac{A_r + jA_i}{\omega^k} \quad (4.26)$$

Compte tenu de son profil, l'impédance de double  $Z_{2DL}$  est dite à *angle de phase constant* (*constant phase angle* ou CPA).

On présente dans le tableau 5.2 les valeurs des paramètres  $A_i$ ,  $A_k$  et  $k$  obtenues pour les trois solutions.

	Solution 1	Solution 2	Solution 3
$A_r$	$10^{3.21}$	$10^{3.02}$	$10^{2.82}$
$A_i$	$10^{4.19}$	$10^{4.15}$	$10^{4.04}$
$k$	0.90	0.93	0.91

Tableau 4.2 – Valeurs obtenues pour l'impédance en loi de puissance des trois solutions

Les valeurs obtenues pour les trois solutions sont essentiellement les mêmes. Ainsi, ce n'est pas uniquement la capacité  $C_{2DL}$  mais toute l'impédance  $Z_{2DL}$  qui présente, au premier ordre, des valeurs indépendantes de la concentration des charges. Ces observations confirment que l'impédance  $Z_{2DL}$  est peu dépendante des couches diffuses neutre et de Debye, dans les conditions d'alimentation utilisées, et qu'elle peut être associée, en majeure partie, à la couche de Stern.

On peut séparer l'impédance  $Z_{2DL}$  sous forme d'une résistance et d'une capacité en parallèle, ce qui conduit aux expressions suivantes :

$$R_{2s} = \frac{A_r}{\omega^k} \left( 1 + \left( \frac{A_i}{A_r} \right)^2 \right) \quad (4.27)$$

$$C_{2s} = \frac{\frac{1}{\omega} \frac{A_i}{A_r}}{\frac{A_r}{\omega^k} \left( 1 + \left( \frac{A_i}{A_r} \right)^2 \right)} \quad (4.28)$$

La composante résistive et la composante capacitive de l'impédance se trouvent donc dans des rapports :

$$\omega C_{2s} R_{2s} = \frac{A_i}{A_r} \cong 10 \quad (4.29)$$

La présence d'une résistance associée à la couche de Stern, de valeur non négligeable, est confirmée par Dukhin [5]. On illustre les résultats à la figure

4.17 pour les trois solutions salines.

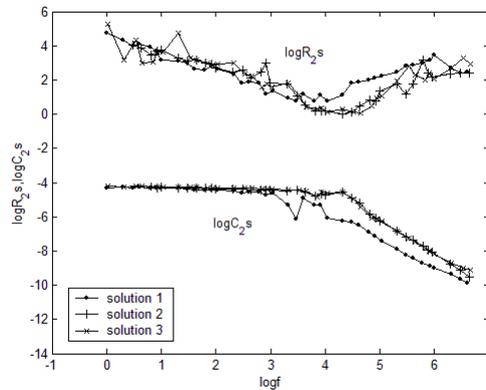


Fig. 4.17 – Evolution de la résistance  $R_{2s}$  et de la capacité  $C_{2s}$  en fonction de la fréquence

Seules les valeurs en-dessous de la pulsation  $\omega_{02} = 1/(R_b C_b) \approx 2\pi \cdot 10^5$  Hz sont à considérer, les valeurs supérieures étant entachées des erreurs numériques liées au fait que l'impédance  $Z_{2s}$  y est négligeable devant l'impédance du milieu neutre.

La résistance  $R_{2s}$  présente un profil fortement décroissant avec la fréquence, tandis que la capacité  $C_{2s}$  présente un profil quasi-constant (en fait très légèrement décroissant).

Les profils d'impédance CPA ont été observés et discutés par de nombreux auteurs, depuis les années 1950 [6]. Leur justification reste cependant toujours un problème ouvert, et nous n'entrons pas ici dans la discussion physique de ce modèle. Notons simplement que, pour certains auteurs, la résistance  $R_{2s}$  pourrait être associée à un phénomène de dispersion des valeurs de la capacité de double couche, du fait de la rugosité, à l'échelle atomique, des électrodes [7,8,9]. Elle ne correspondrait donc pas forcément à une résistance « physique » caractérisant un transfert d'ions par conduction à travers la double couche. Quoi qu'il en soit, ceci n'est pas critique dans le

cadre d'un modèle externe tel que celui que nous cherchons à établir, et ce modèle a été utilisé dans différents travaux expérimentaux en lien avec l'ICEO [4,9].

Le modèle circuit résultant est présenté à la figure 4.18, où les éléments  $C_d$ ,  $R_d$  et  $C_b$  peuvent en fait être négligés.

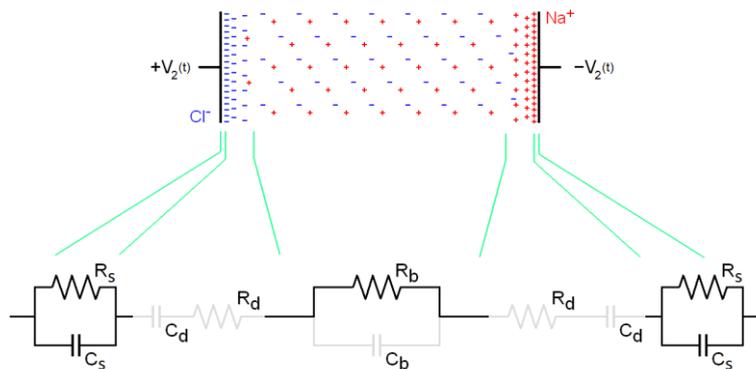


Fig. 4.18 – Modèle circuit résultant de l'approche fréquentielle (les éléments grisés peuvent être négligés)

### 4.3. Mesures temporelles à tension supérieure

On a présenté ci-dessus le comportement du système dans des conditions linéaires. On s'intéresse ici à des conditions d'alimentation plus sévères, souvent utilisées dans les applications pratiques.

Pour des concentrations suffisantes d'ions à l'équilibre, des tensions d'alimentation d'amplitude élevée et de fréquence basse, des non-linéarités peuvent apparaître.

#### 4.3.1. Mesures à tension d'alimentation continue

Lorsqu'une tension continue de faible valeur ( $V_2 < 1V$ ) est appliquée au système 1D, aucun courant significatif n'est observé. Ceci traduit une résistance  $R_2$ , très élevée à basse fréquence, comme le montrait déjà la figure 4.17.

Lorsque la tension  $V_2$  augmente, le courant augmente de manière non-linéaire (figure 4.19). Cette observation est liée à des phénomènes d'injection de charges, qui se produisent lorsque les tensions augmentent entre les électrodes. Cette injection correspond aux réactions d'électrolyse qui se développent aux interfaces [3].

En théorie, l'électrolyse de l'eau est une réaction d'oxydo-réduction donnant lieu à une production de  $H_2$  et  $O_2$  sous l'effet d'un courant d'électrons dans de l'eau comprise entre deux électrodes. Une tension de seuil minimale doit être franchie, au-delà de laquelle un courant significatif peut se développer. Pour les couples concernés ( $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$ ) cette tension de seuil est de 1.23V [10]. De même, des réactions d'oxydo-réduction peuvent également se développer pour les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$ , une tension de seuil de 1.36V étant nécessaire pour le couple ( $Cl_2/Cl^-$ ) et une tension de seuil de -2.7V étant nécessaire pour le couple ( $Na^+/Na$ ). Ces tensions de seuil doivent être corrigées par des surtensions dont les valeurs sont fonction du type d'électrode et du couple considéré. Celles-ci correspondent à la tension supplémentaire qu'il est nécessaire de fournir pour réaliser la réaction, compte tenu d'aspects cinétiques [11]. Dès lors, l'ordre dans lequel apparaissent les réactions peut être modifié par le choix du matériau des électrodes, ainsi que la tension de seuil à partir de laquelle un courant d'électrons significatif peut être observé. L'évaluation des surtensions n'a

pas été réalisée pour nos applications ; nous n'entrons donc pas dans plus de détails à ce sujet.

En pratique, la résistance  $R_{2inj}$  présente des valeurs décroissantes lorsque la tension augmente à ses bornes. Le profil de la tension  $V_2$  en fonction de  $V_1$  n'est pas fonction de la concentration de charges dans la solution, comme le montre la figure 4.19 pour les trois solutions salines utilisées.

La figure 4.19 illustre également l'effet dominant des phénomènes d'injection en DC. Celle-ci peut être modélisée par une résistance  $R_{2inj}$ , en parallèle avec le système (figure 4.20).

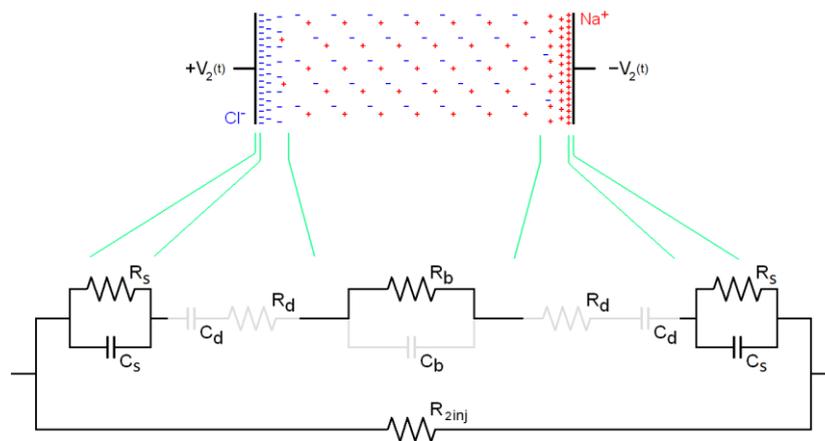


Fig. 4.20 – Modèle circuit avec résistance d'injection

Pour les raisons développées plus haut, nous n'assimilons pas la résistance  $R_s$  à un phénomène d'injection, mais bien au caractère dispersif de la capacité d'électrode. Ceci explique la distinction qui est faite entre les résistances  $R_s$  et  $R_{inj}$ , la première étant un modèle pratique et la seconde étant une « vraie » résistance.

### 4.3.2. Mesures à tension d'alimentation alternative

On s'intéresse plus particulièrement, ci-dessous, aux solutions 2 et 3.

A basse fréquence, le courant traversant le système est fort réduit. Afin de garantir des mesures de précision, on procède d'une manière un peu différente de celle utilisée précédemment (figure 4.21).

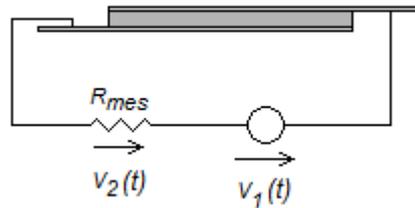


Fig. 4.21 – Montage expérimental pour une mesure précise du courant

A basse fréquence, comme on l'a vu ci-dessus, la capacité  $C_b$  est négligeable, et on suppose donc le milieu neutre complètement décrit par sa résistance  $R_b$ .

La relation entre le courant et la tension dans la double couche est alors donnée par :

$$I(t) = V_2(t) / R_{mes} \quad (4.30)$$

$$V_{dl}(t) = V_1(t) - V_2(t) - R_b I(t) \quad (4.31)$$

On présente à la figure 4.22 les figures de Lissajous obtenues à 10Hz et 3Hz dans le cas des solutions 2 et 3.

Les figures de Lissajous obtenues ne sont pas elliptiques, et le sont d'autant moins que la tension d'alimentation est élevée et la fréquence basse. Toutefois, la surface importante de ces figures témoigne de la présence

marquée d'un terme capacitif.

On peut remarquer que, qualitativement, ces figures ne ressemblent pas à celles obtenues en théorie pour les deux couches diffuses (figure 4.5). De plus, les figures expérimentales obtenues pour les deux solutions sont qualitativement et quantitativement fort semblables, à tension équivalente. Il apparaît donc que, à l'instar des observations faites à faible tension, les paramètres électriques de la double couche vus de l'extérieur dépendent très peu de la solution saline utilisée.

Cette observation confirme le caractère prépondérant de la couche de Stern et de phénomènes d'injection indépendants, au premier ordre, des concentrations de charges présentes dans la solution, et ce quelles que soient les conditions d'alimentation.

#### 4.3.3. Obtention de paramètres circuit

On propose d'isoler des paramètres circuit pour la double couche, à partir des courbes de Lissajous. On se limite dans la suite à la fréquence de 3Hz, pour laquelle les non-linéarités sont plus visibles.

La détermination de paramètres circuit nécessite la prise en compte de quelques hypothèses. Tout comme pour les circuits linéaires que nous avons évoqués à la section 2 ci-dessus, il n'est en effet pas possible, en général, d'établir de manière univoque un modèle des paramètres circuits non linéaires du système sur base des figures de Lissajous. Toutefois, un certain nombre d'hypothèses peuvent être formulées, et l'étude de l'évolution des figures, pour une même fréquence, en fonction de la tension, peut apporter des éléments intéressants.

La surface importante des figures de Lissajous (figure 4.22) témoigne du caractère essentiellement capacitif de la double couche dans les conditions de mesure. Les figures n'étant pas elliptiques, la capacité n'est pas non plus constante. Faute de symétrie axiale d'axes  $V=0$  et  $I=0$ , il apparaît en outre que la capacité n'est pas le seul élément du circuit.

Compte tenu des observations à basse tension, on peut évaluer un modèle  $R$ - $C$  parallèle pour la double couche, dans la mesure où celle-ci s'apparente en grande partie à la couche de Stern.

Dans ce cas, comme on l'avait évoqué pour les circuits linéaires, le courant, lorsque la tension est maximale ou minimale, circule entièrement dans la résistance, par définition du courant dans la capacité :

$$I_C = CdV/dt = 0 \text{ en } V_{\min} \text{ ou } V_{\max} \quad (4.32)$$

On peut donc définir la valeur de la résistance  $R$  aux extrema de chaque figure de Lissajous. Ces valeurs, mesurées sur les différentes figures, peuvent être reliées pour former une fonction lisse et continue (figure 4.23).

Le lieu des extrema de tension peut être assimilé à la résistance  $R(I)$ , par interpolation entre les points d'observation. La courbe obtenue est tout à fait semblable à celle obtenue en DC pour la résistance d'injection (figure 4.19). Cela confirme la validité du modèle RC parallèle et précise l'interprétation de  $R$ , qui peut être assimilée à  $R_s // R_{inj}$ . En pratique, compte tenu de la valeur élevée de  $R_s$  à basse fréquence,  $R$  est pratiquement égale à  $R_{inj}$ .

En principe, la résistance d'injection peut être vue en parallèle avec l'ensemble du système. Toutefois, dans la région neutre, elle se trouve en parallèle avec une résistance nettement plus faible, si bien que la composante visible de  $R_{inj}$  se trouve presque entièrement reprise dans la double couche.

On peut donc simplifier le circuit électrique du système (figure 4.24).

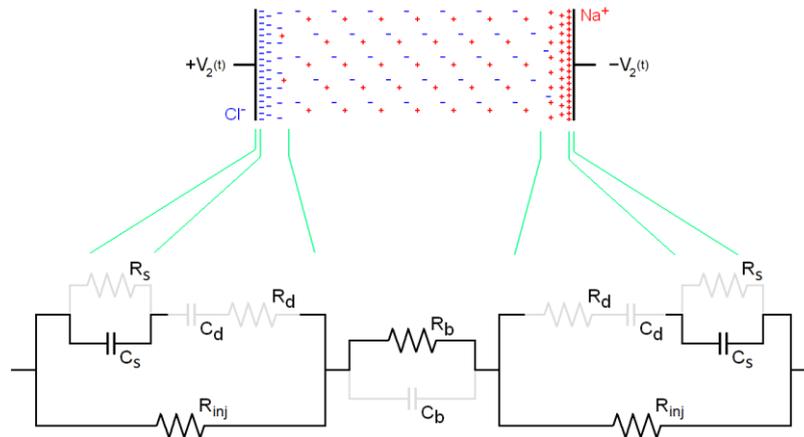


Fig. 4.24 – Modèle circuit à tension élevée et basse fréquence

La figure de Lissajous pour la branche capacitive s'obtient en soustrayant le courant résistif au courant total (figure 4.25).

Cette figure ne peut pas représenter une capacité  $C_s$  seule. En effet, dans ce cas, la relation entre le courant  $I_C$  et la dérivée temporelle de la tension  $V_d$  devrait être univoque, ce qui n'est pas le cas (figure 4.26).

Toutefois, le profil de la capacité apparaît assez clairement à la figure 4.26. La capacité présente des valeurs différentes selon les conditions d'alimentation, sa valeur en  $dV/dt = 0$  (ou  $I_C = 0$ ) étant égale à la pente de la courbe correspondante (droites noires sur la figure 4.26). A courant nul, plus la tension d'alimentation est élevée (ou, de manière équivalente, plus la tension aux bornes de la capacité est élevée), plus la valeur de la capacité est élevée.

L'allure de la capacité en fonction du courant  $I_C$  qui la traverse et de la tension  $V_C$  à ses bornes est présentée à la figure 4.27.

Notons que l'approche faite ci-dessus, partant de la résistance  $R_{inj}$  pour en déduire la capacité  $C_s$ , n'est pas la seule possible. On peut aussi, par exemple, évaluer la capacité en ramenant d'abord les figures de Lissajous à des formes symétriques (figure 4.28). La symétrie est obtenue en divisant chaque figure en quatre sections, délimitées respectivement par  $[V_{\min}$  à  $I_{C\min}]$ ,  $[I_{C\min}$  à  $V_{\max}]$ ,  $[V_{\max}$  à  $I_{C\max}]$  et  $[I_{C\max}$  à  $V_{\min}]$ . Chaque tronçon est divisé en un même nombre de points, espacés régulièrement dans le temps. Les points de chaque paire de tronçons peuvent ainsi être associés deux par deux. Pour les 2 tronçons ayant le point  $I_{C\max}$  ou le point  $I_{C\min}$  en commun, il reste alors à remplacer leurs coordonnées  $I_C$  par la valeur moyenne de  $I_C$  des deux points, et à soustraire de leurs coordonnées  $V$  la valeur moyenne de  $V$  des deux points. De façon duale, pour les 2 tronçons ayant le point  $V_{\max}$  ou le point  $V_{\min}$  en commun, il reste alors à remplacer leurs coordonnées  $V$  par la valeur moyenne de  $V$  des deux points, et à soustraire de leurs coordonnées  $I_C$  la valeur moyenne de  $I_C$  des deux points.

Les conditions sont ainsi plus proches de celles des circuits linéaires : une figure symétrique selon les axes  $V=0$  et  $I=0$ .

La relation  $I_C(dV_C / dt)$ , bien qu'elle ne soit pas tout à fait univoque, présente en chaque  $I_C$  des valeurs assez rapprochées (figure 4.29), davantage qu'avec l'approche précédente. De plus, elles encadrent les mêmes valeurs que celles évaluées ci-dessus. En ce sens, cette deuxième approche confirme les tendances illustrées par l'approche précédente.

#### 4.3.4. Discussion

La plupart des modèles électriques en lien avec les applications d'ACEO se sont longtemps basés sur des éléments électriques constants, conduisant à des relations linéaires entre les tensions et courants en présence (voir par exemple [12,13]). Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement pour de faibles tensions appliquées (~500mV), comme illustré plus haut. Toutefois, lorsque les tensions augmentent, le caractère linéaire de ces relations n'est plus vérifié, comme on l'a montré.

Diverses approches, théoriques et expérimentales, ont été suivies depuis plusieurs années, visant à évaluer le comportement électrique aux interfaces fluide-électrode pour des tensions appliquées plus élevées.

Les approches expérimentales ont ainsi permis d'établir, de différentes manières, des relations courant-tension (par exemple sous forme de voltammogrammes, basés sur une variation lente et cyclique d'une tension DC et sur la mesure du courant induit) [13,14,15] ou des profils expérimentaux de capacité différentielle mesurés à partir d'une alimentation en tension DC variant lentement jusqu'à des amplitudes élevées (quelques Volts), à laquelle est superposée une faible tension AC [16,17].

Les approches théoriques ont quant à elles fourni des modèles circuit non-linéaires basés sur la résolution des équations de Poisson-Nernst-Planck [18], comme évoqué plus haut.

Dans notre approche menée ci-dessus, nous avons plutôt considéré des tensions AC élevées (plusieurs Volts), qui sont plus proches des conditions rencontrées dans les applications d'ACEO. Ceci distingue notre démarche de

la plupart des mesures expérimentales rencontrées dans la littérature, puisque dans notre cas les paramètres électriques mesurés ne s'entendent pas en « petits signaux ».

De plus, notre démarche à partir des figures de Lissajous permet une confrontation directe des résultats expérimentaux et théoriques en termes de paramètres circuit, les conditions de calcul et de mesures étant similaires. A nouveau, ceci distingue notre approche de celles trouvées dans la littérature.

Bien que les figures de Lissajous ne permettent pas de définir les paramètres circuit de manière univoque, on peut toutefois observer plusieurs tendances marquées :

- la double couche est essentiellement capacitive, avec une capacité de valeur non constante ;
- la double couche présente en parallèle avec cette capacité une résistance d'injection  $R_{inj}$ , dont le profil mesuré correspond à celui obtenu en DC ;
- les capacités  $C_s$  mesurées aux différentes conditions d'alimentation présentent des valeurs d'abord légèrement décroissantes avec la tension, différentes selon les conditions d'alimentation, puis fortement croissantes avec la tension et plus proches les unes des autres, lorsque la tension augmente à leurs bornes ; à faible tension d'alimentation, la valeur de la capacité est égale à celle de la capacité de Stern évaluée avec les diagrammes de Bode à la section 4.2.4 ;
- la résistance  $R_{inj}$  présente des valeurs élevées aux faibles tensions, qui diminuent fortement lorsque la tension augmente ;

- les deux éléments  $C_s$  et  $R_{inj}$  caractérisent assez bien le comportement électrique de la double couche dans ces conditions d'alimentation ; d'autres phénomènes, tels qu'une résistance en série avec  $C_s$  ou avec  $C_s//R_{inj}$  seraient toutefois à prendre en compte pour évaluer plus finement celui-ci.

Toutes ces observations seront utiles pour évaluer le comportement électrohydrodynamique de systèmes 3D.

Ni la résistance de couche diffuse neutre ni la capacité de Debye n'ont pu être observées dans ces mesures. Ceci est conforme avec la théorie développée plus haut, prédisant une résistance de couche diffuse neutre assez faible (au sens d'une correction à apporter à  $R_b$ ) et une capacité de Debye d'autant plus élevée que la tension est élevée à ses bornes.

Comme développé au chapitre 3, des effets stériques peuvent influencer le profil de la capacité de Debye, sa valeur étant d'abord croissante avec la tension, jusqu'à ce que la concentration de charges associée atteigne un seuil maximal ; la capacité présente alors des valeurs décroissantes, à mesure que la couche compacte s'étend. Si la décroissance est suffisante, la capacité de Debye pourrait théoriquement devenir inférieure à la capacité de la couche de Stern.

La légère décroissance observée dans la capacité à la figure 4.27 (droite) n'est sans doute pas, toutefois, liée à ce phénomène. En effet, la décroissance est peu marquée et est suivie par une croissance importante lorsque la tension augmente. Si la décroissance était due aux effets stériques, elle devrait masquer l'augmentation de la capacité  $C_s$  aux tensions élevées.

Nos mesures et leur analyse ci-dessus n'ont donc pas permis de mettre en

évidence les effets stériques. Toutefois, il est possible que les tensions présentes dans la couche de Debye soient insuffisantes à leur développement, du fait de la prépondérance de la couche de Stern.

## **5. Extension aux phénomènes électriques en 2D**

### **5.1. Mesures fréquentielles à basse tension sur le système vide**

De même qu'en 1D, on procède d'abord à l'étude du système à vide, pour en isoler les éléments électriques propres. Contrairement au cas 1D, le système est limité par un bloc de PDMS dans lequel est gravé le canal. Les paramètres électriques du système vide seront donc à considérer, en première approximation, comme des éléments en parallèle avec les paramètres électriques du système rempli d'eau. On présente ci-dessous le diagramme de Bode du système vide avec une résistance de mesure  $R_{mes} = 1M\Omega$  (figure 4.30, courbes bleues).

Par identification, il apparaît que le système vide se comporte, en très bonne approximation, comme une capacité  $C_{vide}$  en parallèle avec une résistance  $R_{vide}$  de valeurs suivantes (courbes rouges à la figure 4.30) :

$$R_{vide} = 0.96M\Omega$$

$$C_{vide} = 0.1nF$$

Notons que la racine qui apparaît aux fréquences supérieures  $f \approx 1MHz$  est vraisemblablement due à la résistance série de connectique et d'électrodes, qui devient prépondérante à ces fréquences.

### 5.2. Mesures fréquentielles à basse tension sur le système rempli

On considère un système où l'écart inter-électrodes  $L$  est de 80 microns. Le canal est rempli d'une solution 50% glycérol et NaCl 0.56mM. On présente ci-dessous (figure 4.31) les diagrammes de Bode dans ce cas, pour le même montage expérimental que pour l'étude à vide ci-dessus et une tension d'alimentation de 0.5V d'amplitude. Dans ces conditions, et à toutes les fréquences, il n'est pas observé de non-linéarité, ce qui justifie l'étude en fréquence.

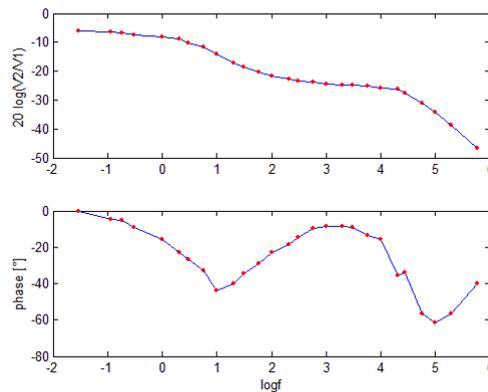


Fig. 4.31 – Diagramme de Bode du système rempli

### 5.3. Etude à haute fréquence

Lorsque le canal est rempli, on suppose les éléments  $R_{vide}$  et  $C_{vide}$  en parallèle avec les éléments de circuit caractérisant la solution.

Aux fréquences élevées, la double couche est transparente et son impédance  $Z_{2DL}$  négligeable. On suppose aussi, comme dans le cas 1D, que la solution peut alors être associée à la mise en parallèle d'une résistance  $R_b$  et d'une

capacité  $C_b$ , constantes tous les deux, modélisant la région neutre (figure 4.32).

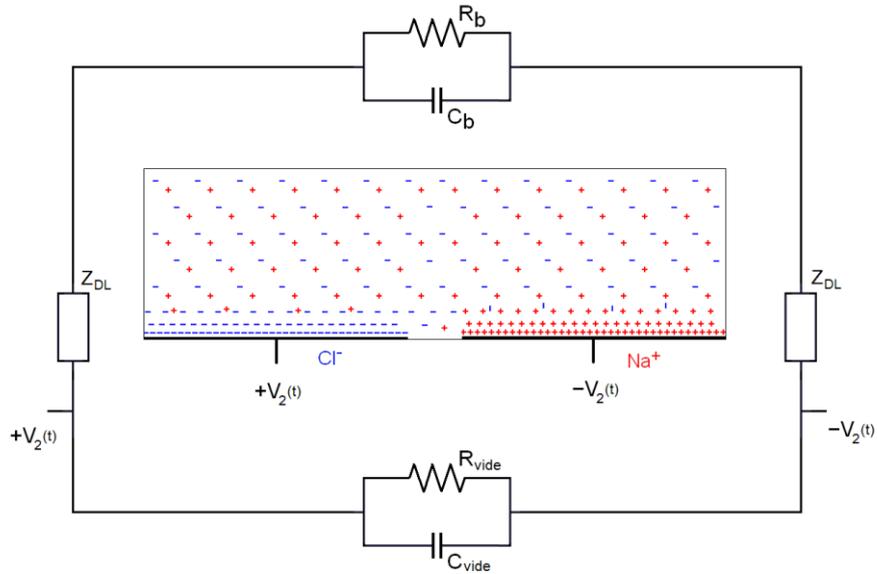


Fig. 4.32 – Modèle circuit du système ; à fréquence élevée,  $Z_{DL}$  est négligeable

On peut assimiler l'impédance totale de ce système à modèle équivalent  $Z_{eq} = R_{eq} // C_{eq}$ . Aux fréquences où  $Z_{DL}$  est négligeable, on doit alors avoir :

$$R_{eq} = R_b // R_{vide} = \frac{R_b R_{vide}}{R_b + R_{vide}} \quad (4.33)$$

$$C_{eq} = C_b // C_{vide} = C_b + C_{vide} \quad (4.34)$$

On présente ci-dessous (figure 4.33) les résultats issus des diagrammes de Bode précédents pour  $R_{eq}$  et  $C_{eq}$ .

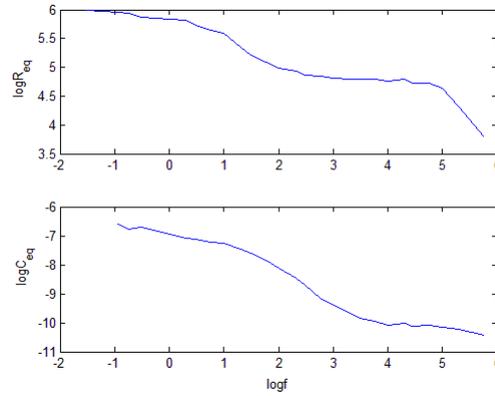


Fig. 4.33 - Evolution fréquentielle des résistance et capacité équivalentes du système

On constate, aux fréquences  $f=10^4..10^5$ Hz, la présence d'un plateau pour  $R_{eq}$  à  $50\text{k}\Omega$  et d'un autre pour  $C_{eq}$  à  $0.1\text{nF}$ . La présence de ces plateaux confirme la pertinence du modèle proposé, à savoir le caractère constant de  $R_b$  et  $C_b$ .

Compte tenu des valeurs de  $R_{vide}$  et  $C_{vide}$  et des définitions (6.1) et (6.2) de  $R_{eq}$  et  $C_{eq}$ , il apparaît que :

$$\frac{R_b R_{vide}}{R_b + R_{vide}} = 50\text{k}\Omega \ll R_{vide} \rightarrow R_b \approx 50\text{k}\Omega \quad (4.35)$$

$$C_b + C_{vide} \approx 0.1\text{nF} \approx C_{vide} \rightarrow C_b \ll 0.1\text{nF} \quad (4.36)$$

La capacité  $C_b$  n'est donc pas mesurable et pourra être négligée.

Compte tenu de la géométrie 2D du problème, la résistance  $R_b$  ne peut plus être évaluée par calcul selon la formule simple  $R=L_R/\sigma S_R$  avec  $L_R$  la longueur et  $S_R$  la section de la résistance, et  $\sigma$  sa conductivité. Nous proposons, suivant la description qualitative qui en est faite dans [19], de l'évaluer quantitativement comme un ensemble de résistances parallèles d'épaisseur infinitésimale et de longueur fonction de leur position (figure 4.34).

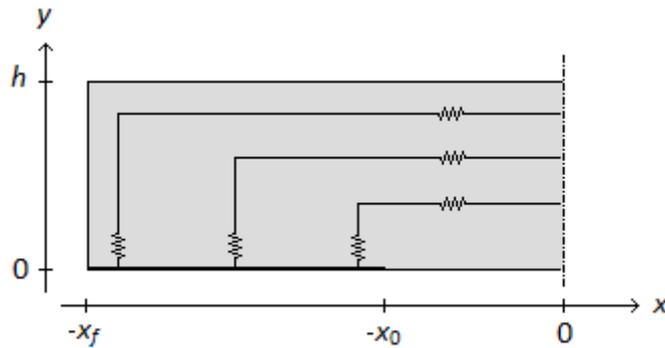


Fig. 4.34 - Schéma de principe pour le calcul analytique de la résistance de la région neutre ;

$$x_f = L_x/2 \text{ et } x_0 = L/2$$

Compte tenu des définitions et de la géométrie de la figure 4.34, chaque résistance d'épaisseur infinitésimale  $dx$  peut s'écrire :

$$dR_{b,calc}(x) = \frac{2h \frac{x - x_0}{x_f - x_0}}{\sigma L_z dx} + \frac{2x}{\sigma L_z dx} \frac{h}{x_f - x_0} \quad (4.37)$$

où  $\sigma$  est la conductivité de la solution (mesurée à  $57 \cdot 10^{-4}$  S/m) et  $L_z$  la longueur du canal. La résistance totale se calcule comme l'inverse de l'intégrale de  $-x_f$  à  $-x_0$  de  $1/dR(x)$ , ce qui donne :

$$R_{b,calc} = \frac{2}{\sigma L_z} \frac{h^2 + (x_f - x_0)^2}{(x_f - x_0)h} \frac{1}{\ln\left(\frac{h^2 + x_f(x_f - x_0)}{x_0(x_f - x_0)}\right)} \quad (4.38)$$

Compte tenu des valeurs numériques, on obtient  $R_{b,calc} = 57\text{k}\Omega$ . Cette valeur est de l'ordre de la valeur mesurée, ce qui atteste de la pertinence du modèle

utilisé pour le calcul.

A très haute fréquence ( $f$  supérieure à  $10^5$ Hz), le modèle est sujet à caution, du fait de la présence visible des résistances de connectique et d'électrodes, qui n'ont pas été considérées dans le modèle et sont la cause d'un pôle supplémentaire à ces fréquences, comme on l'a vu dans l'étude du système à vide. A très basse fréquence, contrairement au cas 1D (figure 4.13), la résistance  $R_{eq}$  présente une valeur plateau égale à  $R_{vide}$ , du fait du caractère dominant de  $R_{vide}$  dans ces conditions.

#### 5.4. Mesure des paramètres de la double couche

Connaissant les paramètres  $R_b$ ,  $R_{vide}$  et  $C_{vide}$ , et sachant  $C_b$  négligeable, on peut évaluer le comportement de la double couche par une approche complémentaire. Son impédance se calcule comme :

$$\bar{Z}_{2DL} = \frac{\bar{Z}_{vide} \bar{Z}_{tot}}{\bar{Z}_{vide} - \bar{Z}_{tot}} - \bar{Z}_b = \text{Re}(\bar{Z}_{2DL}) + \text{Im}(\bar{Z}_{2DL}) \quad (4.39)$$

avec  $Z_{tot}$  l'impédance totale du système,  $Z_{vide}$  l'impédance du système vide et  $Z_b$  l'impédance de la région neutre.

On illustre ci-dessous (figure 4.35) les résultats.

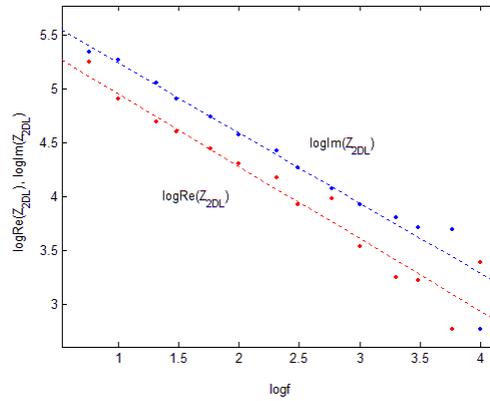


Fig. 4.35 – Evolution de l'impédance de la région non neutre  $Z_{2DL}$  en fonction de la fréquence

L'impédance  $Z_{2DL}$  se développe donc en loi de puissance [20] :

$$\bar{Z}_{2DL} = \frac{A_r + jA_i}{\omega^k} \quad (4.40)$$

avec  $A_r = 6.1590$ ,  $A_i = 6.4096$ ,  $k = -0.6$ .

La solution étant partiellement constituée de glycérol (de permittivité relative  $\varepsilon_{r,glyc} \approx 47$  à  $T=298K$  [21]), sa permittivité est inférieure à celle de l'eau (de permittivité relative  $\varepsilon_{r,eau} \approx 80$  à  $T=298K$ ) du chapitre précédent. La capacité surfacique de Debye étant proportionnelle à cette permittivité, on peut donc la supposer inférieure ici à sa valeur dans l'eau.

Malgré cela, il apparaît que les parties réelle et imaginaire de l'impédance de la figure 4.34 sont plus proches que ce qu'elles ne sont en 1D avec les électrodes en ITO et la solution d'eau salée.

La composante résistive  $R_{2dl}$  et la composante capacitive  $C_{2dl}$  de l'impédance se trouvent en effet dans des rapports :

$$\omega C_{2dl} R_{2dl} = \frac{A_i}{A_r} \cong 2 \quad (4.41)$$

pour un rapport 10 dans le cas 1D.

Cette différence peut s'expliquer par la différence de matériau constitutif des électrodes (ITO en 1D, or en 2D), ainsi que par la différence de solution (eau salée en 1D, eau salée + glycérol en 2D). Si l'on associe la résistance  $R_{2dl}$  à une dispersion fréquentielle de la capacité de double couche, il est également possible que celle-ci soit plus marquée en 2D, du fait d'une capacité constituée de deux électrodes situées dans un même plan et non plus en vis-à-vis ; il y a donc une dépendance spatiale plus importante à considérer. Compte tenu de ces observations, il n'est donc pas exclu, dans ce cas, que la capacité de Debye soit visible dans cette nouvelle situation (électrode en or, présence de glycérol).

Il serait utile, pour vérifier cette hypothèse, d'effectuer d'autres mesures, pour des solutions salines différentes.

Le modèle circuit résultant est présenté à la figure 4.36. On a scindé la capacité  $C_{DL}$  en une composante associée à la couche de Stern,  $C_s$ , et une autre associée à la couche diffuse,  $C_d$ . Par analogie avec le cas 1D, on a renommé  $R_{DL}$  en  $R_s$ . Cette résistance peut être vue en parallèle avec les deux capacités  $C_s$  et  $C_d$  en série.

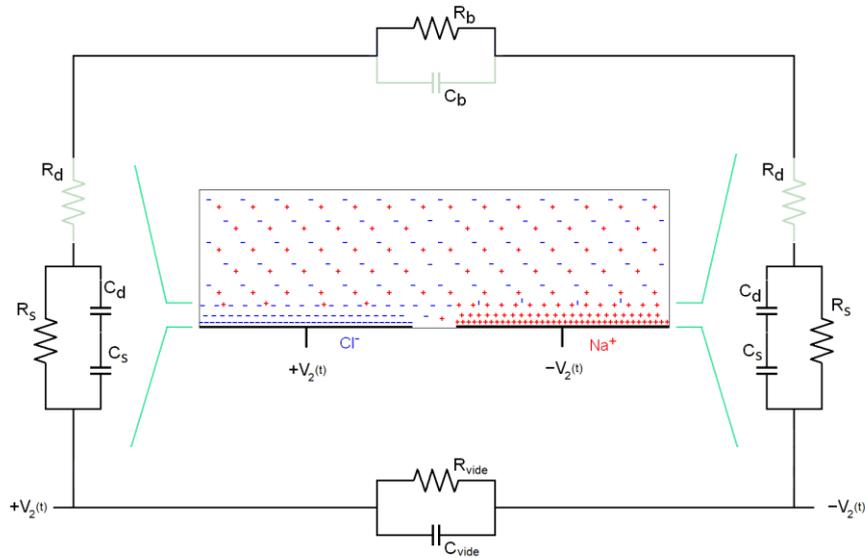


Fig. 4.36 - Modèle circuit résultant de l'approche fréquentielle (la résistance  $R_d$  en gris représente, comme en 1D, la correction à apporter à  $R_b$  pour considérer la couche diffuse neutre ; elle n'a pas pu être isolée expérimentalement)

A basse fréquence et en DC, on a montré que la résistance du système était largement dominée par la résistance du système vide  $R_{vide} = 1\text{M}\Omega$ . La figure 4.34 montre que la résistance de la double couche est d'autant plus élevée que la fréquence est basse. La résistance de la région neutre  $R_b$  présente des valeurs très faibles ( $50\text{k}\Omega$ ) par rapport à la valeur DC de  $R_s$  (supposée largement supérieure à  $R_{vide} = 1\text{M}\Omega$ , puisqu'elle n'est pas visible en tant que telle ; ceci peut être confirmé par la tendance de la figure 4.34 à une augmentation de l'impédance  $Z_s$ , et donc aussi de  $R_s$ , lorsque la fréquence décroît). Dès lors, une faible tension DC appliquée aux bornes du système (telle que les  $0.5\text{V}$  utilisés dans les mesures précédentes) sera, en pratique, totalement reprise par la double couche.

A la figure 4.36, la résistance  $R_d$  représente, comme en 1D, la correction à

apporter à  $R_b$  pour tenir compte de la couche diffuse neutre ; elle n'a pas pu être isolée expérimentalement et est donc négligée.

### 5.5. Conclusion des mesures électriques

Les mesures électriques globales réalisées sur le système 2D témoignent d'une grande similitude avec les résultats 1D. A l'exception de l'impédance du système vide, qui n'a pas pu être rendue totalement négligeable, les diagrammes de Bode obtenus sont en effet qualitativement fort proches.

On peut dès lors considérer que, pour une approche globale, le fait de travailler avec des géométries de dimensions supérieures ne modifie pas fondamentalement le modèle électrique. Ainsi, compte tenu de ses dimensions géométriques, la double couche peut, du point de vue des mesures globales, être essentiellement considérée comme un profil 1D.

Toutefois, ces mesures électriques sur un système 2D ne permettent pas d'isoler les phénomènes locaux, tels que les variations locales non-linéaires des paramètres électriques ou d'éventuels effets de bord.

## 6. Conclusion

On a présenté dans ce chapitre une méthode graphique permettant d'interpréter visuellement le comportement de la double couche, en termes de paramètres circuit.

Dans une première étape, on a montré qu'avec cette approche on pouvait assimiler les couches diffuses neutre et de Debye à la mise en série d'une capacité  $C_d$  et d'une résistance  $R_d$ .

Dans une seconde étape, on a évalué un modèle circuit expérimental du système, dans des conditions de faible alimentation. Il est apparu que les éléments visibles de la double couche étaient, exclusivement, les éléments de la couche de Stern.

Dans une troisième étape, le système expérimental a été soumis à des conditions d'alimentation plus sévères mais d'intérêt pratique. Des non-linéarités ont été observées dans ce cas entre le courant et la tension dans la double couche. L'étude de ces non-linéarités par les figures de Lissajous a montré que celles-ci étaient dues, au premier ordre, à la couche de Stern et aux phénomènes d'injection. Avec cette approche, il n'a pas été possible de visualiser les paramètres des couches diffuses. En particulier, il n'a pas été possible d'observer les phénomènes de saturation de charges liés aux effets stériques et se traduisant, en théorie, par une chute de la capacité de Debye à mesure que la tension augmente à ses bornes.

L'approche 1D expérimentale a donc permis de mettre en évidence l'allure et l'importance capitale de la couche de Stern et de la résistance d'injection. Cette approche expérimentale est, en ce sens, tout à fait complémentaire avec l'approche théorique.

La présence d'une capacité de Stern faible par rapport à la capacité de Debye a pour conséquence que l'essentiel de la chute de tension de la double couche s'effectue dans la couche de Stern. L'augmentation de la capacité de Stern à tension supérieure pourra toutefois modifier la répartition des chutes de tension, induisant dans la couche de Debye une tension supérieure. La présence d'une résistance d'injection d'autant plus faible que la tension est élevée contribue également à réduire l'impact de la couche de Debye, dans les conditions d'alimentation élevée. Ceci aura des conséquences sur

l'interprétation des résultats obtenus au chapitre 5 en 3D, une brève étude en 2D ayant confirmé que les résultats obtenus en 1D étaient qualitativement proches de ceux mesurables en 2D et pouvaient donc servir de base à une étude aux dimensions supérieures.

### **7. Perspectives**

Afin d'évaluer le comportement des couches diffuses, masqué ici par la couche de Stern, il serait nécessaire de procéder à d'autres mesures expérimentales, à tensions supérieures et/ou concentration de charges plus élevée. Dans ces conditions, les phénomènes stériques pourraient être visualisés.

Il serait également utile de réaliser des systèmes dont la capacité de Stern (et en particulier sa composante associée aux électrodes) serait élevée et connue. De cette manière, il devrait être possible de voir la capacité de la couche de Debye.

Enfin, une étude plus poussée des figures de Lissajous, combinée à des mesures dans d'autres conditions (tensions plus élevées, plage de concentrations de charges plus étendue, étude à différentes fréquences) devrait permettre d'en extraire des informations plus fines, en séparant et isolant plus précisément les différents phénomènes en présence.



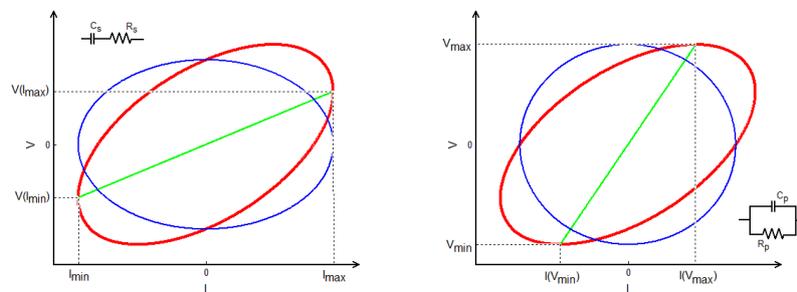


Fig. 4.1 – Figure de Lissajous d’une impédance (rouge) et décomposition selon un modèle  $R_s C_s$  série (gauche) et un modèle  $R_p C_p$  parallèle (droite) ; la droite verte est, pour chaque figure, la relation  $V(I)$  dans la partie résistive ; l’ellipse bleue est, par chaque figure, la relation  $V(I)$  dans la partie capacitive

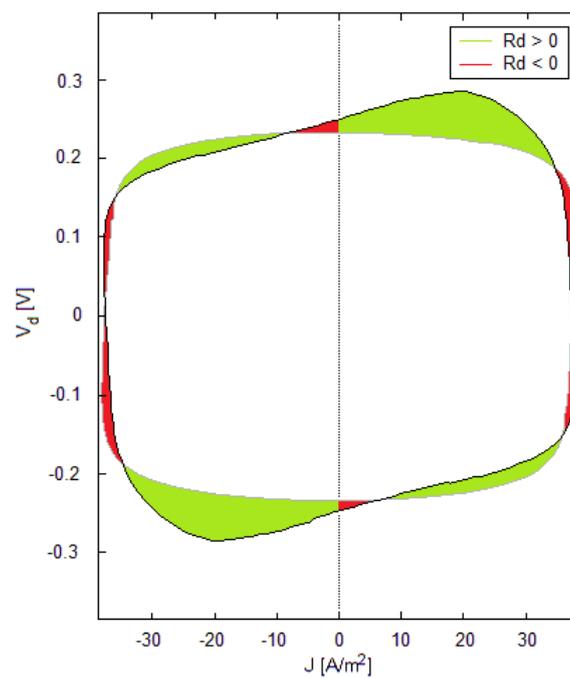


Fig. 4.7 – Visualisation de la résistance  $R_d$  sur les figures de Lissajous

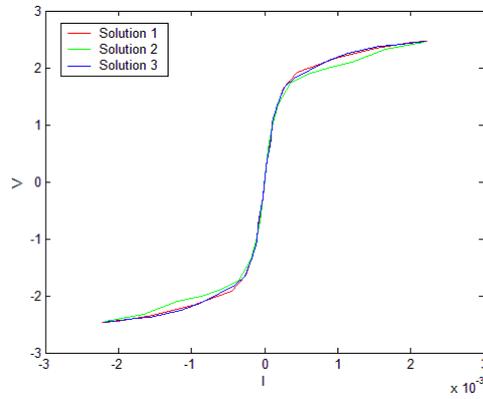


Fig. 4.19 – Evolution de la tension  $V$  aux bornes du système en fonction du courant  $I$  qui le traverse

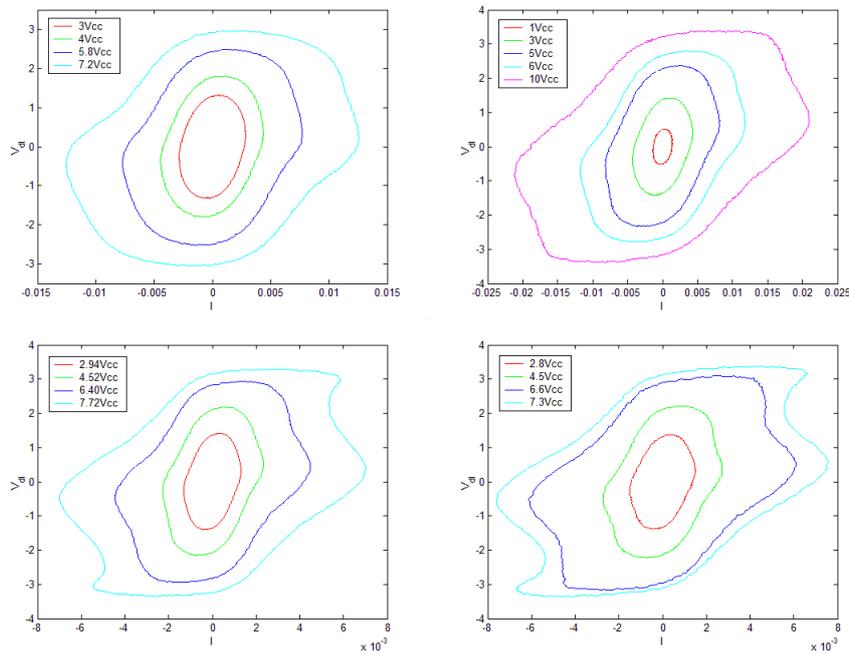


Fig 4.22 – Figures de Lissajous de la double couche pour différentes tensions d'alimentation ; solution 2,  $f=10\text{Hz}$  (haut, gauche); solution 3,  $f=10\text{Hz}$  (haut, droite); solution 2,  $f=3\text{Hz}$  (bas, gauche) ; solution 3,  $f=3\text{Hz}$  (bas, droite)

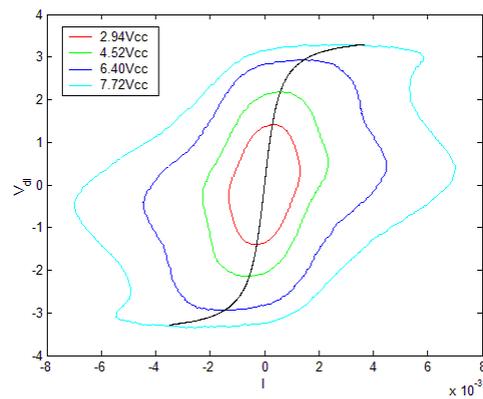


Fig. 4.23 – Figure de Lissajous pour la solution 2 à 3Hz ; représentation du lieu des extrema de tension

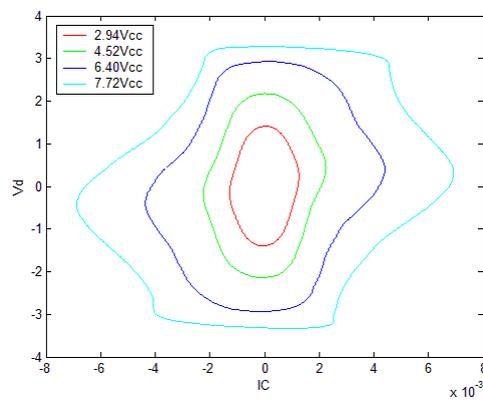


Fig. 4.25 – Figures de Lissajous pour la solution 2 à 3Hz après retrait de  $R_{inj}$

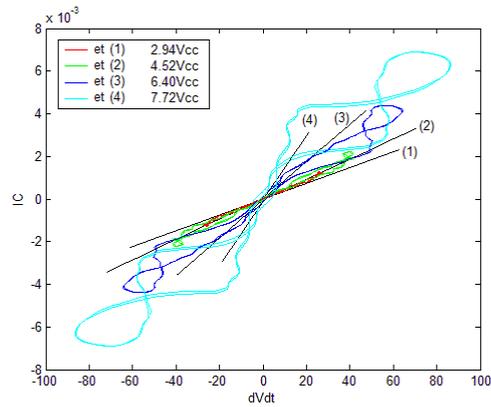


Fig. 4.26 – Figure de Lissajous pour la solution 2 à 3Hz de  $I_C(dV/dt)$  et capacité en  $I_C=0$  (pente des droites noires)

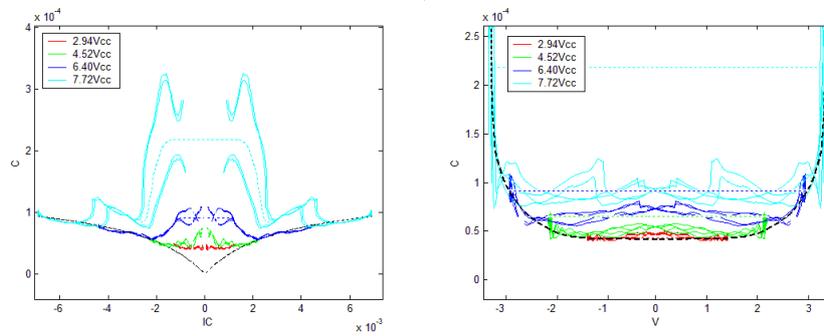


Fig. 4.27 – Evolution de la capacité  $C$  en fonction de  $I_C$  (gauche) et  $V_d$  (droite) pour la solution 2 à 3Hz

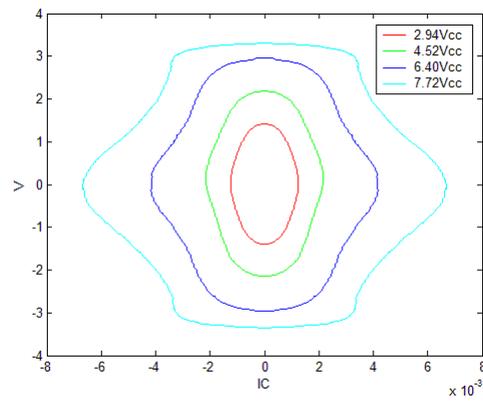


Fig. 4.28 – Figures de Lissajous redressées pour la solution 2 à 3Hz

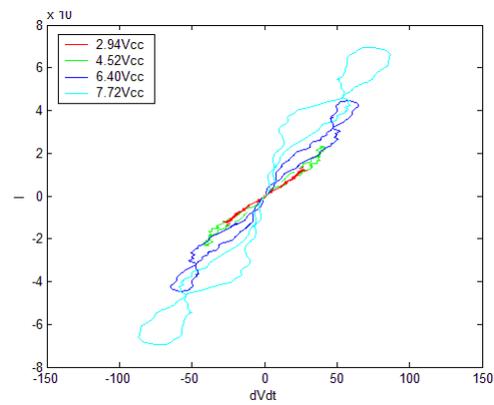


Fig. 4.29 – Relation  $I_C(dV_C/dt)$  pour les différentes conditions d'alimentation

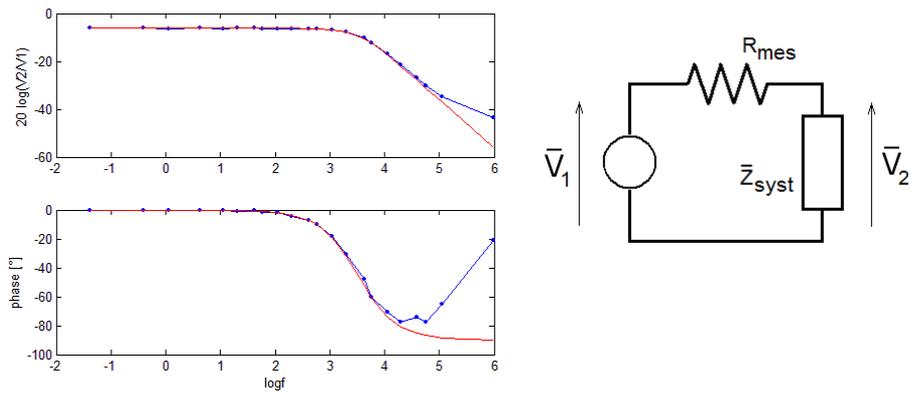


Fig. 4.30 – Diagramme de Bode expérimental (bleu) et calculé (rouge) du système vide (gauche) ; schéma du montage de mesure (droite)

**Bibliographie**

1. **M.Z. Bazant, K. Thornton et A. Ajdari.** Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E.* 2004, Vol. 70.
2. **J. Lyklema.** *Fundamentals of interface and colloid science, vol.2.* New York : Academic, 1995.
3. **L.H. Olesen.** *AC electrokinetic micropumps.* Technical University of Denmark, 2006. Thèse de doctorat.
4. **N.G. Green et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and numerical simulation. *Phys. Rev. E.* 2002, Vol. 66.
5. **S.S. Dukhin, R. Zimmermann et C. Werner.** A concept for the generalization of the standard electrokinetic model. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2004, Vol. 195.
6. **T.I. Borisova et B.V. Ershler.** *Zh. Fiz. Khim.* 1950, Vol. 24.
7. **Z. Kerner et T. Pajkossy.** On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochim. Acta.* 2000, Vol. 46.
8. **T. Pajkossy.** Impedance of rough capacitive electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1994, Vol. 364.
9. **J.A. Levitan et al.** Experimental observation of induced-charge electro-osmosis around a metal wire in a microchannel. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005, Vol. 267
10. [http://www.univ-fcomte.fr/download/ufr\\_st/document/licences/docs\\_physique\\_chimie/12/chimie\\_minerale/eau.doc](http://www.univ-fcomte.fr/download/ufr_st/document/licences/docs_physique_chimie/12/chimie_minerale/eau.doc)
11. [http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique\\_chimique/CHAP9.html](http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique_chimique/CHAP9.html)
12. **J.R. Macdonald.** Impedance spectroscopy: old problems and new developments. *Electrochim. Acta.* 1990, Vol. 35

13. **L.A. Geddes.** Historical evolution of circuit models for the electrode-electrolyte interface. *Ann. Biomed. Eng.* 1997, Vol. 25
14. **R. Parsons.** Electrical double-layer: recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.* 1990, Vol. 90.
15. **B.B. Damaskin et V.A. Safonov.** Analysis of moderne phenomenological approaches toward describing the structure and properties of the electrical double layer dense part on the metal solution interface. *Electrochim. Acta.* 1997, Vol. 42.
16. **G. Valette.** Double layer on silver single-crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which present a slight specific adsorption. *J. Electroanal Chem.* 1981, Vol. 122.
17. **J. O'M. Bockris et al.** *Modern chemistry 2A: fundamentals of electrodicts.* Kindle Edition, 2001.
18. **M.S. Kilic, M.Z. Bazant et A. Ajdari.** Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages: I. Double-layer charging. *Phys. Rev. E.* 2007, Vol. 75.
19. **M. Scott, K.V.I.S Kaler et R. Paul.** Theoretical model of electrode polarization and AC electroosmotic fluid flow in planar electrode arrays. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, Vol. 238.
20. **N.G. Green et al.** Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and numerical simulation. *Phys. Rev. E.* 2002, Vol. 66.
21. **U. Schneider et al.** Dielectric and far-infrared spectroscopy of glycerol. *J. Non-Cryst. Solids.* 1998, Vol. 235-237.

## **Chapitre 5**

### **Extension à des systèmes 3D : application au mélange**

*On présente dans ce chapitre une première approche expérimentale 3D, pour des systèmes de mélange. On discute les observations à la lumière des résultats développés aux chapitres précédents. Une combinaison de tensions AC et DC de faible amplitude est faite, dont on évalue expérimentalement l'impact sur le comportement global des systèmes.*

## **1. Introduction**

On s'est intéressé, dans les chapitres précédents, à une configuration 1D, géométriquement symétrique par définition, et une configuration 2D symétrique (deux électrodes coplanaires parallèles de grande longueur par rapport aux autres dimensions du système, avec un canal centré sur les électrodes) et une alimentation électrique symétrique (tension alternative de moyenne nulle).

Dans ce chapitre, on considère des géométries 3D (les électrodes présentant un profil non constant selon la section choisie dans le canal) et des alimentations électriques non symétriques. Ceci permet de visualiser, qualitativement, un certain nombre de phénomènes déjà soupçonnés dans les chapitres précédents, avec une autre approche. Ceci donne également lieu à des applications techniquement exploitables.

On a montré lors de l'approche 2D que, pour de faibles tensions d'alimentation à basse fréquence, toute la chute de tension était reprise dans la double couche. On évalue ici la possible présence d'un champ électrique DC dans la région neutre, et ses conséquences, lorsqu'une faible tension DC est ajoutée à la tension d'alimentation AC.

Cette approche a donné lieu à une communication à microTAS2007, et un second article est en préparation.

## **2. Etude d'une combinaison de phénomènes AC+DC**

L'ajout d'asymétries dans les systèmes microfluidiques est une option souvent retenue, soit dans le but d'accélérer les processus par le

développement de forces globales plus importantes, propices par exemple au pompage [1,2], soit dans le but de générer des lignes de courant aux profils non constants, plus favorables au mélange ; dans ce dernier cas, l'asymétrie géométrique peut être associée, par exemple, à un gradient de pression [3] ou à un gradient thermique [4]. Les asymétries géométriques peuvent également être utilisées pour optimiser les applications de manipulation de particules, notamment par diélectrophorèse, ou les applications d'électroporation, par concentration des lignes de champ électrique [5].

On s'intéresse ici, dans une optique de mélange, à l'application d'un gradient électrique à des géométries non symétriques d'électrodes. Plusieurs auteurs ont montré que l'utilisation d'électrodes présentant des asymétries était favorable à un contrôle supplémentaire de la taille relative des rouleaux induits, permettant par exemple de faire du positionnement de particules [6]. Il a également été montré que, selon les conditions d'alimentation des électrodes, notamment fréquentielles, le sens de rotation des rouleaux pouvait être modifié [7,8]. Les justifications de ces phénomènes ne font toutefois pas l'unanimité, les uns invoquant des phénomènes d'injection AC [6,7], les autres trouvant dans les effets stériques la source probable de ce changement de sens [8]. L'étude que nous proposons ci-dessous ne permet pas de confirmer l'une ou l'autre de ces propositions, ces phénomènes de changement de sens n'étant pas observés avec nos géométries. Toutefois, nous montrerons que la présence locale de phénomènes stériques est plausible, comme l'a également suggéré le chapitre 3.

Outre les asymétries géométriques, on s'intéresse également à l'asymétrie électrique. Certains auteurs ont étudié l'impact d'une tension d'offset DC

ajoutée à une tension alternative, essentiellement dans l'optique d'un placement de particules sous l'effet combiné de l'ACEO et de l'électrophorèse [9,10]. Les rapports des tensions DC et AC sur lesquels se basent leurs études sont proches de l'unité, ce qui avec le choix des amplitudes conduit à des phénomènes DC importants (quelques Volts).

Nous nous intéressons ci-dessous à des rapports fort différents entre les tensions DC et AC, avec une tension DC ne représentant que quelques pourcents de l'amplitude de la tension AC. On montre que, pour ces rapports, il est possible de combiner des phénomènes d'ACEO et d'électrophorèse, non pas pour concentrer des particules, mais pour les mettre en mouvement selon des lignes de courant de grande amplitude.

On présente dans la section suivante une communication présentée à microTAS2007 :

L. De Vroey, D. Grenier, M.-C. Jullien. "Using asymmetric voltage sources in electro-hydrodynamic micromixers", *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences ( $\mu$ TAS'2007), Paris (France), October 2007, 3 pages*

Dans cet article, on présente les effets marqués d'une faible tension d'offset combinée à une tension alternative d'amplitude supérieure sur une solution contenant des micro-billes électriquement chargées. Comme développé au chapitre 2, l'application d'une tension alternative sur un système 2D ou 3D induit des rouleaux de fluide symétriques, localisés au bord des électrodes. L'application d'une petite tension DC (inférieure à 5% de l'amplitude de la tension AC) a pour effet de briser cette symétrie et de générer des rouleaux plus grands, dont le nombre et la taille est fonction des conditions d'alimentation. Ce phénomène, lié à la charge électrique des billes dans la

solution, peut être utilisé dans des applications de mélange, par exemple pour accélérer les réactions entre des marqueurs et des protéines.

Wu, dans [9], a montré que l'ajout d'une tension DC de 3V à une tension AC de même amplitude conduisait, dans un système d'électrodes parallèles coplanaires, à des mouvements non symétriques de particules chargées, du fait de l'injection DC. Nous avons montré que ces phénomènes sont également observables pour des tensions DC beaucoup plus faibles, et on l'explique par le caractère non constant, avec la tension, des paramètres électriques. On a en effet montré, au chapitre précédent, que l'on pouvait mettre en évidence une résistance d'injection ainsi qu'une capacité non constante dans la double couche. L'ajout d'une faible composante continue rend ces profils non symétriques et se traduit par la présence d'une composante moyenne non nulle de tension dans la région neutre, bien que la composante DC d'alimentation soit faible. Cette faible amplitude DC permet d'éviter les phénomènes d'électrolyse qui peuvent être rencontrés aux tensions continues supérieures.

### 3. Article microTAS2007

## USING ASYMMETRIC VOLTAGE SOURCES IN ELECTRO-HYDRODYNAMIC MICROMIXERS

Laurent De Vroey<sup>1</sup>, Damien Grenier<sup>2</sup> and Marie-Caroline Jullien<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Catholique de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, BELGIUM

<sup>2</sup>SATIE, CNRS, ENS Cachan Antenne de Bretagne, F-35170 Bruz, FRANCE

#### ABSTRACT

We report an electro-hydrodynamic micromixer, which takes advantage of a non-symmetric power supply. By mean of a transversal non-symmetric electrode pattern, and using an electrical offset, charged beads explore the full width of the channel. This mixer can be used both in stop-flow configuration as well as flowing conditions. The experimental set-up is presented, and a theoretical approach is proposed.

**Keywords:** mixing, non-symmetric power supply, micro-beads

#### 1. INTRODUCTION

In microfluidic, flows are laminar due to low Reynolds numbers ( $<1$ ). The motion in directions transversal to the main flow, e.g. for mixing applications, is mainly obtained by natural diffusion, which may require long times or long channel lengths. Several micromixers have been proposed to handle with this problematic. The most efficient ones generate chaotic like flows by either modifying the channel geometry [1] or by external perturbation of the flow [2].

Compared to passive or mechanically-driven micromixers, those based on an electro-hydrodynamic actuation are generally easier to produce. However, it can be necessary to use a sequence for the power supply [3] or to use surface treatment [4]. The micro-mixer presented in this paper is based on some principles developed in [5] and takes advantage of electrically-charged micro-beads present in the bulk solution. The use of asymmetric voltage sources enables simple systems and power supply.

#### 2. EXPERIMENTAL

The system is composed of a 2-inlet channel bonded on a serrated electrode pattern (figure 1, left). The channel is manufactured with PDMS molding and the electrodes by chemical etching of a metallized glass wafer (200nm gold on 10nm nickel/chrome).

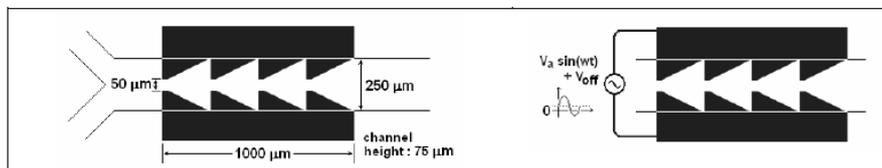


Figure 1. Schematic view of the channel and serrated electrodes (left) ; non-symmetric supply of the electrodes (right)

The solution is a mixture of 50% glycerol and 50 % water, with 30mg/l NaCl and slightly negatively charged fluorescent beads of 500nm. Conductivity is  $57\mu\text{S}/\text{cm}$  and viscosity 6cP. AC voltage ( $\omega/2\pi=100\text{Hz}$ , amplitude  $V_a=8\text{V}$ ) is used together with a small offset voltage ( $V_{off}=100$  to  $200\text{mV}$ ), leading to an asymmetric power supply (figure 1, right).

Using symmetric voltage sources results in small rolls near the edges of the electrodes, as described in the literature [7]. With an asymmetric voltage source, non-symmetric streams are observed, forming larger rolls occupying the entire width of the channel (figure 2, left). The sense of rotation of the rolls changes with the sign of  $V_{off}$ . The advantage of a serrated electrode pattern lies both in an additional velocity component along the channel axis, as well as the possibility for each bead to explore all width, compared to parallel electrodes (figure 2, right) in which beads explore only channel cross-section.

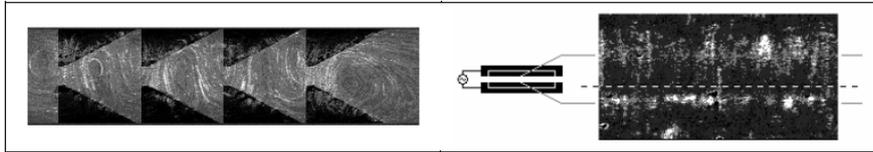


Figure 2. View of the rolls induced by a non-symmetric power supply, in stop-flow condition for serrated (left) and parallel (right) electrodes

On figure 3 the results obtained with an externally-induced flow and asymmetric power supply are shown. Solutions with and without beads are introduced in the channel through separate inlets, giving a global maximum speed of  $25\mu\text{m}/\text{s}$ . Mixing appears quite fast, as the streamlines extend to the upper part of the channel in about  $500\mu\text{m}$ . This picture shows the wide potential applications for functionalized beads that have to be mixed with an analyte.

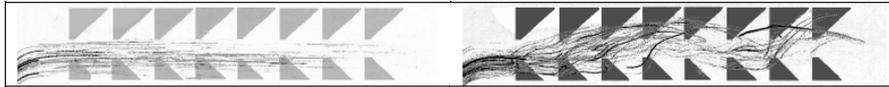


Figure 3 : View of the streamlines without (left) and with (right) asymmetric voltage supply ; convection is clearly visible when the electrodes are supplied

### 3. THEORY

The DC component in the power supply is responsible for an additional force on electrically charged beads, with a constant value in time. This leads to an additional movement, mainly in the direction of the DC electric field.

In a first linear approach, velocity at the electrodes is described by the Helmholtz-Smoluchowski formula :

$$\vec{v} = 0.5 \frac{\epsilon}{\eta} \text{real} \left\{ V_{dl,AC} \text{conj} \left( \vec{E}_{AC} \right) \right\} \quad (1)$$

where  $\vec{v}$  is the velocity of the fluid,  $\epsilon$  is the permittivity of the solution,  $\eta$  its dynamic viscosity,  $V_{dl,AC}$  the AC potential drop in the double layer and  $\vec{E}_{AC}$  the electric field tangential to the electrode just outside the double layer.

Each bead is subjected to an electrical force, equal to  $q_{e,bead} \vec{E}_{DC}$ , where  $q_{e,bead}$  is the electric charge of one bead ( $10^{-14} .. 10^{-13}$  meq), and to friction.

Considering the shape of the electrodes and the electrical model of the double layer (see e.g. [6]), it can be shown that  $V_{dl,AC}$ ,  $\vec{E}_{AC}$  and  $\vec{E}_{DC}$  are more important in the areas where the electrodes are closer one to another. The global velocity is thus essentially function of what happens in those areas (figure 4).

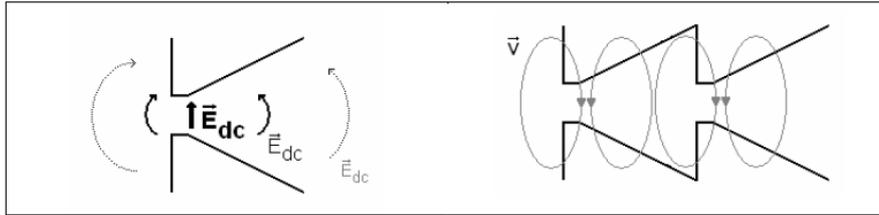


Figure 4. Theoretical principles of the movement with non-symmetric voltage supply : DC electric field (left) and global velocity streamlines (right)

#### 4. CONCLUSIONS AND INSIGHTS

The system described here allows for easy fluid motion, with simple geometries and power supply. A more detailed theoretical study is on the run, taking into account non-linearities (e.g. variable  $\epsilon$  and  $\eta$ ) and saturation, which are significant in practice.

The experimental results are promising for integrated applications, due to simplicity. Perspectives are in mixing applications, mostly in applications where covalent coupling is suited (e.g. with proteins), for detection purpose for example. For larger beads concentration we expect (insight) that due to viscosity, this movement can be transferred to the whole solution, leading to a global mixer (liquid + beads).

#### REFERENCES

- [1] H.P. Chou, M.A. Unger, S.R. Quake, *A Microfabricated Rotary Pump*, Biomedical Microdevices 3:4, 323 (2001).
- [2] A. Dodge, A. Hountondji, M.C. Jullien, P. Tabelling, *Spatiotemporal resonances in a microfluidic system*, Phys. Rev. E 72, 056312 (2005).
- [3] J. Ottino, *The kinematics of mixing : stretching, chaos, and transport*, Cambridge University Press (1989).
- [4] D. Erickson, L. Dongqing, *Influence of surface heterogeneity on electrokinetically driven microfluidic mixing*, Langmuir 18-5, 1883 (2002).
- [5] V. Studer, A. Pépin, Y. Chen, A. Ajdari, *Fabrication of microfluidic devices for AC electrokinetic fluid pumping*, Microelectronic Engineering, 61-62, 915 (2002).
- [6] N. Green, A. Ramos, A. Gonzalez, H. Morgan, A. Castellanos, *Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. I. Experimental measurements*, Phys. Rev. E 61, 4011 (2000)

#### **4. Conclusion**

Les observations décrites ci-dessus témoignent du caractère non-constant des paramètres électriques, comme l'annonçaient les chapitres précédents. Les modèles et observations faites aux chapitres 3 et 4 illustrent en particulier une diminution de la résistance parallèle aux capacités de double couche, lorsque les tensions augmentent ( $R_{inj}$ ) et lorsque les fréquences augmentent ( $R_s$ ), ainsi qu'une augmentation de la capacité  $C_s$ . Ceci est consistant avec les observations faites ici en 3D.

En DC, on a montré que les phénomènes d'injection étaient négligeables à basse amplitude (comme celle de la tension DC utilisée dans les deux articles, soit quelques centaines de mV), ce qui se traduit par un champ électrique DC également négligeable dans la région neutre. Par contre, l'ajout d'une composante AC a pour effet supposé de diminuer la résistance vue par la composante DC, ce qui se traduit par une augmentation du champ électrique DC dans la région neutre. Ce pourrait être une explication du caractère non symétrique du mouvement observé des billes dans le système 3D. Des expérimentations complémentaires seraient également, là aussi, nécessaires pour valider ou non cette hypothèse.

A noter que des observations expérimentales (non reportées ici) ont été menées sur des solutions sans billes, une partie de la solution étant transparente et l'autre colorée (les deux solutions présentant une conductivité semblable et semblable à celle de la solution avec billes. En l'absence des billes, aucun mouvement non symétrique des solutions n'a pu être observé, ce qui tend à confirmer l'importance de la présence des billes et donc des phénomènes DC dans cette application.

Les lignes de courant obtenues en 3D dans le cas d'une alimentation AC+DC et d'une solution sans débit (figure 5.1) sont par ailleurs peut-être témoin d'effets de saturation des charges.

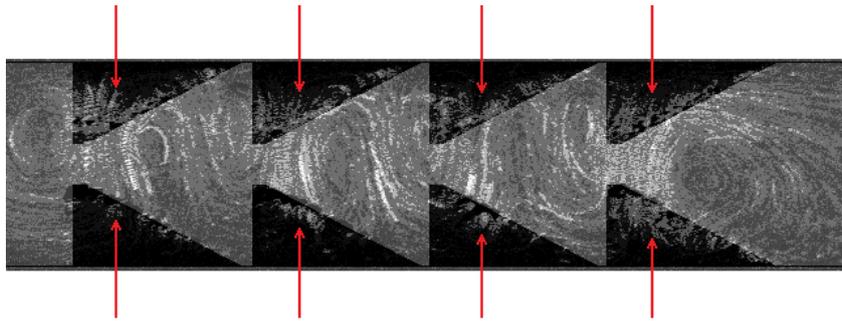


Fig. 5.1 – Mise en évidence des régions d'entraînement privilégié du mouvement (lignes de courant expérimentales)

On constate que les forces les plus élevées sont localisées à l'endroit des flèches rouges sur la figure. Compte tenu de la forme des rouleaux, ce sont en effet ces lieux qui correspondent aux vitesses les plus élevées. Si les paramètres électriques étaient constants dans l'espace, le champ électrique le plus important devrait être localisé à l'endroit des pointes, ce qui n'est pas le cas. Une explication possible pour ce déplacement du lieu de vitesse maximale est la saturation des charges. Aux endroits où les électrodes sont les plus rapprochées, les charges saturent davantage, ce qui se traduit par une chute de la capacité d'autant plus importante que la saturation est élevée ; cette chute est associée à une vitesse réduite. Aux endroits où les électrodes sont les plus éloignées, le champ est plus faible, de même que la concentration de charges, et la vitesse est également réduite. La vitesse maximale apparaît donc en un point intermédiaire entre la région la plus saturée en charges et la région à concentration de charge la plus réduite. Pour

---

vérifier la validité de cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer des mesures pour des tensions d'alimentation de différentes amplitudes. Dans ce cas, le déplacement éventuel des lieux de vitesse maximale le long des électrodes pourrait témoigner d'une variation de l'étendue de la zone saturée en charges en fonction des conditions d'alimentation.

**Bibliographie**

1. **J.P. Urbanski et al.** Fast AC electro-osmotic pumps with non-planar electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 89.
2. **L.H. Olesen, H. Bruus et A. Ajdari.** AC electrokinetic micropumps: the effect of geometrical confinement, Faradaic current injection, and nonlinear surface capacitance. *Phys. Rev. E.* 2006, Vol. 73.
3. **A.D. Stroock et al.** Chaotic mixer for microchannels. *Science.* 2002, Vol. 25.
4. **N. Sasaki et al.** Rapid mixing by AC electrothermal flow.  *$\mu$ TAS'2007.*
5. **H. Lu et al.** A microfluidic electroporation device for cell lysis. *Lab On a Chip.* 2004, DOI: 10.1039/b406205a.
6. **J. Wu et al.** Long-range AC electroosmotic trapping and detection of bioparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, Vol. 44.
7. **D. Lastochkin et al.** Electrokinetic micropump and micromixer design based on AC faradaic polarization. *J. Appl. Phys.* 2004, Vol. 96.
8. **M.Z. Bazant et al.** Nonlinear electrokinetics at large applied voltages. *arXiv:cond-mat/0703035v2*
9. **J. Wu.** Biased AC electro-osmosis for in-chip bioparticle processing. *IEEE Trans. Nano.* 2006, Vol. 5.
10. **P.K. Wong et al.** Electrokinetic bioprocessor for concentrating cells and molecules. *Anal. Chem.* 2004, Vol. 76.

## Chapitre 6

### Conclusions et perspectives

Ce travail constituait pour les deux équipes de recherches impliquées (le laboratoire SATIE en France et le département d'électricité de l'UCL en Belgique), une première approche de modélisation systématique des phénomènes électromécaniques dans des systèmes microfluidiques. L'objectif était d'affiner les modèles utilisés auparavant pour simuler des applications de diélectrophorèse, d'électroporation ou de mélange (pour lesquelles les solutions aqueuses étaient jusqu'alors assimilées à des milieux homogènes à conductivité constante) et obtenir ainsi des résultats qualitativement et quantitativement plus proches de ceux observés expérimentalement.

Face à l'abondance de la littérature dans le domaine et à la difficulté de savoir parmi les phénomènes physiques susceptibles de se produire lesquels pouvaient être négligés ou non, une attention particulière a été portée à la démarche, qui s'est voulue séquentielle et partagée entre les aspects théoriques, les modèles et l'expérimentation.

Les travaux de cette thèse ayant porté sur des aspects très divers (comparaison de méthodes de calcul, comparaison de modèles entre eux et avec la réalité expérimentale, proposition d'applications,...), de nombreuses pistes ont également pu être définies pour des travaux ultérieurs.

On présente dans ce chapitre les principaux résultats obtenus au cours de ce

travail, ainsi que quelques perspectives qui s'en dégagent. Ceux-ci sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Modèle électromécanique (HS) vs expérimental en 2D	$C_{\text{diff}} = \frac{\varepsilon}{\lambda_d}$ constante	Insuffisant
	$C_{\text{diff}} = \frac{\varepsilon}{\lambda_d} \cosh\left(\frac{\Phi_d}{2}\right)$	Meilleur (mais...)
	$C_{\text{diff}}$ «cosh» + effets stériques	Encore meilleur (mais...)
Modèle électrique (PNP) vs expérimental en 1D	«basse» tension (0.5V) → interprétation avec diagrammes de Bode	$C_{\text{stern}}$ domine
	«haute» tension (3V) → interprétation avec figures de Lissajous	$C_{\text{stern}}$ domine mais - $C_{\text{stern}}$ augmente avec V - $R_{\text{inj}}$ diminue avec V

Application à un mélangeur

Lois de variation encore empiriques

Tableau 6.1 – Résumé des principales démarches et résultats

### **1. Modélisation électromécanique des phénomènes électro-hydrodynamiques.**

On s'est concentré, dans cette étude, sur des applications électro-hydrodynamiques, où des couches minces de charges (couche de Stern et couches diffuses) se développent à hauteur des électrodes.

On a évalué en 2D, de manière expérimentale, les possibilités et limites du modèle simple de Helmholtz-Smoluchovski sur un cas particulier. On a discuté la validité des hypothèses conduisant au modèle, puis évalué les conséquences de la relaxation de certaines d'entre elles : considération d'une capacité de Debye variable suivant le profil défini dans l'étude électrique, considération des phénomènes de saturation des charges.

On a ainsi pu dégager des tendances, dont la validité n'est toutefois pas totalement confirmée. Il apparaît ainsi que la prise en compte des phénomènes de saturation conduit à des profils théoriques de vitesse plus proches des profils expérimentaux que ceux obtenus avec capacité constante ou variable mais sans saturation.

Toutefois, cette approche électromécanique n'a pas permis d'isoler les paramètres électriques, et une étude 1D s'est donc avérée intéressante dans ce but.

### **2. Caractérisation électrique des systèmes microfluidiques**

Une étude graduelle a permis de mettre en évidence le caractère peu visible des deux couches diffuses par des mesures électriques, ainsi que l'importance de phénomènes d'injection, d'abord sur des systèmes 1D, puis sur des systèmes 2D.

Les caractéristiques électriques de la double couche soumise à des conditions d'alimentation plus sévères ont été étudiées en 1D, par une approche globale (mesures externes) originale basée sur le tracé de figures de Lissajous. Cette approche a permis de confirmer l'importance de la capacité de Stern et de la résistance d'injection, et de mettre en évidence leurs non-linéarités. Par contre, elle n'a pas permis d'isoler les caractéristiques propres à la couche de Debye, en particulier les phénomènes de saturation liés aux effets stériques.

Les mesures faites sur des systèmes 2D avec des électrodes en or (plutôt qu'en ITO) laissent cependant supposer, dans ce cas, une diminution de la capacité de Stern. La réalisation de systèmes 1D avec électrodes en or pourrait permettre de confirmer cette hypothèse et permettre ainsi de mieux caractériser la couche de Debye. Ceci nécessite toutefois qu'il soit possible de s'assurer du bon remplissage de la cuve (les électrodes en ITO transparentes permettaient un contrôle visuel direct). Un contrôle indirect par des mesures à haute fréquence de la résistance du milieu pourrait par exemple être envisagé.

Une étude plus détaillée des figures de Lissajous, basée sur un spectre plus large de mesures, pourrait également permettre de mieux séparer les paramètres électriques observés de cette manière.

Une évaluation mécanique indirecte sur des systèmes simples pourrait aussi permettre de mieux évaluer expérimentalement les caractéristiques des couches diffuses. On peut pour ce faire utiliser des systèmes 2D, mais on pourrait également avoir recours à des systèmes 1D modifiés, mis sous tension comme au chapitre 4 mais avec ajout d'un champ électrique latéral AC de même fréquence et possibilité d'écoulement du fluide.

L'évaluation du débit en fonction des différentes conditions d'alimentation électrique pourrait alors permettre d'accéder à une description plus fine des paramètres électriques des couches diffuses. Toutefois, des inconnues mécaniques persistent dans ce problème, telles qu'une description précise des phénomènes de friction. On pourrait ainsi et par exemple obtenir le profil de la capacité de Debye en fonction de la tension à ses bornes, ainsi qu'une évaluation des phénomènes de saturation.

### **3. Etude de systèmes plus complexes**

L'étude des liens entre phénomènes électriques et mécaniques s'est faite au travers de réalisations expérimentales en 2D et 3D, dans lesquelles une tension alternative d'amplitude élevée est complétée par une composante DC de faible amplitude. Il est apparu que le comportement mécanique global du système n'était pas la simple somme des effets mécaniques attendus dans le cas d'une alimentation purement AC et d'une autre purement DC. Ceci a permis d'illustrer la grande influence des paramètres électriques non constants du système sur son comportement mécanique global.

L'amélioration de la qualité des mesures électromécaniques est certainement un élément essentiel à une meilleure évaluation des phénomènes en présence. L'utilisation des techniques de PIV, ou la réalisation de systèmes dont la section est directement accessible visuellement, peut contribuer à améliorer les mesures mécaniques.

Ici aussi, l'utilisation de conditions de mesure dans un plus large spectre devrait permettre de mieux séparer les différents éléments responsables des écarts observés entre les modèles et la réalité expérimentale, afin de mieux pondérer l'influence de chaque élément et proposer des modèles plus

pertinents.

Une étude électrique des phénomènes observés lorsqu'une tension DC de faible amplitude est ajoutée à une tension AC d'amplitude élevée, par exemple au moyen des figures de Lissajous, pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes induisant le mouvement dans ces cas de figure.

#### **4. Applications pratiques**

L'étude expérimentale des systèmes 3D a montré l'intérêt d'une combinaison de tensions AC d'amplitude élevée et de tensions DC de faible amplitude pour la génération de mouvements de grande amplitude dans des micro-systèmes. On a proposé d'exploiter ces phénomènes dans des applications de mélange.

La structure en dents de scie présentée au chapitre 5 pourrait faire l'objet d'une optimisation topologique. Le nombre de dents par unité de longueur, leur éloignement et les angles qu'elles définissent sont en effet susceptibles de modifier le profil des écoulements obtenus. La structure en dents de scie elle-même est également discutable.

Le principe de combinaison de tensions AC d'amplitude élevée et de tensions DC de faible amplitude, a été utilisé sur une autre topologie, avec un jeu de 4 électrodes alimentées selon une séquence particulière (figure 6.1). Elle a permis la réalisation d'un mélangeur en cuve dans lequel le point col (point d'inversion des vitesses d'écoulement) peut être déplacé. Cela pourrait permettre d'obtenir l'obtention des conditions d'un mélange chaotique. Une étude plus poussée des possibilités de cette approche serait certainement intéressante.

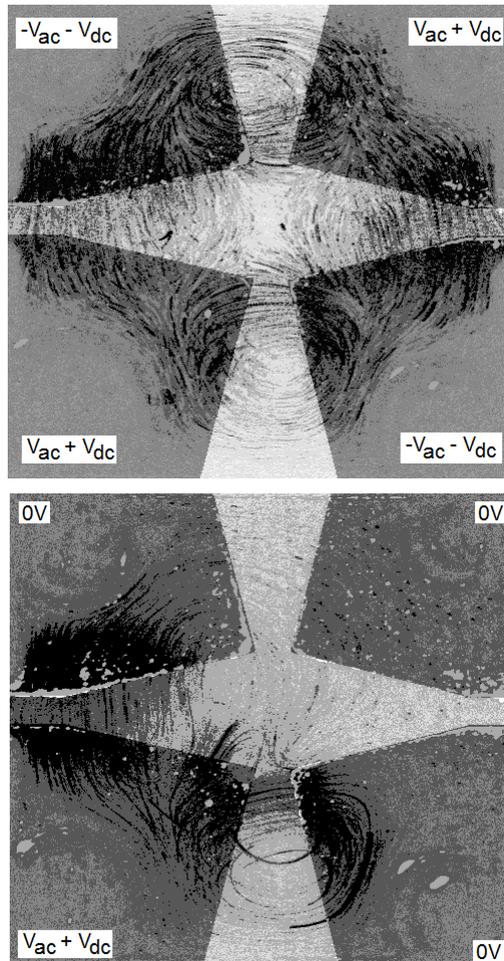


Fig. 6.1 – Lignes de courant expérimentales pour différentes conditions d'alimentation ; une séquence d'alimentation bien choisie pourrait permettre l'obtention des conditions d'un mélange chaotique



## **Annexe 1**

# **Modélisation électrostatique de phénomènes membranaires**

*Ce chapitre présente des travaux théoriques que nous avons menés sur la modélisation de cellules biologiques. Il s'agit d'une première application où des couches minces doivent être traitées.*

*Partant d'un modèle simple de la cellule, sphérique entourée d'une fine membrane, on a proposé et étudié une homogénéisation des propriétés électriques de la cellule, afin de supprimer la membrane du problème numérique.*

*Dans un premier temps, on présente les équations et hypothèses considérées. On décrit ensuite une approche analytique du problème résultant (problème de Laplace en coordonnées sphériques multi-couches). L'approche analytique n'étant pas suffisante en général, on introduit les méthodes numériques qui seront utilisées dans la suite de ce travail.*

*Les méthodes numériques donnant lieu à des calculs coûteux du fait des couches minces, une méthode hybride est présentée, qui tire profit des avantages des méthodes analytiques et numériques pour évaluer le potentiel autour de la cellule.*

*On clôture cette annexe par la présentation de deux communications soumises lors de deux colloques internationaux.*

## **1. Introduction**

La manipulation sans contacts d'éléments biologiques, tels que des cellules vivantes, présente d'importants avantages pratiques pour de nombreux domaines d'application biologiques et biochimiques. Différentes méthodes existent pour ce faire, comme la pince optique [1].

Une autre manière largement répandue de réaliser cette manipulation à distance est l'application de champs électriques sur des cellules, combinée ou non à un mouvement de la solution dans laquelle elles gravitent [2,3].

Dans cette annexe, on étudie, sous l'angle de la simulation, la manière dont se développe le champ électrique au voisinage d'une cellule biologique, sous l'effet de tensions électriques appliquées à des électrodes dans certaines configurations géométriques simples.

On ne considère ici ni les mouvements cellulaires ni les mouvements du fluide, nous limitant à une approche *statique*. Cette approche pourrait correspondre par exemple à un problème d'électroporation de cellules biologiques en cuves individuelles.

L'électroporation consiste en l'application de champs électriques adéquats, dans le but de rendre la membrane cellulaire temporairement poreuse, pour permettre par exemple la transfection de gènes ou de marqueurs. L'élément déterminant est la tension transmembranaire, dont la valeur doit excéder un certain seuil (de l'ordre de 250 à 1000 mV) durant une certaine durée (de l'ordre de la milliseconde) afin de rendre la membrane poreuse. Cette tension et cette durée sont fonction du type de cellules.

Si la tension transmembranaire n'excède pas une valeur limite, l'opération est réversible. Ceci permet des applications variées telles que l'advection de gènes ou de marqueurs dans des cellules *in vitro*, qui seront ensuite réimplantées à des fins de suivi ou de traitement médical [4]. Il est également possible, de la même manière, de fusionner deux cellules ; on parle alors d'*électrofusion* [5].

Si la tension transmembranaire est excessive, la membrane ne peut se reconstituer après avoir été percée et les cellules meurent.

L'électroporation peut être pratiquée sur un grand nombre de cellules contenues dans une cuvette de dimensions élevées (plusieurs centaines de  $\mu\text{l}$ , sous une tension de quelques centaines de V). Des dispositifs pour ce faire sont disponibles dans le commerce (figure A1.1).



Fig.A1.1 – Cuvette d'électroporation de la société UltiDent [6]

Il est toutefois utile de réduire les dimensions du système, ainsi que le nombre de cellules visées, puisqu'on peut ainsi, d'une part, réduire les

tensions électriques nécessaires pour obtenir des champs électriques équivalents, et d'autre part réduire le nombre de cellules nécessaires en solution (figure A1.2), ce qui permet de mieux cibler celles qui subiront l'électroporation [3,7,8].

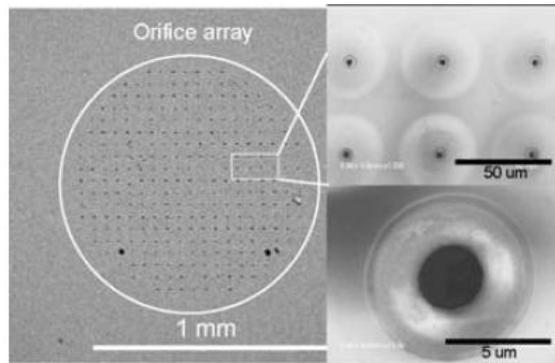


Fig. A1.2 – Structure d'électroporation micrométrique [9]

En contrôlant avec précision la forme des lignes de champ, il est en outre possible de faire en sorte que la tension transmembranaire autour de la cellule atteigne la valeur seuil permettant l'électroporation sans pour autant dépasser la valeur critique conduisant à la destruction de la cellule. Il est dès lors possible d'envisager un taux de réussite de l'électroporation bien supérieur aux 50 à 70% des systèmes d'électroporation en cuve. La forme des lignes de champs ne dépend toutefois pas seulement de la forme de la cuve individuelle et de la forme des électrodes mais peut aussi être influencée par les cellules elles-mêmes, en réaction au champ qu'on leur impose.

## 2. Modélisation de cellules biologiques

Le modèle le plus couramment utilisé pour représenter une cellule biologique est celui d'une sphère essentiellement conductrice entourée d'une couche aux propriétés électriques fort différentes, essentiellement isolante (figure A1.3). La cellule possède également des propriétés diélectriques, qui peuvent aussi être prises en compte [10]. Comme mentionné ci-dessus, les propriétés des éléments vivants peuvent varier fortement entre espèces, mais aussi au sein d'une même espèce. C'est en particulier le cas des propriétés électriques, qui peuvent varier, selon les cas, dans des rapports allant jusqu'à 50% [11,12], voire davantage [13].

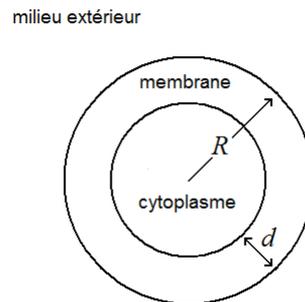


Figure A1.3 – Modèle sphérique à une couche de la cellule (la figure n'est pas à échelle)

Les valeurs courantes des principales dimensions géométriques pour ce modèle de la cellule sont reprises dans le tableau suivant. Celui-ci rend compte de rapports fort élevés entre les dimensions de la cellule et l'épaisseur de la membrane (tableau A1.5).

<i>Rayon R de la cellule :</i>	10 $\mu\text{m}$	[1 $\mu\text{m}$ ; 100 $\mu\text{m}$ ]
<i>Epaisseur d de la membrane :</i>	5 nm	[ - ; - ]

Tableau A1.5 – Valeurs courantes et intervalle de valeurs des paramètres des cellules biologiques [13]

Dans un certain nombre d'applications d'intérêt, et en particulier dans les applications d'électroporation, on cherche à rendre poreuse la membrane de la cellule, afin d'y faire entrer différents types d'éléments. Cette application sera détaillée dans le deuxième chapitre. Le processus dépend principalement de la tension transmembranaire et il est donc nécessaire de la modéliser de façon correcte. Compte tenu des grandes différences entre les dimensions de la cellule et l'épaisseur de la membrane, il s'agit d'un problème multi-échelles.

### **3. Equations**

En l'absence de mouvement, tant des cellules que des fluides dans lesquels elle baignent, les champs électromagnétiques présents dans un système sont régis par la forme suivante des équations de Maxwell :

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A1.1})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (\text{A1.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e \quad (\text{A1.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A1.4})$$

où  $E$ ,  $D$ ,  $H$  et  $B$  sont respectivement le champ électrique, le déplacement électrique, le champ magnétique et l'induction magnétique et  $J$  est la densité de courant de conduction induit par le champ électrique.

Les différentes grandeurs sont encore reliées par les équations de constitution suivantes :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{A1.5})$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{A1.6})$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{A1.7})$$

où  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $\mu$  sont respectivement la permittivité, la conductivité et la perméabilité. Au sens strict, ces trois grandeurs sont des tenseurs, dont les valeurs sont fonction de la position.

Dans les applications biologiques concernées par la présente étude, plusieurs hypothèses simplificatrices sont émises et vérifiées :

- les différents sous-domaines sont supposés isotropes, ce qui se traduit par des grandeurs  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $\mu$  scalaires ; cette hypothèse, discutable pour les parties biologiques du problème (et plus particulièrement pour la double couche de la cellule) est néanmoins couramment admise dans le cas de cellules sphériques [14] ;
- sous l'effet des champs électriques variables appliqués, des champs magnétiques se développent, également variables ; pour des raisons physiques (la perméabilité des éléments biologiques

et de la solution sont proches de celle du vide) et dimensionnelles (les dimensions des systèmes sont bien inférieures à la longueur d'onde des champs induits), les phénomènes magnétiques sont cependant négligeables [15,16] ; le problème peut ainsi être décrit de manière tout à fait satisfaisante par une approche quasi-statique, reposant sur les seules équations électriques (A1.1), (A1.3) et (A1.5).

Avec les différentes hypothèses simplificatrices, on peut écrire :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \quad (\text{A1.8})$$

ce qui implique

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (\text{A1.9})$$

où on définit  $\Phi$  le potentiel électrique. Compte tenu d'une charge volumique globalement neutre, on a :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e \quad (\text{A1.10})$$

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho_e}{\partial t} \quad (\text{A1.11})$$

ce qui, avec les équations de constitution, peut encore s'écrire :

$$\nabla \cdot (\epsilon \vec{\nabla}\Phi) = -\rho_e \quad (\text{A1.12})$$

$$\nabla \cdot (\sigma \vec{\nabla}\Phi) = \frac{\partial \rho_e}{\partial t} \quad (\text{A1.13})$$

Soit deux sous-domaines  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  de caractéristiques électriques constantes mais différentes (figure A1.4).

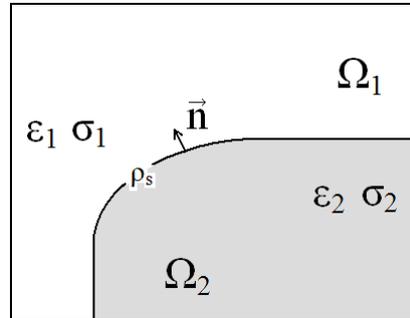


Fig. A1.4. – Schéma d'interface électrique

Dans chaque sous-domaine, pour une charge volumique neutre, le problème se ramène à l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{A1.14})$$

avec aux interfaces, par application du théorème de Green-Ostrogradski aux équations (A1.12) et (A1.13) :

$$\vec{n} (\varepsilon_1 \vec{\nabla} \Phi_1 - \varepsilon_2 \vec{\nabla} \Phi_2) = -\rho_s \quad (\text{A1.15})$$

$$\vec{n} (\sigma_1 \vec{\nabla} \Phi_1 - \sigma_2 \vec{\nabla} \Phi_2) = \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (\text{A1.16})$$

où  $\vec{n}$  est la normale à l'interface pointant de la zone 2 vers la zone 1 et où  $\rho_s$  est la charge surfacique à l'interface entre les deux sous-domaines.

Dans le cas d'une alimentation alternative de pulsation  $\omega$ , le problème peut s'écrire :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (\text{A1.17})$$

dans  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  et

$$\vec{n} ((\sigma_1 + j\omega \varepsilon_1) \vec{\nabla} \Phi_1 - (\sigma_2 + j\omega \varepsilon_2) \vec{\nabla} \Phi_2) = 0 \quad (\text{A1.18})$$

à l'interface entre  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ .

#### **4. Méthodes de résolution classiques**

Nous présentons et discutons brièvement ci-dessous différentes manières d'aborder la résolution des équations obtenues précédemment.

##### **4.1. Modèles et méthodes analytiques**

Une solution analytique existe pour l'équation de Laplace dans un certain nombre de géométries où il est possible de séparer le potentiel  $\Phi$  en composantes dépendant chacune uniquement de l'une des coordonnées du repère [17].

Le cas d'une cellule biologique sphérique plongée dans un milieu de dimensions infinies, dans lequel le champ électrique extérieur appliqué est homogène, remplit ces conditions et peut donc être traité analytiquement (figure A1.5).

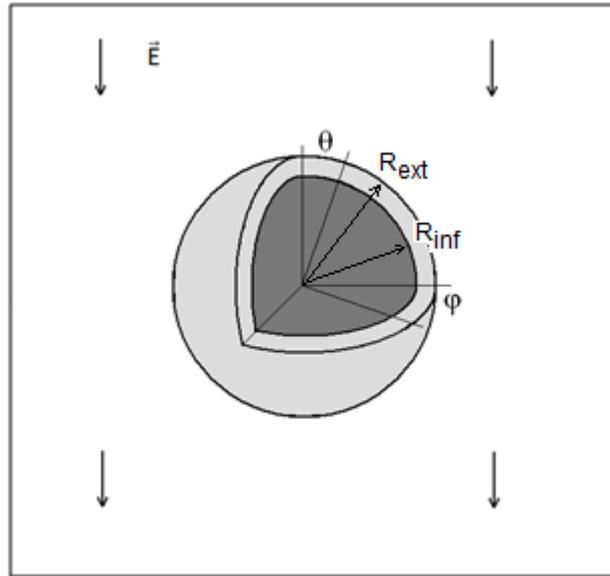


Fig. A1.5. – Schéma de la cellule sphérique dans un champ électrique extérieur homogène

On présente en Annexe 2 le développement menant à la solution du problème de Laplace dans ce cas [18].

Dans le cas d'une cellule sphérique avec membrane, compte tenu des conditions aux limites :

$$\Phi(r,\theta) = -E r \cos\theta \quad \text{pour } r \rightarrow \infty \quad (\text{A1.19a})$$

$$\Phi \text{ fini} \quad \text{en } r = 0 \quad (\text{A1.19b})$$

on peut donc exprimer le potentiel comme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Phi = \left( -E r + \frac{B_1}{r^2} \right) \cos \theta & \text{pour } R_{ext} < r \\ \Phi = \left( A_2 r + \frac{B_2}{r^2} \right) \cos \theta & \text{pour } R_{int} < r < R_{ext} \\ \Phi = A_3 r \cos \theta & \text{pour } r < R_{int} \end{array} \right. \quad (\text{A1.20abc})$$

Les conditions d'interface suivantes permettent d'évaluer  $B_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$  et  $A_3$  :

$$\Phi_2(r = R_{ext}) = \Phi_1(r = R_{ext}) \quad (\text{A1.21})$$

$$\Phi_3(r = R_{int}) = \Phi_2(r = R_{int}) \quad (\text{A1.22})$$

$$\bar{\epsilon}_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r}(r = R_{ext}) = \bar{\epsilon}_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial r}(r = R_{ext}) \quad (\text{A1.23})$$

$$\bar{\epsilon}_2 \frac{\partial \Phi_2}{\partial r}(r = R_{int}) = \bar{\epsilon}_3 \frac{\partial \Phi_3}{\partial r}(r = R_{int}) \quad (\text{A1.24})$$

$$\text{où } \bar{\epsilon}_i = \epsilon_i + \frac{\sigma_i}{j\omega}$$

Une projection en 2D du problème 3D permet d'alléger les calculs numériques, sans pertes importantes dans les résultats (on développera ce point au paragraphe 4.2). Travaillant dans ce cas avec une cellule cylindrique d'axe perpendiculaire au champ extérieur, on obtient les équations suivantes, en suivant une démarche analogue :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Phi = \left( -E r + \frac{B_1}{r} \right) \cos \theta & \text{pour } R_{ext} < r \\ \Phi = \left( A_2 r + \frac{B_2}{r} \right) \cos \theta & \text{pour } R_{int} < r < R_{ext} \\ \Phi = A_3 r \cos \theta & \text{pour } r < R_{int} \end{array} \right. \quad (\text{A1.25abc})$$

avec les mêmes conditions d'interface (A1.21) à (A1.24).

#### 4.2. Modèles et méthodes numériques

A l'exception de certaines configurations géométriques simples, comme celles présentées ci-dessus, une démarche complètement analytique n'est en général pas possible. Il en va de même lorsque les équations sont plus complexes, par exemple lorsque des phénomènes de couplage sont à prendre en compte.

Dans ces différents cas, des modèles numériques sont utilisés, avec peu de simplifications ; ils permettent la résolution d'éventuels aspects multi-physiques. Nettement plus coûteux en mise en œuvre, ils sont destinés à modéliser précisément tout ou partie d'un système, et on les utilisera lorsqu'une approche analytique complète est impossible ou inadéquate car elle supposerait un nombre trop important de simplifications.

On distingue deux principaux types de méthodes numériques pour la résolution de champs sur des domaines géométriques : les méthodes *intégrales* et les méthodes *différentielles*.

Les méthodes intégrales sont utilisées pour résoudre des problèmes aux limites, à l'intérieur ou à l'extérieur d'un domaine, avec des opérateurs à

coefficients constants. La solution est recherchée sous forme d'une intégrale sur la frontière du domaine, convolution d'une solution élémentaire de l'opérateur par une fonction inconnue (fonction de Green). L'imposition de la condition aux limites fournit une équation intégrale, qui est résolue numériquement. Avec ces méthodes, on remplace un problème sur un volume par un problème sur une surface, ce qui conduit à une réduction sensible du nombre d'inconnues. Toutefois, ces méthodes conviennent mal lorsque les équations ne sont pas linéaires (ce qui est souvent le cas dans les applications bio-MEMS), l'obtention des fonctions de Green étant problématique dans ce cas [19].

Les méthodes différentielles ont pour objet de résoudre directement, dans tout l'espace considéré, une ou plusieurs équations aux dérivées partielles. Les méthodes dites d'*éléments finis* figurent parmi les plus utilisées et font l'objet de nombreuses implémentations logicielles. Dans les méthodes différentielles, le système d'équations peut se ramener à une équation matricielle avec une matrice très creuse et le calcul peut donc être assez simple. Les méthodes différentielles reposent sur l'utilisation d'une grille (maillage) et le calcul des inconnues se fait par propagation des champs dans la grille. Les erreurs sont donc cumulatives et pour limiter celles-ci il faut réduire la taille des mailles, d'autant plus que le système est large et non linéaire. La densité de la grille augmente donc avec la taille et la complexité du problème considéré [20].

#### 4.3. Modèles et méthodes systémiques

Les modèles systémiques ont pour but de décomposer les systèmes à modéliser en sous-systèmes pouvant être décrits par des équations globales plus simples, différentielles ou algébriques. La définition d'un circuit

électrique pour décrire tout ou partie d'un problème électrique est un exemple classique de modélisation systémique.

Ce type de modèle est particulièrement intéressant lorsque l'on veut simuler des systèmes de grande taille, multi-physiques et/ou multi-échelles. Les paramètres de ces modèles doivent cependant être bien définis et leurs limites de validité bien perçues.

L'introduction d'un modèle systémique pour représenter la membrane des cellules vivante constitue un premier exemple de traitement des couches minces électriques dans les bio-microsystèmes. Dans les chapitres suivants nous utiliserons une démarche du même type pour modéliser l'effet des couches d'ions se formant aux abords des électrodes plongées dans des solutions salines.

## **5. Etude d'une approche hybride des équations**

### **5.1. Démarche**

Les frontières entre les différents modèles (analytiques, numériques, systémiques) ne sont pas marquées, et l'on gagne à développer des méthodes hybrides utilisant des combinaisons de ceux-ci. C'est l'objet de la démarche que nous avons suivie et qui a donné lieu à deux communications :

L. De Vroey, D. Grenier, B. Le Pioufle "Comparison of Modeling Method for Bio-MEMS Applications", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Modeling and Simulation of Electric Machines, Converters and Systems (ELECTRIMACS'2005), Hammamet (Tunisia), April 2005, ref. 190, 6 pages*

L. De Vroey, D. Grenier “Analysis of a Hybrid Method for the Simulation of Electric Field in Bio-MEMS Applications”, *Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics vol.27 – Proceedings of ISEF’05*, pp. 294-299, IOS Press, 2006

On présente ci-dessous le résumé des résultats de ces deux communications, qui sont elles-mêmes reprises dans les paragraphes suivants.

Les principales difficultés rencontrées dans la modélisation des applications cellulaires sont les grandes différences dimensionnelles existant entre la solution ( $L \approx 10^{-4}$  m), la cellule ( $R \approx 10^{-5}$  m) et l'épaisseur de sa membrane ( $d \approx 5 \cdot 10^{-9}$  m). Devant ce problème multi-échelles, caractérisé principalement par la notion de couche mince associée à la membrane de la cellule, la combinaison de différentes méthodes et modèles, analytiques, numériques et/ou systémiques, sous forme de méthodes « hybrides », offre des perspectives intéressantes.

Dans le premier article, on montre tout d'abord les limites d'un calcul analytique, le calcul de la tension transmembranaire présentant des erreurs importantes lorsque le rapport  $\gamma$  entre le diamètre de la cellule et les dimensions de la cuve est inférieur à 5 (30 à 70% pour un rapport de 1.1, mais déjà jusqu'à 30% pour un rapport de 5). Dès lors, seules les méthodes numériques de résolution sont applicables. Cependant, pour réduire la taille du problème (nombre de mailles dans une approche éléments finis), on présente et discute une homogénéisation de la cellule, remplaçant le cytoplasme et la membrane par un seul et même milieu homogène dont les paramètres électriques équivalents sont établis à partir de l'approche analytique.

On calcule analytiquement les valeurs à donner à la conductivité et à la permittivité d'une cellule homogène dont le potentiel au bord, du fait d'un champ électrique appliqué, serait égal à celui présent au bord de la cellule avec membrane lorsque la cellule est placée dans une cuve de dimensions infinies (ou très grandes, par rapport à ses propres dimensions).

Les paramètres électriques obtenus pour la cellule homogène avec cette méthode hybride sont fonctions de la fréquence. Ils sont utilisés dans la résolution du problème physique par éléments finis avec une cellule homogène. On considère, dans cet article, le cas d'une cuve comprise entre deux électrodes en vis-à-vis.

On fait varier les dimensions relatives de la cuve et de la cellule et on montre que la tension transmembranaire obtenue avec cette méthode hybride, en 2D (dégénération des cellules sphériques en cylindres) et sous tension continue (DC), est très proche de celle obtenue par un calcul complet avec la membrane, même lorsque les rapports dimensionnels de la cuve et de la cellule  $L/2R$  sont proches de l'unité (figure A1.6) :  $< 0.1\%$  pour toutes les valeurs de  $\gamma$  supérieures ou égales à 1.1. Ceci montre la validité de notre approche, nettement moins coûteuse.

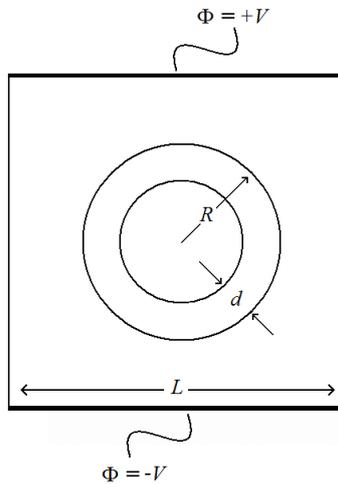


Figure A1.6 – Structure à électrodes en vis-à-vis

Dans le deuxième article, on étend l'étude à l'alimentation des électrodes sous tension alternative (AC) et à d'autres dispositions des électrodes.

On montre que les résultats de la méthode hybride en 3D, sur un cas simplifié (avec une épaisseur membranaire dix fois supérieure à la normale pour réduire la lourdeur du calcul par éléments finis, compte tenu de ressources limitées), sont tout à fait satisfaisants.

On fait dès lors l'hypothèse, comme dans le premier article, qu'une étude sur une dégénérescence 2D du problème permet de donner un ordre de grandeur correct du domaine de validité de la méthode hybride.

On montre que les écarts entre les résultats du modèle avec membrane et du modèle homogénéisé, pour des fréquences non nulles, sont supérieurs à ceux observés en DC. En effet, les différences entre les permittivités du milieu et de la membrane sont moindres que celles entre leurs conductivités ; aux fréquences non nulles, la cellule a donc un profil moins visiblement isolant,

l'erreur étant la plus élevée aux fréquences de transition des paramètres électriques homogènes équivalents.

On présente également l'étude d'une configuration où les électrodes sont coplanaires (figure A1.7). La situation des électrodes en vis-à-vis correspond, historiquement, à la configuration des systèmes macroscopiques d'électroporation. Pour des dispositifs micrométriques, la fabrication d'électrodes coplanaires est plus simple et motive cette nouvelle étude.

Dans ce cas, la situation de champ homogène est moins bien respectée que dans le cas d'électrodes en vis-à-vis ; toutefois, il apparaît que les résultats de la méthode hybride restent satisfaisants : 10 à 30% d'erreur pour  $\gamma = 5$  à 1.1.

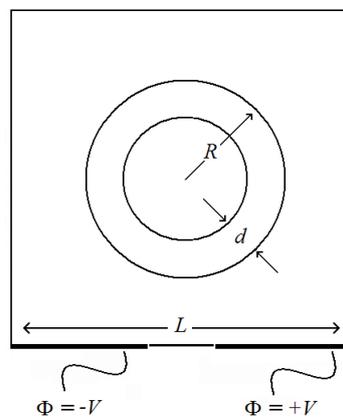


Fig. A1.7 – Structure à électrodes coplanaires

Bien que les résultats soient moins bons que dans le cas d'électrodes en vis-à-vis, on montre que la tension observée à distance proche de la cellule ( $1.5 R$ ) est très proche, avec la méthode hybride, de celle obtenue par l'approche complète, et ce quelles que soient les configurations d'électrodes : erreur de

2 à 10% seulement pour  $\gamma = 5$  à 1.1 dans le cas d'électrodes coplanaires. La méthode hybride présentée constitue donc une méthode de détermination en termes d'ordres de grandeur pour des applications bio-MEMS.

## 5.2. Article Electrimacs2005

Electrimacs 2005, Hammamet, Tunisia

**Comparison of simulation methods for bio-MEMS applications**

Laurent De Vroey  
Département d'électricité  
Université Catholique de Louvain  
3, place du Levant  
1348 Louvain-la-Neuve  
BELGIUM  
devroey@lei.ucl.ac.be

Damien Grenier  
Département d'électricité  
Université Catholique de Louvain  
3, place du Levant  
1348 Louvain-la-Neuve  
BELGIUM  
grenier@lei.ucl.ac.be

Bruno Le Pioufle  
BIOMIS / SATIE  
Ecole Normale Sup. de Cachan  
Campus de Ker-Lann  
35170 Bruz  
FRANCE  
lepioufle@bretagne.ens-cachan.fr

**Abstract – The design of micro-electromechanical systems for the manipulation of biological cells by electrical fields requires simulation tools able to take into account multi-physic and multi-scale phenomena. In this paper, the particular case of a biological cell in a tank is treated by analytical and numerical ways and the limits of classical methods in such a case are shown.**

## I. INTRODUCTION

Miniaturization techniques used in the MEMS (micro electromechanical systems) area, allows the realisation of systems for biological applications, at a scale close to the 10 to 100  $\mu\text{m}$  of biological cells.

The use of bio-MEMS in cellular applications, with regard to classical macroscopic biological systems, offers many advantages. At first, they require only a small amount of cells and are thus less invasive. Second, they are very well suited for parallelism and integration. Third, the application of electrical fields in such systems allows the manipulation of biological cells in a very precise manner. At last, they allow faster operation, due to the reduction of the physical and chemical time constants with smaller dimensions.

Bio-microsystems are a quite new research field, and there is currently a great variety of proposed structures to manipulate cells, which need to be well understood. Numerous physical effects have to be taken into account. The need for detailed simulations is thus important to guide conceptual and fabrication choices. In some cases, classical methods may be inadequate and it will be necessary to find substitution methods.

In the following, we first present an electrical model of a biological cell. We then concentrate on a very simple application example, where a cell is submitted to a field generated by two electrodes. In this case, we show that the classical simulation methods are limited. Analytical, numerical finite elements and hybrid analytical/numerical methods are successively applied, and the limitations of these different approaches are shown.

## II. BIOLOGICAL CELLS AND ELECTRICAL FIELDS

*II.1. The biological cell*

Numerous models exist to represent the electrical properties of a single cell in an in-vitro solution. Generally,

the cell is considered as a conducting sphere surrounded by a very thin isolating membrane [1].

Some models take into account the inhomogeneous aspects of the interior part of the cell [2]. Other models deal with several concentric layers, to take into account some phenomena, such as the diffusion of electrical ions in the solution, which are badly handled with a single-layer spherical model [3, 4].

The relevance of the chosen model depends on the type of cell considered as well as the conditions of implementation.

The simple models are sufficient in most of the applications [5]. However, the technological developments and the miniaturization of the systems go hand in hand with an increasing need for control of more local phenomena. This may require more thorough models.

*II.2. Electrical fields applications*

Exposition of biological cells to electrical fields leads to a variety of biophysical and biochemical responses [6], which are the basis for different types of applications.

Electroporation uses electrical fields as a way to make membranes porous. This allows the insertion of some molecules into the cells.

Electrorotation and dielectrophoresis are techniques that induce forces and hence cells movement, in a manner depending on the frequency of the electrical field.

These applications allow separation, filtering, sorting or fusion of cells. They are also useful for the determination of electrical properties of the cells, based on the analysis of their frequency response [7, 8, 9].

Sometimes, the electrical effects on the cells may be combined with the motion of the fluid in which the cells are placed. This leads to electrohydrodynamic applications.

## III. STUDY CASE

In the following, we will concentrate on a simple application example. We only consider the electrical aspects, so that we can clearly visualize the principal characteristics of the different methods and make their comparison easier.

We consider a spherical cell of radius 10  $\mu\text{m}$ , with a membrane thickness between 0.5  $\mu\text{m}$  and 5 nm, placed in a cubic tank containing the external medium and comprised between two horizontal electrodes (Fig. 1). In the following sections, the effects of electrical parameters, membrane width and geometrical dimensions of the tank are studied

from a simulation point of view. The values given to the electrical parameters are taken from [1]. In the following, we consider different values for the conductivities but fixed permittivities :  $\epsilon_1 = \epsilon_3 = 640$  pF/m and  $\epsilon_2 = 44$  pF/m.

We are interested in the transmembrane voltage (TMV) induced by the electrical field, which is an important parameter in applications such as electroporation.

#### IV. ANALYTICAL METHODS

##### IV.1. Description

Depending on the application, the operating electrical fields may be constant or not. Strictly speaking, in the second case, they are coupled with magnetic fields. However, it can be shown that magnetic effects are negligible in our applications, compared with the electrical ones [10]. In general, one can also neglect the volumic charge, because the external medium is an overall neutral solution, except very close to the interfaces where one would model the charge like a surface charge  $\rho_s$ .

Under these assumptions, the electrical field  $E$  derives from a potential  $\Phi$  ( $E = -\nabla\Phi$ ), solution of the Laplace equation :

$$\nabla^2\Phi = 0, \quad (1)$$

with the following interface conditions between subdomains 1 and 2 :

$$\vec{n}_1 (\epsilon_1 \nabla\Phi_1 - \epsilon_2 \nabla\Phi_2) = -\rho_s \quad (2)$$

$$\vec{n}_1 (\sigma_1 \nabla\Phi_1 - \sigma_2 \nabla\Phi_2) = \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (3)$$

$$\vec{n}_2 (\epsilon_2 \nabla\Phi_2 - \epsilon_3 \nabla\Phi_3) = -\rho_s \quad (4)$$

$$\vec{n}_2 (\sigma_2 \nabla\Phi_2 - \sigma_3 \nabla\Phi_3) = \frac{\partial \rho_s}{\partial t}, \quad (5)$$

where  $\vec{n}_j$  is the normal to the interface, pointing to subdomain  $j$  ( $j \in \{1,2,3\}$ ), and  $\epsilon_i$  and  $\sigma_i$  ( $i \in \{1,2,3\}$ ) are the respective permittivities and conductivities of the subdomains.

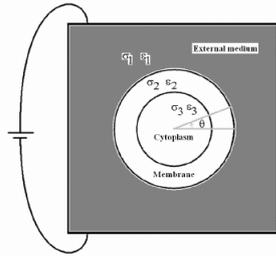


Fig. 1. Schematic view of the system

A finite analytical solution exists for the Laplace equation (1) in 11 coordinate systems where variables can be separated [11].

##### IV.2. Operation

Let us assume a tank with infinite dimensions (or very large compared to cell size). Let us consider a constant electrical field  $E$  at infinity. A finite analytical solution exists in 3D in spherical coordinates and in 2D in cylindrical coordinates (in this last case, the cell is seen as a cylinder of infinite length).

Maximum transmembrane voltage has been computed for the 2D and 3D models, with two sets of values for the different conductivities. The first set (set I :  $\sigma_1 = 0.2$  S/m,  $\sigma_2 = 50 \cdot 10^{-8}$  S/m,  $\sigma_3 = 0.2$  S/m) corresponds to typical values encountered in such applications. The second one (set II :  $\sigma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$  S/m,  $\sigma_2 = 120 \cdot 10^{-8}$  S/m,  $\sigma_3 = 1$  S/m) represents extreme values corresponding to the most unfavourable case where the conductivity of the medium is reduced. This kind of values is more and more used in practice, in order to minimize conducting losses and thus medium warming.

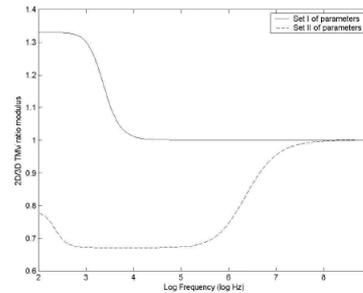
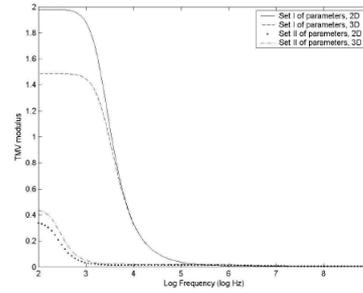


Fig. 2. Top : comparison of TMV modulus for 2D/3D case, for sets I and II; bottom : comparison of 2D/3D TMV ratio modulus for sets I and II

One can observe, at the various frequencies, a relatively important difference between the 2D and 3D results. A 2D model of the cell in the tank is thus not very appropriate for an analysis of the frequency response (Fig. 2).

Analytical methods allow an easy computation of the voltage everywhere, whatever the thickness of the membrane. The value of this voltage is presented below (Fig. 3) according to the distance from the center of the cell for sets I and II of conductivities.

With a field at null frequency, important variations of the tension can be observed at the membrane. The behaviour of the TMV does not depend on membrane thickness when external medium conductivity is sufficiently high. It strongly depends on it when the conductivity decreases.

As a result, for an external medium with a high enough conductivity, one can model the cell with a thicker membrane than the true one, without important error. However, if the external medium has a low conductivity, the real membrane size has to be accurately considered.

With a field at non zero frequency, the response strongly depends on thickness (Fig. 4). Whatever the values of the electrical parameters, we can no longer replace the membrane with a thicker one in that case.

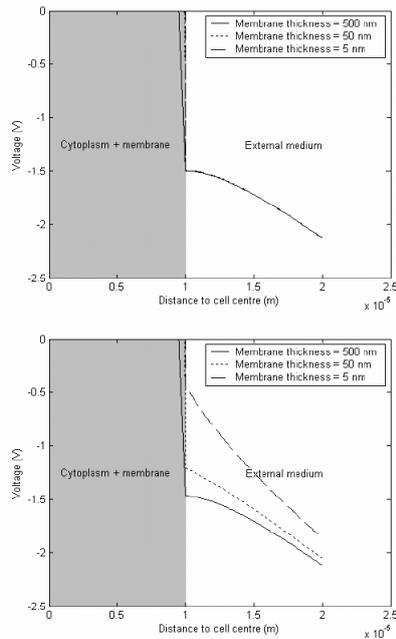


Fig. 3. Voltage as a function of the distance from cell centre, 3D case for different membrane thicknesses ; top : set I ; bottom : set II

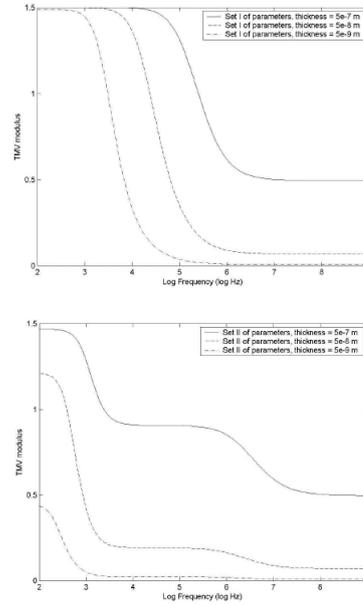


Fig. 4. Analytical TMV as a function of frequency, 3D case for different membrane thicknesses ; top : set I ; bottom : set II

## V. CLASSICAL NUMERICAL METHODS

### V.1. Description

The analytical method makes the assumption of a sufficiently large tank, so that the field is homogeneous at the edges. The realization of increasingly small systems makes essential the recourse to numerical methods to overcome this limitation.

Among the classical methods, the finite elements method has the advantage of being able to deal with complex geometries easily.

### V.2. Operation

Calculation with finite elements requires the meshing of the entire geometry. Mesh size depends namely on typical dimensions of the system to be meshed. Meshing a cell having a very thin membrane will require very small elements in and around the membrane. This results in a large amount of calculation and can lead to memory saturation if the grid is too fine. The situation is even worse in case of a 3D simulation. In this paper, for the numerical study, we thus limited ourselves to 2D models of the cell and to membrane thicknesses limited to 50 nm, instead of the 5 nm considered in the analytical model.

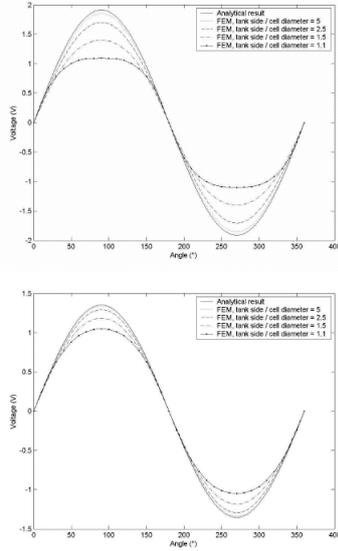


Fig. 5. Comparison of analytical/numerical TMV for different tank sizes ; top : set II, membrane thickness = 500 nm ; bottom : set II, membrane thickness = 50 nm

Fig. 5 shows a comparison of TMV values obtained from a 2D model with analytical and numerical approaches, for different tank sizes.

The difference between the analytical and numerical curves increases when tank dimensions decrease. For a tank side 5 times larger than the cell diameter, with set II of parameters, the error made by the analytical method, compared to the results of simulation with finite elements, is 1.37% for a membrane thickness of 50 nm, and 30.5% for a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$ . For a tank side only 1.1 times larger than the cell diameter, the error is 29.12% for a membrane thickness of 50 nm, and 74.51% for a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$ .

This time however, the error is less important with set II than with set I, especially for thin membranes.

The validity of the analytical method is thus strongly dependent of the relative dimensions of the computed system (Table I).

TABLE I - ERROR OF THE ANALYTICAL MODEL COMPARED TO THE NUMERICAL RESULTS

	Membrane thickness = 500 nm				Membrane thickness = 50 nm			
	TMV [V]		Error [%]		TMV [V]		Error [%]	
	Set I	Set II	Set I	Set II	Set I	Set II	Set I	Set II
Analytical result	2.000	1.911			1.998	1.355		
Tank side / cell diameter = 5	1.935	1.854	3.34	3.05	1.935	1.337	3.34	1.37
Tank side / cell diameter = 2.5	1.765	1.704	13.30	12.12	1.765	1.292	13.29	4.92
Tank side / cell diameter = 1.5	1.429	1.400	39.97	36.44	1.429	1.184	39.97	14.44
Tank side / cell diameter = 1.1	1.100	1.095	81.82	74.51	1.100	1.050	81.83	29.12

## VI. HYBRID METHODS

### VI.1. Description

Hybrid methods can combine the respective advantages of analytical and numerical methods. One can indeed homogenize the cell by determining equivalent electric parameters (Fig. 6). The method is described in [12] and briefly mentioned below.

Let us first consider the cell with a membrane. The analytical expression  $\Phi^m$  of the potential is (for  $E$  constant at infinity) :

$$\Phi^m = \begin{cases} \Phi_1^m(r) = \left(A_1^m r + \frac{B_1^m}{r}\right) \sin \theta & \text{for } r > R_{ext} \\ \Phi_2^m(r) = \left(A_2^m r + \frac{B_2^m}{r}\right) \sin \theta & \text{for } R_{int} < r < R_{ext} \\ \Phi_3^m(r) = \left(A_3^m r + \frac{B_3^m}{r}\right) \sin \theta & \text{for } r < R_{int} \end{cases} \quad (6)$$

The values for the parameters  $A_i$  and  $B_i$  ( $i \in \{1, 2, 3\}$ ) can be deduced from the following conditions ( $\epsilon_i^* = \epsilon_i + \frac{\sigma_i}{j\omega}$ ) :

$$\Phi^m(r=0) \text{ is finite} \quad (7)$$

$$\Phi^m(r \rightarrow \infty) = -E r \sin \theta \quad (8)$$

$$\Phi_1^m = \Phi_2^m \quad \text{and} \quad \epsilon_1^* \frac{\partial \Phi_1^m}{\partial r} = \epsilon_2^* \frac{\partial \Phi_2^m}{\partial r} \quad \text{at } r = R_{int} \quad (9)$$

$$\Phi_2^m = \Phi_3^m \quad \text{and} \quad \epsilon_2^* \frac{\partial \Phi_2^m}{\partial r} = \epsilon_3^* \frac{\partial \Phi_3^m}{\partial r} \quad \text{at } r = R_{ext} \quad (10)$$

With the values found, we get at the outer edge of the cell :

$$\Phi^m(r=R_{ext}) = \frac{-2 \epsilon_1^* E R_{ext} \sin \theta (R_{ext}^2 (\epsilon_2^* + \epsilon_3^*) + R_{int}^2 (\epsilon_2^* - \epsilon_3^*))}{R_{ext}^2 (\epsilon_1^* + \epsilon_2^*)(\epsilon_2^* + \epsilon_3^*) + R_{int}^2 (\epsilon_1^* - \epsilon_2^*)(\epsilon_2^* - \epsilon_3^*)} \quad (11)$$

Let us now consider an homogeneous cell. The analytical expression  $\Phi^h$  of the potential is ( $E$  constant at infinity) :

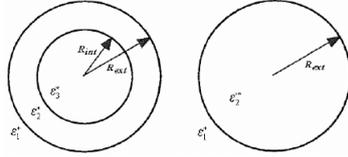


Fig. 6. Homogenization of the cell with a membrane

$$\Phi^h = \begin{cases} \Phi_1^h(r) = \left(A_1^h r + \frac{B_1^h}{r}\right) \sin \theta & \text{for } r > R_{ext} \\ \Phi_2^h(r) = \left(A_2^h r + \frac{B_2^h}{r}\right) \sin \theta & \text{for } r < R_{ext} \end{cases} \quad (12)$$

The values of the parameters can be deduced as in the previous case. At the edge of the cell, we get :

$$\Phi^h(r=R_{ext}) = -2\varepsilon_1^* E R_{ext} \sin \theta \frac{1}{(\varepsilon_1^* + \varepsilon_2^*)} \quad (13)$$

The condition needed for both models to have the same behaviour at the exterior of the cell is :

$$\Phi^s(r=R_{ext}) = \Phi^h(r=R_{ext}), \quad (14)$$

which is equivalent to :

$$\varepsilon_2^{*s} = \varepsilon_2^* + \frac{\sigma_2^*}{j\omega} = \varepsilon_2^* \frac{a^2 + \frac{\varepsilon_3^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_3^* + \varepsilon_2^*}}{a^2 - \frac{\varepsilon_3^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_3^* + \varepsilon_2^*}} \quad (15)$$

with  $a = R_{ext}/R_{int}$ .

The development of the right-hand side term of the above equation gives the equivalent conductivity and permittivity of the homogeneous cell (Fig. 7).

A similar reasoning can be held in the 3D case. We then find :

$$\varepsilon_2^{*s} = \varepsilon_2^* + \frac{\sigma_2^*}{j\omega} = \varepsilon_2^* \frac{a^3 + 2 - \frac{\varepsilon_3^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_3^* + 2\varepsilon_2^*}}{a^3 - \frac{\varepsilon_3^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_3^* + 2\varepsilon_2^*}} \quad (16)$$

The hybrid model allows us to considerate a cell in a global manner and to determine its electrical effects on the external medium. Obviously, this model is unable to take into account the phenomena at the interior of the cell.

#### VI.2. Operation

Once the equivalent electrical parameters are established, the hybrid model can be solved numerically. As the membrane has no more to be meshed, the number of nodes

decreases drastically. The homogenization being done on the assumptions of the analytical model, the validity domain of this method is to be determined.

Fig. 8 shows a comparison of the voltage curves at the edge of the cell for the analytical, numerical and hybrid models, for various membrane thicknesses and various tank sizes, in 2D at null frequency.

One observes that the curves obtained with finite elements for a shelled cell are very close to those provided by the hybrid model of the homogenized cell, for all dimensions of the tank, even for very small ones (tank side only 1.1 times the cell diameter). Same conclusions can be obtained by using set I of parameters.

The hybrid method is thus of real interest for more general systems than those which can be solved by analytical means, while being of easier handling than the finite elements applied to the shelled model.

However, by definition, it does not give access to the transmembrane voltage directly. This one is very close to the voltage at the edge of the cell, when the membrane is thick enough ( $>50$  nm). This is because the resistance of the membrane is very high compared to that of the external medium, inducing a quasi-zero potential everywhere in the cytoplasm.

For lower but usually met membrane thicknesses (5 nm), the resistance of the membrane is reduced. In this case, one cannot always assume a zero voltage on the interior edge of the membrane. With this type of cells, the validity of the hybrid method for electroporation applications is not guaranteed anymore.

#### VII. CONCLUSIONS

Analytical, numerical and hybrid methods have been compared to model the behaviour of cells subjected to electrical fields inside bio-MEMS.

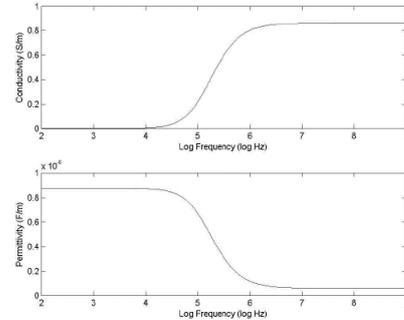


Fig. 7. Top : Conductivity ; bottom : permittivity of the homogeneous cell equivalent to set II, membrane thickness = 50 nm

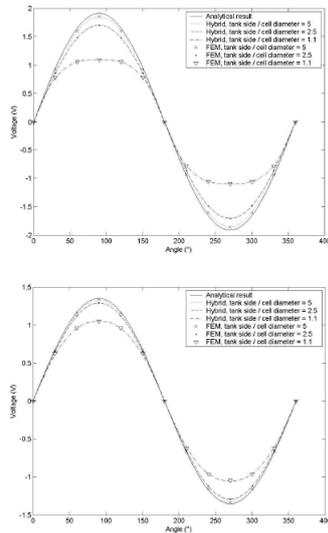


Fig. 8. Comparison of analytical/numerical/hybrid results for voltage at the outer edge of the cell ; top : set II, membrane thickness = 500 nm ; bottom : set II, membrane thickness = 50 nm

The analytical method showed its limits when dimensions of the tank were less than about five times the diameter of the cell.

The finite elements numerical method showed theoretical and practical limitations. In theory, contact between finely meshed subdomains, like the membrane, and more coarsely meshed subdomains, like the cytoplasm or the external medium, can cause stability problems, unless carrying out a gradation in the mesh sizes, which increases the number of elements and the amount of calculations. In practice, 3D resolutions as well as those with a very fine mesh, might be extremely time- and memory-consuming. This is the case with typical sizes of the membranes.

The hybrid method offers interesting prospects, providing more precise results for small tanks than those obtained with the analytical method. However, it is also limited for the evaluation of the TMV when the thickness of the membrane is very low.

It is thus necessary to develop and validate alternative methods making it possible to take into account the very fine real thickness of the membrane and to deal with true multi-scale problems. Meshless methods have appeared recently [13] and seem to be an interesting alternative. With such method, there is no need to mesh the system, nor to treat any relations between nodes.

We currently study the possibilities of these methods. In particular, they should make it possible to precise the field of validity of the hybrid method and allow to deal with multiphysic applications, taking into account the effects of the cell and fluid movements induced by the electrical forces.

#### VIII. BIBLIOGRAPHY

- [1] T. Kotnik, D. Miklavcic, "Second-Order Model of Membrane Electric Field Induced by Alternating External Electric Field", *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 47, n°8, Aug. 2000, pp. 1074-1081
- [2] B. Neu, R. Georgieva, H. Meiselman et al., "Alpha- and beta-dispersion of fixed platelets : comparison with a structure-based theoretical approach", *Colloids and Surfaces A*, vol. 197, 2002, pp. 27-35
- [3] J. Gimsa, D. Wachner, "A unified Resistor-Capacitor Model for Impedance, Dielectrophoresis, Electrorotation, and Induced Transmembrane Potential", *Biophys. J.*, vol. 75, Aug. 1998, pp. 1107-1116
- [4] V. Sukhorukov, H. Mussauer, U. Zimmermann, "The effect of electrical deformation forces on the electropermeabilization of erythrocyte membranes in low- and high-conductivity media", *J. Membr. Biol.*, vol. 163, 1998, pp. 235-245
- [5] K. Foster, A. Sowers, "Dielectrophoretic forces and potentials induced on pairs of cells in an electric field", *Biophys. J.*, vol. 69, Sept. 1995, pp. 777-784
- [6] C. Polk, E. Postow, *Biological effects of electromagnetic fields - second edition*, CRC Press : 1996
- [7] M. Pavlin, T. Sivnik, D. Miklavcic, "Effective conductivity of cell suspensions", *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 49, n°1, Jan. 2002, pp. 77-80
- [8] M. Pavlin, D. Miklavcic, "Effective conductivity of a suspension of permeabilized cells : a theoretical analysis", *Biophys. J.*, vol. 85, Aug. 2003, pp. 719-729
- [9] R. Pethig, D. Kell, "The passive electrical properties of biological systems : their significance in physiology, biophysics and biotechnology", *Phys. Med. Biol.*, vol. 32, n°8, 1987, pp. 933-970
- [10] A. Castellanos, A. Ramos, A. Gonzalez et al., "Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems : scaling laws", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, 2003, pp. 2584-2597
- [11] P. Moon, D. Spencer, *Field Theory Handbook - including coordinate systems differential equations and their solutions*, Springer-Verlag : 1961
- [12] T.B. Jones, *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press : 1995
- [13] S. Atluri, S. Shen, "The basis of meshless domain discretization : the meshless local Petrov Galerkin (MLPG) method", <http://care.eng.uci.edu/pdf/%2803.05%29.pdf>

## 5.3. Article ISEF2005

ISEF 2005 - XII International Symposium on Electromagnetic Fields  
in Mechatronics, Electrical and Electronic Engineering

Baiona, Spain, September 15-17, 2005

### ANALYSIS OF A HYBRID METHOD FOR THE SIMULATION OF ELECTRIC FIELDS IN BIO-MEMS APPLICATIONS

Laurent De Vroey, Damien Grenier

Département d'Electricité/Université Catholique de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium  
e-mail : devroey@lei.ucl.ac.be

*Abstract* – Dielectrophoresis and electroporation applications inside bio-MEMS are of growing interest and there is an important need for well-suited methods to simulate the multi-scale and multi-physics properties of those systems. In this paper, we are interested in the possibilities and limits of a hybrid analytical-numerical method for the simulation of electrical effects induced in and around biological cells in microsystems.

#### Introduction

The application of electric fields on biological cells within micro electromechanical systems (MEMS) is of growing interest in the field of biological and biomedical analyses.

The modelling of such systems can be difficult because of their geometrical and physical complexity. When possible, the use of simple but reliable techniques is thus desirable in order to reduce the costs in computation time and memory.

This paper deals with such a method, referred to as "hybrid". After a short description of the context, the hybrid method is introduced and the possibilities and limits of this method are presented for some cellular applications in bio-MEMS.

#### Context

Several electrical models exist to represent a cell in a solution. The most common model is a conducting sphere, representing the cytoplasm, surrounded by a very thin isolating layer, representing the membrane. In this article, we consider cells with an external radius  $R$  of 10  $\mu\text{m}$  and a membrane thickness  $d$  of 5 nm, which is the order of magnitude for human red blood cells. The conductivity and permittivity values considered here are (fig. 1) :  $\sigma_1 = 1 \text{ S/m}$ ,  $\sigma_2 = 120 \cdot 10^{-12} \text{ S/m}$ ,  $\sigma_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ ,  $\epsilon_1 = 640 \text{ pF/m}$ ,  $\epsilon_2 = 44 \text{ pF/m}$ ,  $\epsilon_3 = 640 \text{ pF/m}$ .

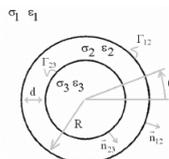


Fig. 1. Electrical scheme of a cell in a solution

Different kinds of applications are of major interest in the field of bio-MEMS. Dielectrophoresis (DEP) describes the displacement of the cells towards the area of maximum or minimum electric field, according to the frequency of the field and electric parameters of cells and medium. This

makes it possible for example to sort different types of cells. The important parameter in these applications is the voltage (or the electric field) outside the cells. Electroporation is a technique which uses electric fields as a tool to make porous the membrane surrounding the cell and to allow the insertion of various elements, such as genes or other molecules. The important parameter in these applications is the induced transmembrane voltage (TMV).

### **The hybrid method**

Bio-MEMS applications are generally complex to model, because of their strong 3D character, their multi-scale aspects and the multi-physics couplings governing them.

In the context of cellular applications, one of the major difficulties resides in the very thin membrane, that must be treated in an adequate way while limiting the amount of calculations. The traditional finite elements method requires to mesh the membrane, which implies a very high number of nodes and calculations in and around the membrane. A complete simulation of such systems being generally too expensive, various approaches were proposed, in order to simplify the simulations (see, for example, [1,2]).

An alternative method, called "hybrid", was presented in [3] for DC applications. It is based on a simplification of the geometry, independently of the particular structure of the system studied, and which is directly compatible with a simple finite elements method.

In this paper, we extend the study to AC systems, which is the case in all the DEP applications and the majority of the electroporation applications. The frequencies  $\omega/2\pi$  are generally comprised between 1kHz and 100MHz.

Using the hybrid method, a cell with a membrane is replaced by an homogeneous one. It is assumed that the magnetic effects and volumic charges are negligible, which is generally well verified, and the electrical equation of the problem is thus the Laplace equation :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (1)$$

with the following conditions at the interface  $\Gamma_{ij}$  between subdomains  $i$  and  $j$  (fig.1) :

$$\Phi_i = \Phi_j \quad \text{and} \quad \varepsilon_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{n}_{ij}} = \varepsilon_j \frac{\partial \Phi_j}{\partial \vec{n}_{ij}} \quad (2-3)$$

with  $\varepsilon_i = \varepsilon_i - j \frac{\sigma_i}{\omega}$  and  $\Phi$  is the electric potential.

In order to determine the equivalent electrical parameters of the homogeneous cell, we first consider an infinite tank and an homogeneous electric field  $E = -\nabla \Phi$  at infinity, for which the Laplace equation has a finite solution. The equivalent electrical parameters are then computed in such a way that the potential on the border of the cell is the same in both models. Using the obtained equivalent parameters, the homogeneous problem can finally be solved with a finite elements method, without having to mesh the thin membrane. By doing this, the number of calculation points can be greatly reduced.

In 3D, the equivalent complex permittivity for an homogenized cell is computed as :

$$\varepsilon_{2,eq} = \varepsilon_2 \frac{a^3 + 2 \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2}}{a^3 - \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2}} \quad (4)$$

with  $a = R/(R-d)$ . It varies between two asymptotic values in function of the frequency (fig. 2).

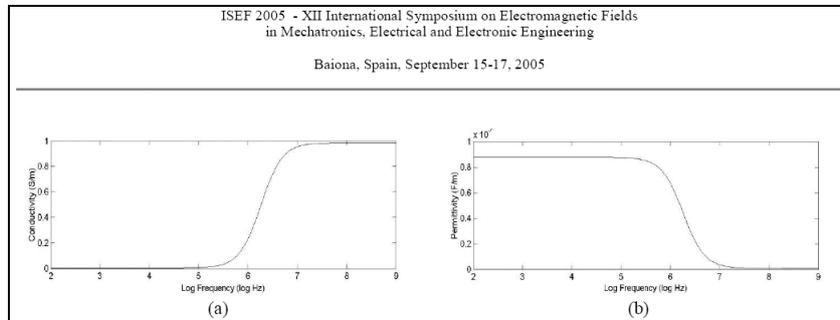


Fig. 2. Equivalent conductivity (a) and permittivity (b) in function of the frequency

With the finite elements, chosen as a comparison tool for the study of the hybrid method, the resolution of the 3D problem of a cell with a thin membrane is particularly time- and memory-consuming. We thus considered the case of an increased thickness  $d$  of the membrane. The 3D results for  $d = 500$  nm are presented below for a spherical cell in a cubic tank and a ratio  $L/2R$  of 1.1 and face-to-face electrodes with  $\Phi = \pm V$ , respectively (fig. 3).

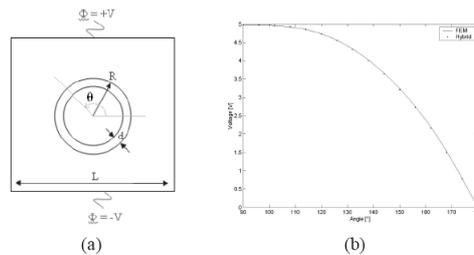


Fig. 3. 3D case : general view (a); comparison of FEM and hybrid results for  $\Phi(R)$ , null frequency (b)

The hybrid method offers excellent 3D performances, comparable with those obtained in 2D for the same configuration [3]. The method having proved good reliability in 2D for smaller membrane thicknesses, we expect comparable performances in 3D under equivalent conditions, and we limit ourselves, in the following, to a 2D approach.

## Results

### Voltage computation outside a cell

We present below a comparison of the results obtained with the finite elements and the hybrid method, for various frequencies, in the case of a circular cell centred in a square tank, the two electrodes being placed face-to-face on the top and bottom edges of the tank. We limit ourselves to the observation of the voltage  $\Phi(R)$  at the edge of the cell, where one can show that the differences between both methods are the largest.

Figure 4 illustrates these results for a tank with a side five times larger than the diameter of the cell. One observes in this case a very small full-scale range (FSR) error, at all the frequencies.

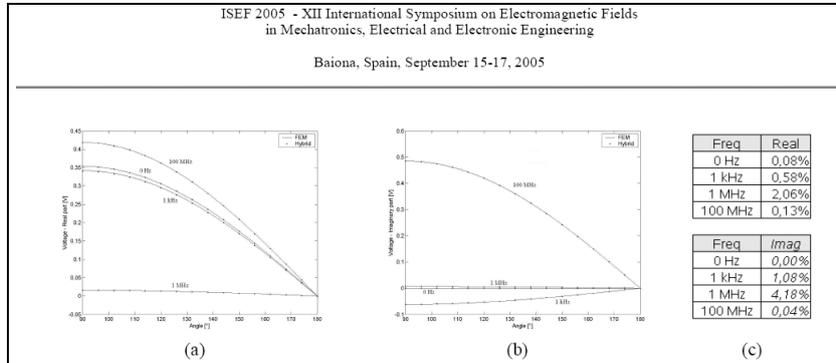


Fig. 4. Comparison of FEM and hybrid results for  $\Phi(R)$ ,  $L/2R = 5$  : real (a) and imaginary (b) parts ; FSR error on amplitude (c)

Figure 5 illustrates the same results for a tank of reduced size, whose side is equal to 1.1 times the diameter of the cell. In this case, one observes a more significant difference in the results obtained by finite elements and with the hybrid method. However, the orders of magnitude remain quite good.

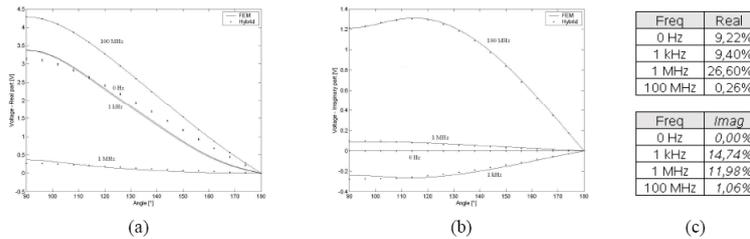
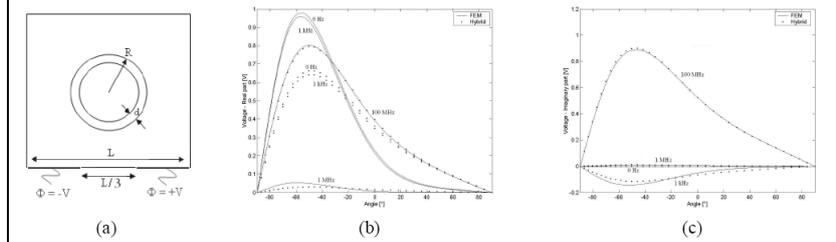


Fig. 5. Comparison of FEM and hybrid results for  $\Phi(R)$ ,  $L/2R = 1.1$  : real (a) and imaginary (b) parts ; FSR error on amplitude (c)

We are now interested in a second geometry, often met in practice, where the electrodes are located in the same plan. Figure 6 shows that the results obtained for  $\Phi(R)$  with the hybrid method are not as good as in the preceding case, although the orders of magnitude are respected.



(a)

(b)

(c)

ISEF 2005 - XII International Symposium on Electromagnetic Fields  
in Mechatronics, Electrical and Electronic Engineering

Baiona, Spain, September 15-17, 2005

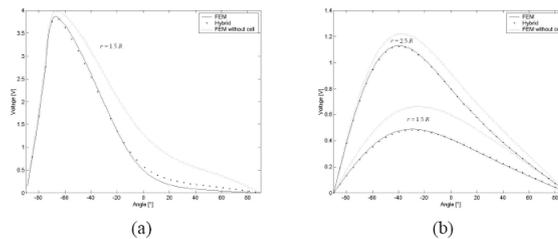
Freq	L/2R = 1.5		L/2R = 5	
	Real	imag	Real	imag
0 Hz	36.30%	0,00%	11,88%	0,00%
1 kHz	37,00%	21,86%	12,12%	7,90%
1 MHz	47,80%	32,24%	15,54%	5,34%
100 MHz	1,18%	1,76%	0,54%	0,22%

(d)

Fig. 6. Coplanar electrodes : general view (a) : comparison of FEM and hybrid results for  $\Phi(R)$ ,  $L/2R = 1.5$  : real (b) and imaginary (c) parts : FSR error on amplitude (d)

In this case indeed, the analytical model which led to the establishment of the hybrid model by supposing an homogeneous electric field far from the cell is quite different from the real configuration.

However, with this last geometry, the voltage values calculated with the hybrid method at some distance from the cell ( $r = 1.5R$ ,  $r = 2.5R$ ) become very close to those observed with the finite elements method. This can be seen on figure 7, which presents the voltage observed, at null frequency, at different distances with the hybrid method and the finite element method with and without cell. One can observe the influence of the cell, which is taken into account in a very satisfactory way by the hybrid method.



Freq	L/2R = 1.5		L/2R = 5			
	r = 1.5R		r = 1.5R		r = 2.5R	
	Real	imag	Real	imag	Real	imag
0 Hz	11,18%	0,00%	1,94%	0,00%	0,70%	0,00%
1 kHz	11,20%	22,72%	1,92%	5,14%	0,70%	2,88%
1 MHz	10,84%	9,50%	0,52%	3,10%	0,50%	1,90%
100 MHz	10,04%	3,88%	0,44%	0,20%	0,48%	0,17%

(c)

Fig. 7. Coplanar electrodes : comparison of FEM and hybrid results,  $f = 0\text{Hz}$  :  $L/2R = 1.5$ ,  $r = 1.5R$  (a) and  $L/2R = 5$ ,  $r = 1.5R$  and  $r = 2.5R$  (b); FSR error on amplitude (c)

#### Transmembrane voltage computation

In order to compute the voltage at the inner side of the membrane, we extended the hybrid method in a complementary way, by homogenizing the external medium and the membrane, in function of the inner voltage of the cell. TMV can then be obtained by combining this with the results for the outer voltage. The dimensions of the medium being a variable parameter, the determination of the equivalent parameters is geometry-dependant. The quality of the results for the inner voltage with the extended hybrid method is thus strongly related to the geometrical dimensions. In the case of figure 3a, at low frequencies ( $\leq 1\text{kHz}$ ), the 2D inner voltage shows a high relative error but its absolute value remains low compared to the outer voltage. The error on the TMV is thus close to

ISEF 2005 - XII International Symposium on Electromagnetic Fields  
in Mechatronics, Electrical and Electronic Engineering

Baiona, Spain, September 15-17, 2005

that on the outer voltage (fig. 5c and 8c). At high frequencies ( $\geq 100\text{MHz}$ ), the membrane is almost transparent : it is not necessary to compute the inner voltage, which is nearly equal to the outer one. At medium frequencies, the influence of the inner voltage on the TMV is more important, but well evaluated by the extended method, as shown in figure 8a and 8b for all frequencies.

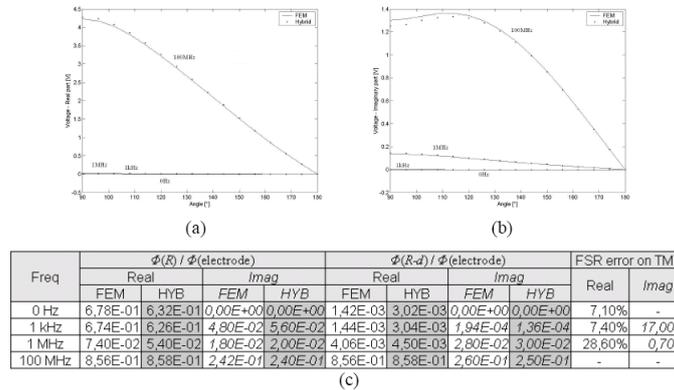


Fig. 8. Face-to-face electrodes,  $L/2R = 1.1$ : comparison of FEM and hybrid results for  $\Phi(R-d)$  : real (a) and imaginary (b) parts ; results for  $\text{TMV} = \Phi(R) - \Phi(R-d)$  (c)

### Conclusion

The results at the edge of the cell are better for smaller gradients of  $E$  near the cell, this situation being closer to the computation conditions of the equivalent parameters of the homogeneous cell. This explains the better results obtained with the face-to-face electrodes configuration.

We have computed the TMV for a cell centred between two electrodes. The geometry dependence being important, the computation could be more hazardous for more general cases, and this study is on the way.

The hybrid method is well adapted for DEP applications, which are only concerned by the voltage outside the cells. The results for the external voltage, at a reasonable distance from the cell ( $r > 1.5R$ ), are excellent whatever the structure.

Using the hybrid method for more complex DEP applications, with other structures and physics, should allow for a substantial reduction in the calculation costs, without significant loss in quality. In particular, the method could be well suited for first computations in cellular bio-MEMS.

### References

- [1] C. Geuzaine, High order hybrid finite element schemes for Maxwell's equation taking thin structures and global quantities into account : PHD thesis, Université de Liège, 2001
- [2] T.B. Jones, Electromechanics of particles, Cambridge University Press, 1995
- [3] L. De Vroey, D. Grenier, B. Le Pioufle, Comparison of simulation methods for bio-MEMS applications, Electrimacs2005, Hammamet, april 2005

## **6. Conclusion**

La méthode hybride présentée ci-dessus a montré ses intérêts et limites dans le traitement des problèmes cellulaires.

La méthode donne de bons résultats, en particulier dans le cas où les valeurs des paramètres électriques de la solution, du cytoplasme et de la membrane, présentent de grands écarts. Dans un grand nombre de cas, elle permet une première estimation satisfaisante de la répartition du champ électrique autour des cellules.

Pour les situations où les valeurs des paramètres électriques seraient plus critiques, et où la méthode hybride conduirait à des erreurs plus importantes, on peut également envisager d'autres approches, telles que la modélisation de la membrane comme une impédance de surface [14]. Dans ce cas, on remplace la membrane, d'épaisseur fine mais non nulle, par une condition d'interface entre le cytoplasme et la solution. Cette façon de faire, si elle permet de s'affranchir du maillage de la membrane, nécessite toutefois la définition d'une condition d'interface explicite entre le milieu extérieur et l'intérieur de la cellule. Ceci peut devenir plus délicat si un nombre plus élevé de cellules est utilisé (imposition de plus nombreuses conditions d'interface), ou si les cellules sont mobiles (gestion des frontières mobiles).

Le modèle utilisé ici pour la cellule est particulièrement simple. Il convient bien, par exemple, à l'étude de cellules sanguines isolées telles que les globules rouges. D'autres modèles ont été proposés dans la littérature, qui considèrent plutôt des tissus cellulaires [21,22]. Des modèles plus fins existent également pour modéliser des cellules isolées. Certains prennent en compte l'intérieur de la cellule, faisant l'hypothèse que celui-ci n'est pas

homogène [23]. D'autres rajoutent une ou plusieurs couches supplémentaires, concentriques, pour prendre en compte certains phénomènes mal illustrés par un modèle sphérique à une seule couche, comme la diffusion des charges dans la solution [10,11]. Il y aurait d'ailleurs lieu, en général, de considérer la diffusion comme un phénomène dynamique lié au déplacement des charges électriques à proximité de la cellule sous l'effet des tensions alternatives appliquées, et de leurs effets mécaniques, notamment d'ICEO [24,25]. Enfin, les cellules ne sont en réalité ni sphériques ni rigides, et une étude de leurs déformations sous l'effet des forces électriques en présence peut être également utile [26,27].

La pertinence du choix du modèle dépend du type de cellule considéré ainsi que des conditions de mesure [12]. Dans la plupart des applications, les modèles simples suffisent largement [13]. Toutefois, l'évolution des techniques et la miniaturisation des systèmes va de pair avec un besoin croissant de maîtrise de phénomènes de plus en plus locaux et pourrait nécessiter un recours aux modèles plus poussés.

L'objectif poursuivi ici n'est cependant pas de décrire de manière fine la structure cellulaire, mais bien d'évaluer le comportement des systèmes intégrant des cellules biologiques. Un certain nombre de paramètres restant mal connus et fortement variables (épaisseur et forme de la cellule, paramètres électriques,...), il s'agit plutôt de comparer par simulation les performances potentielles des systèmes, compte tenu de paramètres biologiques pouvant varier dans des plages de valeurs déterminées.

Notons enfin que, dans les structures étudiées ci-dessus, la cellule est toujours placée au centre de la cuve. On illustre ci-dessous les résultats dans le cas 2D, en DC, pour une cellule décentrée de  $0.1R$  et de  $1R$  vers une des électrodes, dans le cas d'électrodes en vis-à-vis (figure A1.8).

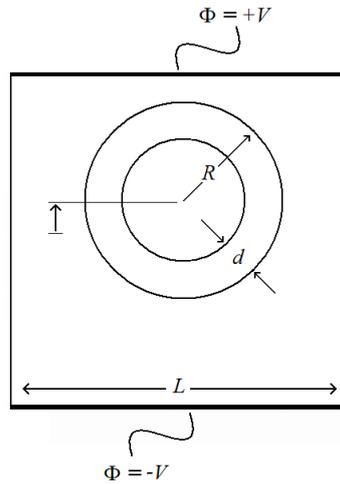


Fig. A1.8 – Structure à électrodes en vis-à-vis : cellule décentrée

Il apparaît qu'ici aussi, la méthode hybride approche particulièrement bien les résultats complets, et nettement mieux que le calcul analytique pur (figure A1.9).

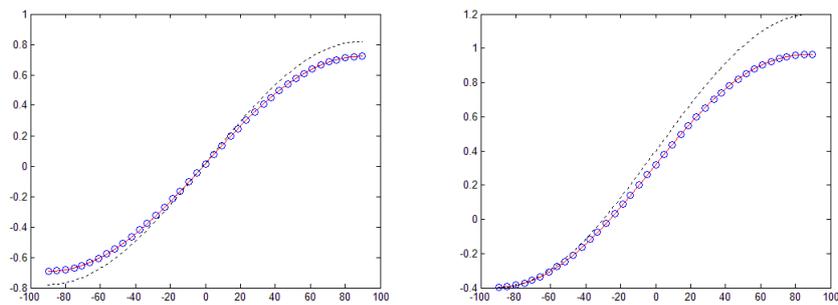


Fig. A1.9 – Comparaison des résultats analytiques (pointillés), éléments finis (continu) et hybrides (cercles) du potentiel en fonction de l'angle  $\theta$  pour un décalage de la cellule de  $0.1R$  (gauche) et  $1R$  (droite)

## **7. Perspectives**

Cette étude simple de la cellule offre des résultats encourageants pour une intégration de la méthode dans des problèmes plus complexes. Ainsi, l'étude et le dimensionnement de systèmes expérimentaux est possible sur base des premières estimations qu'offre la méthode hybride.

La méthode doit également pouvoir s'étendre à des applications non statiques, telles que l'étude de phénomènes de diélectrophorèse. La prise en compte de cellules mobiles devrait être facilitée par le modèle hybride, pour lequel il n'est pas nécessaire de définir de conditions spécifiques aux bords des cellules en mouvement.

**Bibliographie**

1. **M.E.J. Friese et al.** Optical alignment and spinning of laser trapped microscopic particles. *Nature*. 1998.
2. **P.R.C. Gascoyne et J. Vykoukal.** Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*. 2002, Vol. 23.
3. **T.Y. Tsong.** Electroporation of cell membranes. *Biophys. J.* 1991, Vol. 60.
4. **Z. Fei et al.** Gene transfection of mammalian cells using membrane sandwich electroporation. *Anal. Chem.* 2007, Vol. 79, 15.
5. **I.G. Abidor et A.E. Sowers.** Kinetics and mechanism of cell membrane electrofusion. *Biophys. J.* 1992, Vol. 61.
6. <http://www.ultident.com>.
7. **V. Sukhorukov, H. Mussauer et U. Zimmermann.** The effect of electrical deformation forces on the electropermeabilization of erythrocyte membranes in low- and high-conductivity media. *J. Membr. Biol.* 1998, Vol. 163.
8. **M., Hibino, M. Shigemori et H. Itoh.** Membrane conductance of an electroporated cell analyzed by submicrosecond imaging of transmembrane potential. *Biophys. J.* 1991, Vol. 59.
9. **M. Gel et al.** Fabrication and operation of a micro orifice array chip with high electroporation efficiency. *MicroTAS 2007*, Paris.
10. **C. Gosse et H.P. Schwan.** Cellular membrane potentials induced by alternating fields. *Biophys. J.* 1992, Vol. 63.
11. **D. Gross.** Electromobile surface charge alters membrane potential changes induced by applied electric fields. *Biophys. J.* 1988, Vol. 54.
12. **J. Gimsa et al.** Dielectrophoresis and electroporation of neurospina slime and murine myeloma cells. *Biophys. J.* 1991, Vol. 60.

13. **K. Foster et A. Sowers.** Dielectrophoretic forces and potentials induced on pairs of cells in an electric field. *Biophys. J.* 1995, Vol. 69.
14. **T.B. Jones.** *Electromechanics of Particles* ; Cambridge University Press, 1995.
15. **A. Castellanos, A. Ramos et A. Gonzalez.** Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems : scaling laws. *J. Phys. D. : Appl. Phys.* 2003, Vol. 36.
16. **M. Washizu et T.B. Jones.** Multipolar dielectrophoretic force calculation. *J. Electrostat.* 1994, Vol. 33.
17. **P. Moon et D. Spencer.** *Field Theory Handbook - including coordinate systems differential equations and their solutions.* Springer-Verlag, 1961.
18. **A. Vander Vorst.** *Electromagnétisme - champs et circuits.* De Boeck Université, 1995.
19. **R.F. Harrington.** *Field computation by moment methods.* IEEE Press, 1993.
20. **W. Cho Chew et al.** *Fast and efficient algorithms in computational electromagnetics.* Artech House, 2001.
21. **K. Foster et H.P. Schwan.** Dielectric properties of tissues. Dans C. Polk et E. Postow, *Handbook of biological effects of electromagnetic fields* Second Edition. CRC Press 1996.
22. **M. Pavlin et D. Miklavcik.** Effective conductivity of a suspension of permeabilized cells : a theoretical analysis. *Biophys. J.* 2003, Vol. 85.
23. **B. Neu, R. Georgieva et H. Meiselman.** Alpha- and beta-dispersion of fixed platelets : comparison with a structure-based theoretical approach. *Colloids Surf. A.* 2002, Vol. 197.
24. **A.S. Dukhin.** Pair interaction of disperse particles in electric field. 3. Hydrodynamic interaction of ideally polarizable metal particles and

- dead biological cells. *Kolloidnyi Zhurnal*. 1986, Vol. 48.
25. **M.Z. Bazant.** Electrokinetic motion of polarizable particles. Dans Li, Dongqing, *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics*. Springer (in press)
  26. **B. Valic et al.** Effect of electric field induced transmembrane potential on spheroidal cells: theory and experiment. *Eur. Biophys. J.* 2003, Vol. 32.
  27. **J. Gimsa.** A comprehensive approach to electro-orientation, electrodeformation, dielectrophoresis, and electrorotation of ellipsoidal particles and biological cells. *Bioelectrochem.* 2001, Vol. 54.



## **Annexe 2**

# **Modélisation de type « champ » du problème électrique aux dimensions supérieures : vers des méthodes sans maillage ?**

*On présente dans cette annexe quelques considérations sur une approche des équations électrostatiques pour les dimensions supérieures à 1.*

*Dans ce cas une approche analytique n'est généralement plus possible et une résolution numérique s'impose. Après une brève présentation de la méthode des éléments finis, dont on évoque les problèmes inhérents à l'implémentation du maillage, on explore un nouveau type de méthode, sans maillage, dont on évalue les qualités et limites.*

*Il apparaît que les méthodes sans maillage peuvent présenter des avantages dans des applications de mouvement, telles que du mélange ou du déplacement cellulaire.*

*On conclut de cette étude que, quelle que soit la méthode, une approche complète de type « champ » n'est pas souhaitable en général, compte tenu de la lourdeur de calcul et des besoins de mémoire nécessaires, du fait du caractère « raide » des équations, nécessitant un nombre élevé de points de calcul. Il apparaît dès lors intéressant de considérer des modèles simplifiés.*

## **1. Introduction**

Dans les applications pratiques qui nous intéressent, les champs, tant électriques que de vitesse dans les fluides, se développent au sein de domaines fermés, sur des géométries complexes à 3 dimensions. Nous investiguons ici, dans un cas simple, les difficultés de calcul que représentent le passage aux dimensions supérieures, plus particulièrement pour les aspects électriques.

## **2. Pistes aux dimensions supérieures**

### **2.1. Éléments finis**

Parmi les méthodes numériques couramment utilisées pour résoudre des problèmes 2D et 3D sur des géométries fermées, la méthode des éléments finis est l'une de celles qui semble le mieux convenir, de par ses possibilités, sa maturité et la qualité des logiciels qui l'implémentent.

La précision des résultats obtenus avec cette méthode dépend fortement de la qualité de la discrétisation du système (le maillage). Un nombre de mailles élevé a cependant de fortes implications sur les temps et mémoire de calcul nécessaires et il importe donc, d'une part de réduire au maximum ce nombre, et d'autre part de répartir de manière avisée les points de calcul sur le domaine à traiter. De très nombreux travaux ont été menés sur les problématiques de maillage. Notre objectif n'est pas d'en faire l'étude, mais bien de mettre le doigt sur quelques éléments importants dans le contexte de nos applications.

Une idée naturelle est de concentrer les points de calcul dans les régions où

la solution connaît de fortes variations. Ceci implique une connaissance *a priori* de l'allure des solutions attendues, ou des techniques automatiques de raffinement de maillage basées sur l'allure de résultats intermédiaires. Dans nos applications électro-hydrodynamiques, on a montré que ces régions étaient principalement les interfaces fluide/paroi et en particulier les interfaces fluide/électrode.

Compte tenu des grands écarts existant dans les gradients entre les régions d'interface et les régions neutres, les variations de concentration des points de calcul pourraient, en théorie, être également importantes. Néanmoins, la forme des mailles a une importance sur la qualité des résultats [1], et de trop grandes variations de concentrations contribueraient à dégrader notablement la qualité des éléments. Dans le cas de systèmes ne présentant pas d'anisotropie marquée, les formes géométriques des mailles 2D (3D) optimales sont, en général, des triangles (tétraèdres) dont les angles aux sommets ne sont pas trop aigus ou des rectangles (parallélépipèdes) dont le rapport entre les différentes dimensions ne prend pas des valeurs trop élevés. La précision de l'approximation numérique dépend directement des limites de facteur de forme acceptées et de la localisation des mailles de mauvaise qualité. Si elles se situent dans des zones de faibles variations des grandeurs physiques caractéristiques, leur impact sur la précision de la solution obtenue peut être minimisé.

Si par contre les gradients sont fort différents selon les différentes directions de l'espace, on peut utiliser des mailles ayant un allongement préférentiel, avec de petites dimensions selon la direction des gradients élevés et des dimensions plus élevées selon les autres directions. Ceci permet de capter les variations aux endroits où elles sont importantes, tout en gardant un maillage plus grossier ailleurs. On utilise avantageusement, dans ce cas, un maillage

constitué de rectangles (2D) ou de parallélépipèdes (3D), dont le rapport d'aspect peut varier fortement et rapidement sans conséquences néfastes sur les résultats (figure A2.1).

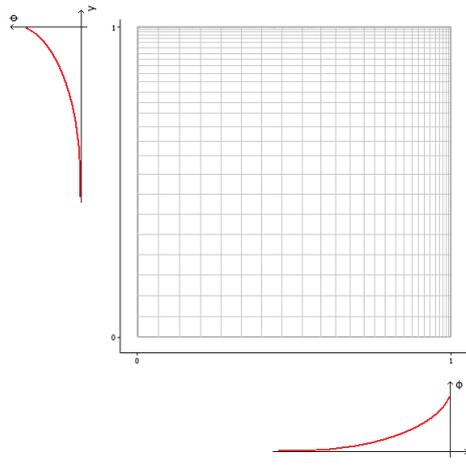


Fig. A2.1. – Schéma de mailles rectangulaires de rapport d'aspect très variable

Dans les applications en électro-hydrodynamique considérées, les modèles simples suggèrent des variations importantes des solutions selon la direction perpendiculaire à la surface des électrodes et des variations nettement plus faibles selon les autres directions. Toutefois, on montrera que cette première approche n'est pas toujours suffisante, aussi le choix d'un maillage rectangulaire avec un rapport d'aspect élevé ne sera pas forcément la meilleure option. Il faudra plutôt, dans l'optique d'une résolution de type « champ », se concentrer sur un maillage plus régulier et donc un nombre de mailles nettement supérieur (figure A2.2).

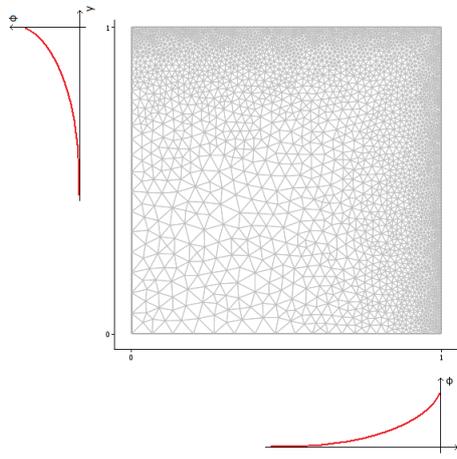


Fig. A2.2 – Schéma de mailles triangulaires de rapport d'aspect proche de 1

Une solution pour palier ce problème est l'utilisation de maillages distincts dans les régions à forts et faibles gradients des solutions, ce qui permet dans chaque maillage de garder des gradients réduits (figure A2.3), en réduisant le nombre global de mailles.

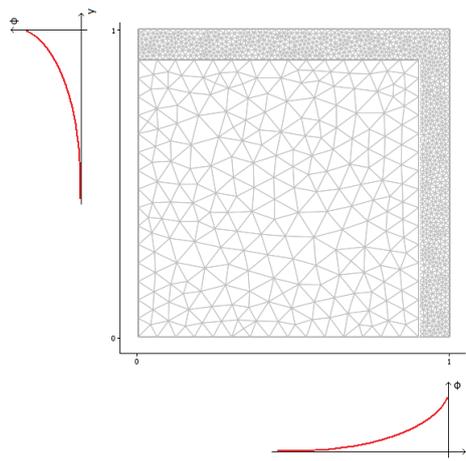


Fig. A2.3 – Schéma de mailles triangulaires de rapport d'aspect proche de 1, plusieurs sous-domaines

Il est cependant nécessaire, dans ce cas, de procéder au raccord des différents maillages par des conditions aux limites appropriées. Le problème se traite alors sur les différents sous-domaines de manière itérative, afin d'obtenir la continuité des variables aux interfaces entre les différents maillages.

D'autres solutions reposent sur un changement d'échelle spatiale dans la direction des forts gradients. Cela suppose que les gradients élevés se développent préférentiellement dans des directions particulières, ce qui n'est pas le cas au bord des électrodes, par exemple (figure A2.4).

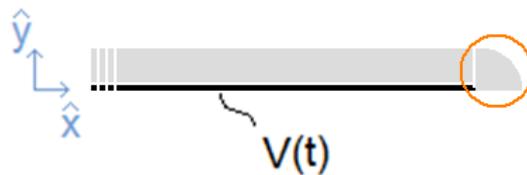


Fig. A2.4 – Bord d'électrode (partie entourée)

S'il est donc possible, au prix d'un important travail en amont sur le maillage, de limiter l'impact du caractère fortement multi-échelle des phénomènes physiques en jeu dans les applications électro-hydrodynamiques, il n'est pas pour autant possible de s'en affranchir totalement. L'utilisation de la méthode des éléments finis pour traiter ce genre de problème risque donc de demeurer assez exigeante en termes de nombre de points de calcul nécessaire, avec les implications au niveau des temps de calcul et des besoins en mémoire.

## 2.2. Vers des méthodes sans maillage ?

### 2.2.1. Motivations

Comme on l'a présenté ci-dessus, un des éléments caractéristiques, mais aussi un des goulets d'étranglement de la méthode des éléments finis, est l'effort nécessaire pour réaliser un maillage performant. Pour les applications aux bio-microsystèmes, la complexité de cette étape est d'autant plus grande que les géométries peuvent être complexes, les physiques en jeu nombreuses et certaines parties fortement mobiles (mouvement de cellules en solution,...), nécessitant un remaillage du problème à chaque pas de temps.

Depuis quelques années, pour palier ces difficultés, des méthodes alternatives sont à l'étude, qui n'utilisent pas de maillage, mais uniquement des points de calcul, répartis de façon plus souple dans le domaine de calcul [2]. Ces méthodes étant parfois présentées comme un remplaçant possible à moyen terme des traditionnelles méthodes d'éléments finis, nous avons estimé utile d'en évaluer quelques caractéristiques.

Ces méthodes présentent différents avantages potentiels. D'une part, les points ne nécessitent pas d'être liés par des informations de connectivité, ce qui réduit les étapes de calcul. D'autre part, dans les applications présentant des mouvements, l'absence de maillage permet d'éviter les difficultés liées à la distorsion des mailles et au besoin de remaillage. Il suffit en effet d'ajouter ou supprimer des points aux endroits où s'effectue le mouvement. Enfin, différents sous-domaines peuvent être raccordés plus facilement qu'avec les méthodes classiques, où les mailles doivent correspondre aux interfaces ou être liées par une condition de continuité spécifique.

Différentes méthodes sans maillage ont été développées et étudiées dans la littérature [3, 4, 5, 6, 7, 8]. La plupart se ramènent à une forme générale, dite *méthode locale sans maillage de Petrov-Galerkin* (Meshless Local Petrov-Galerkin ou MLPG), qui peut se développer en différentes méthodes particulières [2].

Nous présentons ci-dessous les principes généraux de ces méthodes sans maillage, en les comparant aux éléments finis sur un problème simple de Poisson, qui peut s'écrire (figure A2.5) :

$$\nabla^2 u = f \text{ sur } \Omega \quad (\text{A2.1})$$

$$u(\Gamma_D) = u_D \text{ sur } \Gamma_D \quad (\text{A2.2})$$

$$\frac{\partial u}{\partial n}(\Gamma_N) = du_n \text{ sur } \Gamma_N \quad (\text{A2.3})$$

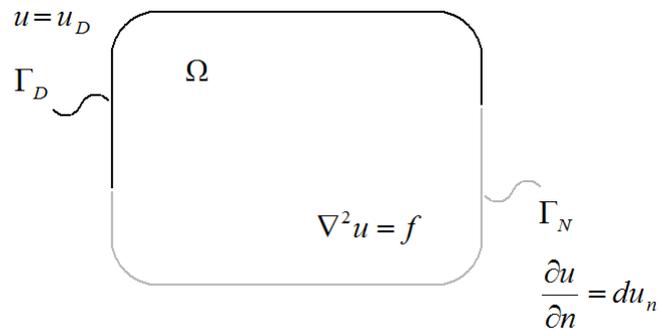


Fig. A2.5 – Schéma du problème de Poisson

2.2.2. Approche éléments finis

A titre de comparaison avec l'approche sans maillage qui sera faite au paragraphe suivant, on rappelle brièvement ci-dessous les bases théoriques des méthodes d'éléments finis [9, 10].

Soit  $H^0$  l'espace des fonctions de carré sommable sur le domaine  $\Omega$ . On peut montrer que (A2.1) est équivalent à l'équation suivante :

$$\int_{\Omega} \nabla^2 u v \, d\Omega = \int_{\Omega} f v \, d\Omega \quad \forall v \in H^0 \quad (\text{A2.4})$$

Cette relation est la *formulation variationnelle*, ou *formulation faible, globale*, de l'égalité (A2.1). Elle est à la base des équations qui sont traitées par les éléments finis, comme nous le développons ci-dessous.

Les fonctions  $v$  sont les *fonctions de test* du problème ; la fonction  $u$  en est l'inconnue.

Soit  $H^1$  l'espace des fonctions de carré sommable sur le domaine  $\Omega$ , et dont les dérivées premières sont de carré sommable. On a donc  $H^1 \subset H^0$  et on se limite à considérer les fonctions  $v$  de  $H^1$ . La formule de Green permet alors de réécrire la formulation faible différemment :

$$-\int_{\Omega} \vec{\nabla} u \cdot \vec{\nabla} v \, d\Omega + \int_{\Gamma_D} \frac{\partial u}{\partial n} v \, d\Gamma_D + \int_{\Gamma_N} du_n v \, d\Gamma_N = \int_{\Omega} f v \, d\Omega \quad \forall v \in H^1 \quad (\text{A2.5})$$

Cette réécriture justifie la contrainte sur les dérivées de la fonction  $v$ , qui

apparaissent dans cette nouvelle formulation.

Soit  $H_0^1$  l'espace des fonctions de  $H^1$  s'annulant sur  $\Gamma_D$ . On a donc  $H_0^1 \subset H^1$  et on se limite à considérer les fonctions  $v$  de  $H_0^1$ , de sorte que le deuxième terme du membre de gauche s'annule identiquement dans (A2.5).

La formulation ci-dessus impose que la fonction inconnue  $u$  et les fonctions de test  $v$  soient au moins de classe  $C^0$ .

On définit une nouvelle fonction inconnue  $u^*$  :

$$u^* = 0 \quad \text{sur } \Gamma_D \quad (\text{A2.6})$$

$$u^* = u \quad \text{ailleurs} \quad (\text{A2.7})$$

ainsi qu'une fonction  $u_0$  :

$$u_0 = u_D \quad \text{sur } \Gamma_D \quad (\text{A2.8})$$

$$u_0 = 0 \quad \text{ailleurs} \quad (\text{A2.9})$$

telle que  $u = u^* + u_0$ .

La méthode des éléments finis dits *de Galerkin* (la méthode la plus courante pour la résolution de problèmes linéaires) propose d'approximer la nouvelle fonction inconnue  $u^*$  par une fonction  $\tilde{u}$  appartenant au même espace fonctionnel que les fonctions de test  $H_0^1$ .

Le problème devient donc :

Trouver  $\tilde{u} \in H_0^1$  telle que :

$$-\int_{\Omega} \bar{\nabla} \tilde{u} \bar{\nabla} v \, d\Omega + \int_{\Gamma_N} du_n v \, d\Gamma_N - \int_{\Omega} \bar{\nabla} u_0 \bar{\nabla} v \, d\Omega = \int_{\Omega} f v \, d\Omega \quad \forall v \in H_0^1$$

(A2.10)

Afin de pouvoir traiter ce problème numériquement, on souhaite ramener l'expression continue (A2.10) à une expression discrète, sous forme algébrique.

Pour ce faire, on discrétise le domaine de calcul en  $n$  points. Soit  $N$  l'ensemble des indices de ces points. Soit  $N_u$  l'ensemble des indices des  $n_u$  points du domaine où la valeur de  $u$  est inconnue. Soit  $N_{uD}$  l'ensemble des indices des  $n_{uD}$  points du domaine où la valeur de  $u$  est connue, égale à  $u_D$ . Les  $n$  points sont définis à partir d'un maillage et sont donc reliés topologiquement.

On limite également l'espace des fonctions de test et de la fonction inconnue à des sous-espaces contenant une gamme réduite de fonctions, dont on peut extraire une base de dimension limitée sous la forme de  $n$  fonctions  $\phi_j(\vec{x})$ .

Ces fonctions peuvent prendre différentes formes. En général, il s'agit de fonctions linéaires par morceaux, prenant une valeur 1 en  $\vec{x} = \vec{x}_j$  et une valeur nulle sur tous les points de calcul voisins de  $\vec{x}_j$ , mais d'autres formes sont possibles.

Dans le cas des éléments finis de Galerkin, les fonctions inconnue et de test s'expriment, sous forme discrète, dans un même sous-espace  $V_{0h} \subset H_0^1$ . On définit les fonctions discrètes suivantes :

$$\tilde{u}_h(\bar{x}) = \sum_{j \in N} \phi_j(\bar{x}) \tilde{u}_j = \sum_{j \in N_u} \phi_j(\bar{x}) u_j \quad (\text{A2.11})$$

$$u_{0h}(\bar{x}) = \sum_{j \in N} \phi_j(\bar{x}) u_{0j} = \sum_{j \in N_{uD}} \phi_j(\bar{x}) u_{Dj} \quad (\text{A2.12})$$

et le problème discret peut s'écrire, formellement :

Trouver  $\tilde{u}_h \in V_{0h}$  telle que :

$$-\int_{\Omega} \bar{\nabla} \tilde{u}_h \bar{\nabla} v_h \, d\Omega + \int_{\Gamma_N} du_n v_h \, d\Gamma_N - \int_{\Omega} \bar{\nabla} u_{0h} \bar{\nabla} v_h \, d\Omega = \int_{\Omega} f v_h \, d\Omega$$

$$\forall v_h \in V_{0h}$$

$$(\text{A2.13})$$

Le problème étant linéaire, l'égalité est vraie pour tout  $v_h$  de  $V_{0h}$  si elle est vraie pour une base de cet espace. On peut donc remplacer les  $v_h$  par  $\phi_i(\bar{x})$ ,  $i=1..n$ .

Le problème discret s'écrit donc, finalement :

Trouver  $u_j$  pour  $j \in N_u$  tels que :

$$-\sum_{j \in N_u} \left( \int_{\Omega} \bar{\nabla} \phi_j \bar{\nabla} \phi_i \, d\Omega \right) u_j =$$

$$\int_{\Omega} f \phi_i \, d\Omega + \sum_{j \in N_{uD}} \left( \int_{\Omega} \bar{\nabla} \phi_j \bar{\nabla} \phi_i \, d\Omega \right) u_{Dj} + \int_{\Gamma_N} du_n \phi_i \, d\Gamma_N \quad \forall i \in N_u$$

$$(\text{A2.14})$$

ce qui donne un système algébrique de la forme :  $\mathbf{K} U = B$ , où  $\mathbf{K}$  est la matrice de raideur,  $U$  est le vecteur des valeurs nodales inconnues et  $B$  est le vecteur des termes sources et des conditions aux limites.

La construction de la matrice  $\mathbf{K}$  fait intervenir les relations topologiques définies entre les points du maillage (intégration du produit des gradients de  $\phi_j$  et  $\phi_i$ ). Cela comprend une division par la surface des mailles, problème d'autant mieux posé numériquement que les facteurs de forme sont proches de l'unité.

Le fait que les fonctions inconnue et de test discrètes appartiennent à un même espace donne lieu à une matrice  $K$  symétrique. De plus, cette matrice est fort creuse, sa largeur de bande étant égale au nombre de points reliés à chaque autre point par l'intermédiaire d'une maille. Ces caractéristiques font des éléments finis une méthode très attractive.

### 2.2.3. Approche sans maillage

Contrairement aux méthodes d'éléments finis, les méthodes sans maillage de type MLPG utilisent une formulation faible *locale* [2]. Dans ce cas, on considère plusieurs sous-domaines  $\Omega_i$  dont la superposition reconstitue le domaine complet  $\Omega$ , les sous-domaines  $\Omega_i$  pouvant se chevaucher. On définit  $\Gamma_i$  comme la frontière du sous-domaine  $\Omega_i$ , à l'exclusion des parties communes avec la frontière du domaine complet  $\Omega$ . Ces dernières sont dénommées  $\Gamma_{D,i}$  et  $\Gamma_{N,i}$  (figure A2.6).

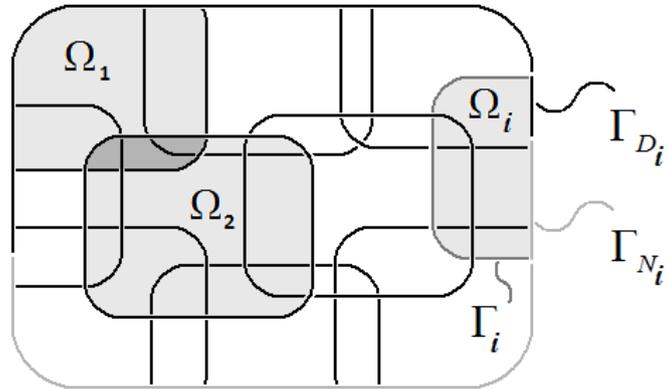


Fig. A2.6 – Domaine, sous-domaines et frontières

On peut montrer que (A2.1) est équivalent à l'équation suivante :

$$\int_{\Omega_i} \nabla^2 u v \, d\Omega = \int_{\Omega_i} f v \, d\Omega \quad \forall v \in H^0, \forall \Omega_i \text{ tel que } \bigcup_i \Omega_i = \Omega \quad (\text{A2.15})$$

Cette relation est la formulation faible *locale* de l'égalité (A2.1). Cette formulation est à la base des équations qui sont traitées par les méthodes sans maillage MLPG, comme nous le développons ci-dessous.

La formule de Green permet alors de réécrire la formulation faible différemment :



sous-domaines et le domaine des fonctions de test se correspondent. Ceci se traduit par une plus grande souplesse de ces méthodes, mais aussi par des difficultés numériques pour l'étape d'intégration.

On souhaite ramener l'expression continue des équations du problème à une expression discrète, sous forme algébrique.

Pour ce faire, on définit  $n$  points sur le domaine  $\Omega$  et on définit un ensemble de sous-domaines  $\Omega_i$  de calcul, définis sur des bases géométriques et contenant chacun un certain nombre  $n_{\Omega_i}$  de points. Les  $n$  points ne sont pas reliés topologiquement : il n'y a pas de maillage.

On limite également l'espace des fonctions de test et de la fonction inconnue à des sous-espaces contenant une gamme réduite de fonctions, dont on peut extraire une base de dimension limitée.

Le problème discret peut donc prendre des formes diverses, dont on présente quelques exemples ci-dessous.

Dans l'approche considérée (dite de *moindres carrés mouvants*, ou *moving least-squares* [2, 11]), on définit la fonction discrète  $u_{\Omega_i, h}$  sur chaque sous-domaine  $\Omega_i$  comme une combinaison linéaire de fonctions de base  $P^t = [p_1 \dots p_m]$  pondérées par des coefficients  $a^t = [a_1 \dots a_m]$ .

$$u_{\Omega_i, h}(\vec{x}) = P^t(\vec{x}) a(\vec{x}) \quad (\text{A2.18})$$

Les termes de  $P^t$  sont, par exemple, des monômes ou des polynômes d'ordre 2. Dans le premier cas, le vecteur  $P^t$  peut s'écrire  $P^{1t}(x, y, z) = [1 \ x \ y \ z]$  ; pour des fonctions de base de degré 2, le vecteur  $P$  peut s'écrire de même  $P^{2t}(x, y, z) = [1 \ x \ y \ z \ x^2 \ xy \ xz \ y^2 \ yz \ z^2]$ .

On évalue  $a(\vec{x})$  en minimisant l'expression :

$$J(\vec{x}) = \sum_{i \in N_{\Omega_i}} w_i(\vec{x}) (P^t(\vec{x}_i) a(\vec{x}) - \hat{u}_i)^2 \quad (\text{A2.19})$$

Les fonctions  $w_i(\vec{x})$  sont des fonctions de poids, qui définissent l'étendue des sous-domaines  $\Omega_i$  et donc aussi le nombre de points de calcul  $n_{\Omega_i}$  compris dans le sous-domaine. Plusieurs choix sont possibles mais les fonctions  $w_i$  doivent être telles que  $n_{\Omega_i} \geq m$ .

Dans le cas particulier où  $n_{\Omega_i} = m$ , et si  $w_i$  s'annule identiquement à l'endroit de tous les points  $x_j$  de  $\Omega_i$  sauf en  $x_i$  où elle vaut 1, la fonction  $w_i$  est transparente et l'équation A2.19 est alors équivalente aux expressions (A2.11) et (A2.12) de la méthode des éléments finis. Dans ce cas, les valeurs  $\hat{u}_i$  sont donc égales aux valeurs nodales  $u_i$  et un parallèle peut être fait entre les domaines  $\Omega_i$  et les mailles des éléments finis. On a alors :

$$u_{\Omega_i, h}(\vec{x}_i) = u_i = P^t(\vec{x}_i) a(\vec{x}_i) = \hat{u}_i \quad (\text{A2.20})$$

En général toutefois, l'égalité  $n_{\Omega_i} = m$  n'est pas respectée, du fait d'une définition des  $w_i$  ne reposant pas sur des relations topologiques entre les points de calcul. Dès lors, les valeurs  $\hat{u}_i$  ne sont pas égales, en général, aux valeurs nodales  $u_i$ . Pour cette raison, on qualifie les valeurs  $u_i$  de *pseudo-nodales*.

Reprenant le formalisme des éléments finis, on peut alors écrire :

$$u_i \hat{=} u_{\Omega_i, h}(\vec{x}_i) = \sum_{i \in N_{\Omega_i}} \phi_i(\vec{x}_i) \hat{u}_i \neq \hat{u}_i \quad (\text{A2.21})$$

Les résultats de la minimisation (A2.19) permettent d'obtenir les  $\phi_i$  comme :

$$u_{\Omega_i,h}(\bar{x}) = \sum_{i \in N_{\Omega_i}} \phi_i(\bar{x}) \hat{u}_i \quad (\text{A2.22})$$

avec :

$$\phi_i(\bar{x}) = \sum_{j=1}^m p_j(\bar{x}) [A^{-1}(\bar{x}) B(\bar{x})]_{ji} \quad (\text{A2.23})$$

$$A(\bar{x}) = \sum_{i \in N_{\Omega_i}} w_i(\bar{x}) P(\bar{x}_i) P^t(\bar{x}_i) \quad (\text{A2.24})$$

$$B(\bar{x}) = [w_1(\bar{x}) P(\bar{x}_1), \dots, w_{n\Omega_i} P(\bar{x}_{n\Omega_i})] \quad (\text{A2.25})$$

A partir de ces expressions, on peut donc, par (A2.21), obtenir les valeurs nodales  $u_i$  du problème.

Avec la formulation (A2.16), le problème devient :

Trouver  $u_{\Omega_i,h}$  telle que,  $\forall \Omega_i$  tel que  $\bigcup_i \Omega_i = \Omega$  :

$$\begin{aligned} & - \int_{\Omega_i} \vec{\nabla} u_{\Omega_i,h} \cdot \vec{\nabla} v \, d\Omega_i + \int_{\Gamma_{D,i}} \frac{\partial u_{\Omega_i,h}}{\partial n} v \, d\Gamma_{D,i} + \int_{\Gamma_{N,i}} du_n v \, d\Gamma_{N,i} \\ & - \alpha \int_{\Gamma_D} (u_{\Omega_i,h} - u_D) v \, d\Gamma_D = \int_{\Omega_i} f v \, d\Omega_i \quad \forall v \in H^1 \end{aligned} \quad (\text{A2.26})$$

Le choix des fonctions de test n'étant pas encore fixé, on peut prendre  $v$  constante sur chaque  $\Omega_i$ . De cette manière, l'intégrale de volume s'annule et le problème discret s'écrit donc, finalement :

Trouver  $\hat{u}_j$  pour  $j = 1..n$  tels que,  $\forall \Omega_i$  tel que  $\bigcup_i \Omega_i = \Omega$  ( $i = 1..n$ ) :

$$\sum_{j \in N_{\Omega_i}} \left( \int_{\Gamma_i} \frac{\partial \phi_j}{\partial n} d\Gamma_i + \int_{\Gamma_{D,i}} \frac{\partial \phi_j}{\partial n} d\Gamma_{D,i} - \alpha \int_{\Gamma_D} \phi_j d\Gamma_D \right) \hat{u}_j$$

$$= \int_{\Omega_i} f d\Omega_i - \int_{\Gamma_{N,i}} du_n d\Gamma_{N,i} - \alpha \int_{\Gamma_D} u_D d\Gamma_D \quad (\text{A2.27})$$

ce qui donne un système algébrique de la forme :  $\mathbf{K} \hat{\mathbf{U}} = \mathbf{B}$ , dont la résolution permet d'obtenir les  $u_i$  par application de (A2.21). Dans ce système,  $\mathbf{K}$  est la matrice de raideur,  $\hat{\mathbf{U}}$  est le vecteur des valeurs pseudo-nodales inconnues et  $\mathbf{B}$  est le vecteur des termes sources et des conditions aux limites.

Malgré ses intérêts potentiels, la formulation (A2.27) comprend quelques difficultés d'implémentation. Pour notre étude, qui se veut une approche simple de ces méthodes, nous avons privilégié une version différente, basée sur (A2.17). Le problème devient dans ce cas :

Trouver  $u_{\Omega_i,h}$  telle que,  $\forall \Omega_i$  tel que  $\bigcup_i \Omega_i = \Omega$  ( $i = 1..n$ ) :

$$\int_{\Omega_i} \nabla^2 u_{\Omega_i,h} v d\Omega_i = \int_{\Omega_i} f v d\Omega_i \quad \forall v \in \mathbf{H}^0 \quad (\text{A2.28})$$

$$u_{\Omega_i,h}(\Gamma_D) = u_D \quad (\text{A2.29})$$

$$\frac{\partial u_{\Omega_i,h}}{\partial n}(\Gamma_N) = du_n \quad (\text{A2.30})$$

Le choix des fonctions de test n'étant pas encore fixé, on peut prendre  $v$

fonction de Dirac sur chaque  $\Omega_i$ . De cette manière, on obtient une méthode de collocation de points ; les intégrales disparaissent et le problème discret s'écrit donc, finalement :

Trouver  $\hat{u}_j$  pour  $j = 1..n$  tels que,  $\forall \Omega_i$  tel que  $\bigcup_i \Omega_i = \Omega$  ( $i = 1..n$ ) :

$$\nabla^2 \phi_j(x_i) \hat{u}_j = f(x_i) \text{ pour } x_i \in \Omega_i \quad (\text{A2.31})$$

$$\phi_j(x_i) \hat{u}_j = u_D(x_i) \text{ pour } x_i \in \Gamma_D \quad (\text{A2.32})$$

$$\frac{\partial \phi_j}{\partial n}(x_i) \hat{u}_j = du_n(x_i) \text{ pour } x_i \in \Gamma_N \quad (\text{A2.33})$$

ce qui donne un système algébrique de la forme :  $\mathbf{K} \hat{U} = B$  dont la résolution permet d'obtenir les  $u_i$  par application de (A2.21). Dans ce système,  $\mathbf{K}$  est la matrice de raideur,  $\hat{U}$  est le vecteur des valeurs pseudo-nodales inconnues et  $B$  est le vecteur des termes sources et des conditions aux limites.

Il s'agit de la version la plus simple des méthodes sans maillage. Elle présente toutefois certains inconvénients, comme celui d'une sensibilité importante au placement des points de calcul [2]. De plus, avec cette formulation, les dérivées secondes se retrouvent explicitement dans les calculs, ce qui peut entraîner certaines difficultés numériques lorsque leurs valeurs sont élevées.

D'autres cas particuliers de méthodes sans maillage peuvent être déduits des formulations énoncées ci-dessus. Nous renvoyons le lecteur aux différentes références de la bibliographie pour plus de détails à leur sujet.

2.2.4. Comparaison des approches sans maillage et éléments finis

On compare ci-dessous les algorithmes des méthodes sans maillage et des éléments finis (tableau A2.1).

Méthodes sans maillage	Éléments finis
Définition de la géométrie et des équations du problème	
Définition de $N$ points de calcul Définition de fonctions de poids $w_i$ : - Domaines support et de définition : nuages de points	Définition d'un maillage : - $N$ points de calcul - Liens topologiques entre points - Domaines support et de définition : mailles
Définition de fonctions de base $P$ et $\phi_i$	Définition de fonctions de base $\phi_i$
Construction de la matrice de raideur $\mathbf{K}$ et du vecteur des termes sources $B$	
Résolution du problème pour les valeurs pseudo-nodales $\hat{u}_i$ Déduction des valeurs nodales $u_i$	Résolution du problème pour les valeurs nodales $u_i$

Tableau A2.1 – Comparaison des algorithmes des méthodes sans maillage et éléments finis

Avec les méthodes sans maillage, les points sont d'abord placés avant qu'on

définisse les domaines support et de définition.

Le *domaine support* se définit par rapport aux fonctions de poids  $w_i$ , et correspond à l'ensemble des points  $x_j$  à l'endroit desquels  $w_i$  est non nul. Ce domaine est également appelé *nuage*.

Le *domaine de définition* se définit par rapport aux points  $x_i$ , et correspond à l'ensemble des points  $x_j$  dont le domaine support comprend  $x_i$ . Le nombre de ces points  $x_j$  correspond à la largeur de bande de la matrice  $\mathbf{K}$  associée à  $x_i$ .

Dans le cas particulier de domaines support de taille identique, il y a égalité entre les domaines support et les domaines de définition.

Les nuages sont définis sans considération topologique. Il faut donc s'assurer les domaines de définition contiennent bien assez de points pour que le problème soit soluble (soit le nombre de monômes compris dans la base  $P$ ).

A la simplicité du placement des points et de la définition des domaines de définition vient donc se substituer une plus grande complexité pour la vérification de la validité de ces domaines d'une part, et le fait que les points ne soient pas forcément bien placés numériquement d'autre part.

Les fonctions de base, avec les méthodes sans maillage, sont généralement plus lisses que pour les éléments finis. Dès lors, le calcul des dérivées en post-traitement offre de meilleurs résultats.

### 2.3. Application à un problème simple

#### 2.3.1. Définition de la géométrie complète et des équations du problème

On simule en 2D, avec la méthode sans maillage par collocation de points (A2.30) à (A2.32) décrite ci-dessus, l'équation (adimensionnelle) de Poisson-Boltzmann linéarisée :

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\Phi}{e^2} \quad (\text{A2.34})$$

dont la solution analytique a été obtenue plus haut (équation 3.43) dans le cas 1D.

On considère une géométrie carrée,  $x \in [-1, 1]$  et  $y \in [-1, 1]$ , et un potentiel adimensionnel de l'ordre de 4 à chaque bord (soit environ 100mV). La longueur de Debye adimensionnelle  $e$  est fixée à 0.01.

#### 2.3.2. Définition des points de calcul et observations

Avec ces conditions et une approche par éléments finis, le choix de mailles rectangulaires avec un rapport d'aspect élevé est pertinent. Par analogie, avec l'approche sans maillage, on compare ci-dessous les résultats pour une distribution non isotrope (figure A2.7, gauche) et isotrope (figure A2.7, droite) des points de calcul. Les domaines support (nuages) associés à ces points sont choisis rectangulaires et symétriques par rapport au point concerné. Dans le cas de la distribution non isotrope de points, leur rapport d'aspect peut être fort éloigné de 1.

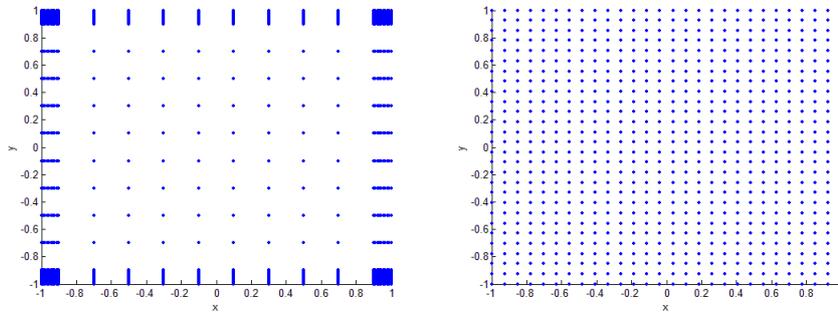


Fig. A2.7 – Répartition anisotrope (gauche) et isotrope (droite) de 784 points chacune

On illustre ci-dessous les résultats obtenus pour une telle répartition de points dans le domaine et on les compare avec une répartition homogène de points, correspondant à des domaines support à rapport d'aspect proche de 1.

Pour des fonctions de base  $P$  d'ordre 1, on obtient les résultats suivants<sup>1</sup> (figure A2.8).

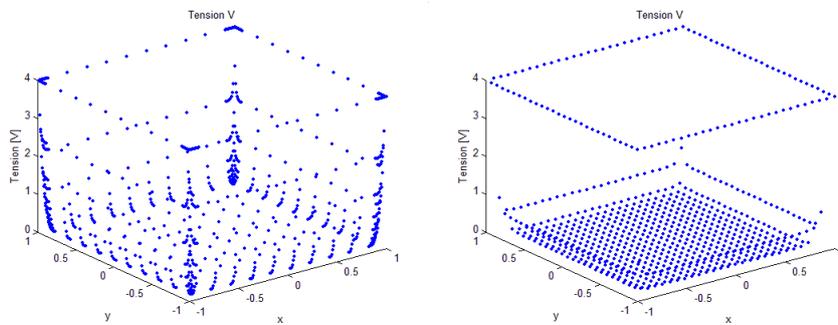


Fig. A2.8 – Solution du problème de Poisson-Boltzmann, 784 points, degré 1 ; répartition des points anisotrope, largeur de bande 13 (gauche) et isotrope, largeur de bande 9 (droite)

La largeur de bande moyenne est proche de 13 dans le premier cas et de 9 dans le second. On constate que les résultats sont bons dans les deux cas.

<sup>1</sup> L'implémentation que nous avons faite de la méthode est disponible en annexe électronique

Pour des fonctions de base  $P$  d'ordre 2 et la même largeur de bande moyenne, on obtient les résultats suivants (figure A2.9):

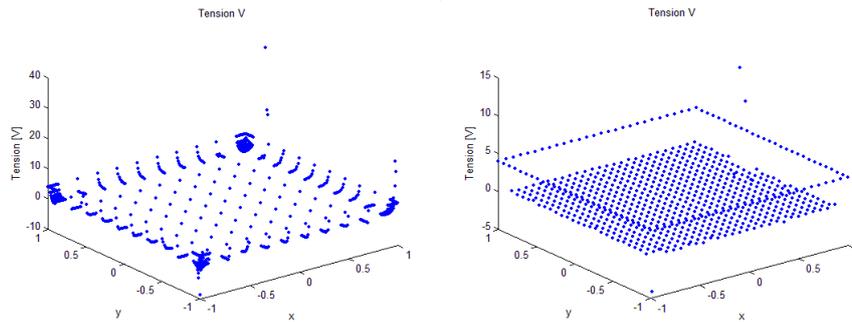


Fig. A2.9 – Solution du problème de Poisson-Boltzmann, 784 points, degré 2 ; répartition des points anisotrope, largeur de bande 13 (gauche) et isotrope, largeur de bande 9 (droite)

Des erreurs numériques sont observées dans les deux cas. Celles-ci sont dues à l'effet cumulé de dérivées importantes des fonctions de poids  $w_i$  et de la solution, cette dernière suivant une direction privilégiée. De par la définition des fonctions  $\phi_j$ , ces effets se ressentent davantage dans les termes d'ordre supérieur. Une manière de réduire ces effets est de considérer des domaines support plus grands, mais cela augmente aussi la taille des domaines de définition et donc la largeur de bande moyenne de la matrice  $K$ . Pour des largeurs de bande moyenne de l'ordre de 24, on trouve les résultats suivants (figure A2.10).

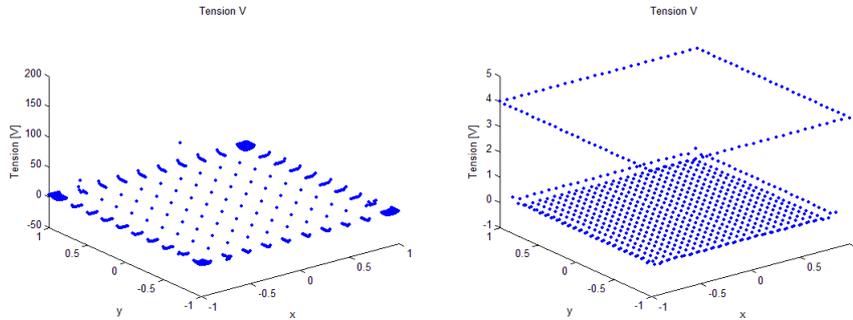


Fig. A2.10 – Solution du problème de Poisson-Boltzmann, 784 points, degré 2 ; répartition des points anisotrope, largeur de bande 24 (gauche) et isotrope, largeur de bande 24 (droite)

On constate que le placement de points isotrope donne de meilleurs résultats, alors que le placement anisotrope conduit toujours à des erreurs numériques. Celles-ci sont dues à l'effet cumulé de dérivées importantes de la solution et des fonctions de poids  $w_i$  suivant une même direction privilégiée.

On observe que le facteur de forme des domaines support des points de calcul a une importance significative sur les résultats numériques, davantage que celui des mailles avec les éléments finis pour le même problème. On peut montrer que le problème n'est pas consistant pour un certain nombre de nœuds, du fait de l'allongement des rectangles ; cela se traduit, numériquement, par des fonctions de forme dont la somme n'est pas égale à 1 mais présentent des erreurs de plusieurs %, qui conduisent à des résultats erronés, avec des oscillations assez forte le long de l'interface, c'est-à-dire dans la direction où les rectangles sont les plus longs.

Une finesse suffisante aux interfaces implique donc la définition de points suffisamment rapprochés tout le long de l'interface, ce qui augmente sensiblement le nombre de points nécessaire.

### 2.3.3. Définition d'une géométrie réduite

Dans le problème considéré, la valeur du potentiel est asymptotiquement nulle à distance suffisante des bords. Dans la suite, on se contente d'étudier une région d'angle de l'interface du domaine initial, en posant nul le potentiel au coin intérieur de celle-ci et en supposant nulles les variations de potentiel perpendiculaires aux deux frontières intérieures de la zone d'interface (conditions de Neumann nulles sur ces bords) (figure A2.11). L'étendue de cette région est définie comme  $\beta e$ . A condition de prendre  $\beta$  suffisamment grand ( $\sim 10$ ), ces hypothèses sont tout à fait valides.

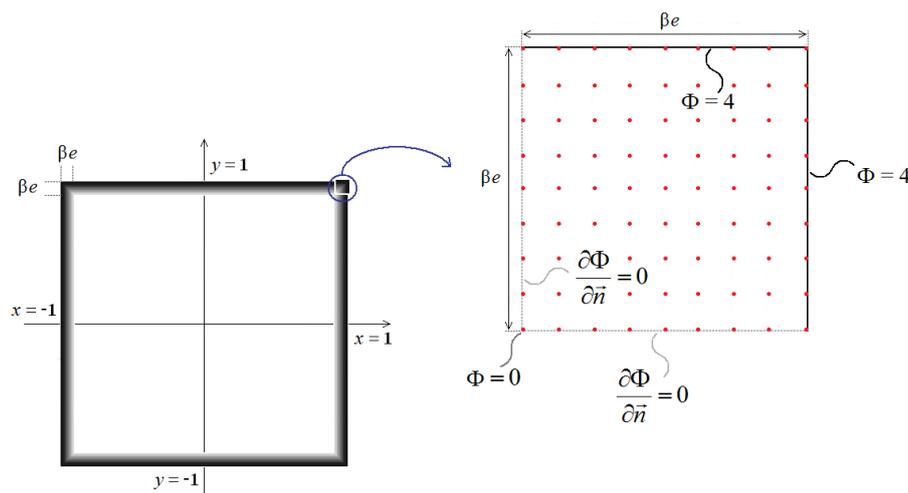


Fig. A2.11 – Géométrie réduite et équations

Nous définissons les nœuds de manière régulière sur le domaine. De cette manière, nous nous affranchissons des problèmes de facteur de forme rencontrés précédemment.

On travaille avec des domaines support dont les demi-longueurs de base sont fixées à la distance caractéristique, égale à la distance entre points ( $dx$  selon

$x$  et  $dy$  selon  $y$ ), multipliées par un facteur  $\gamma$  permettant d'agrandir les domaines afin qu'ils recouvrent plus de points (figure A2.12).

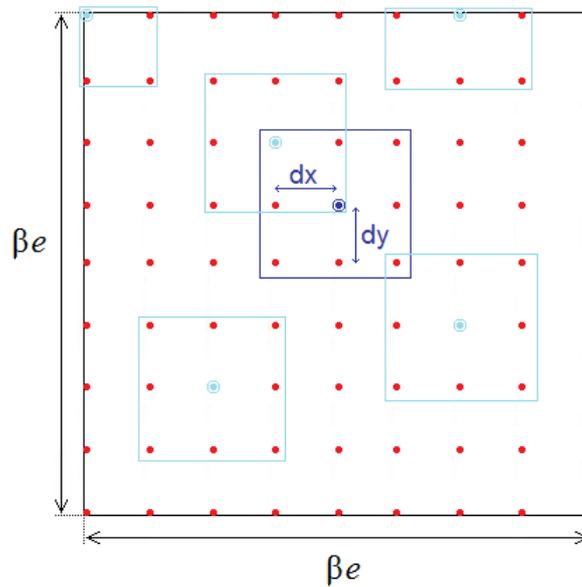


Fig. A2.12 – Illustration du principe de couverture pour  $9 \times 9$  points et  $1 < \gamma < 2$

#### 2.3.4. Influence du nombre de points de calcul

Tout comme avec les éléments finis, le nombre de points de calcul a une influence directe sur la précision de la solution. Toutefois, et bien qu'une augmentation du nombre de points conduise bien à une solution convergente, celle-ci ne converge pas toujours exactement vers la solution analytique, comme le montre la figure A2.13, où on a pris  $\gamma = 2$ , et qui présente l'évolution du potentiel le long d'un des bords intérieurs. Ceci illustre l'influence supérieure de la position des points de calcul pour la méthode sans maillage considérée.

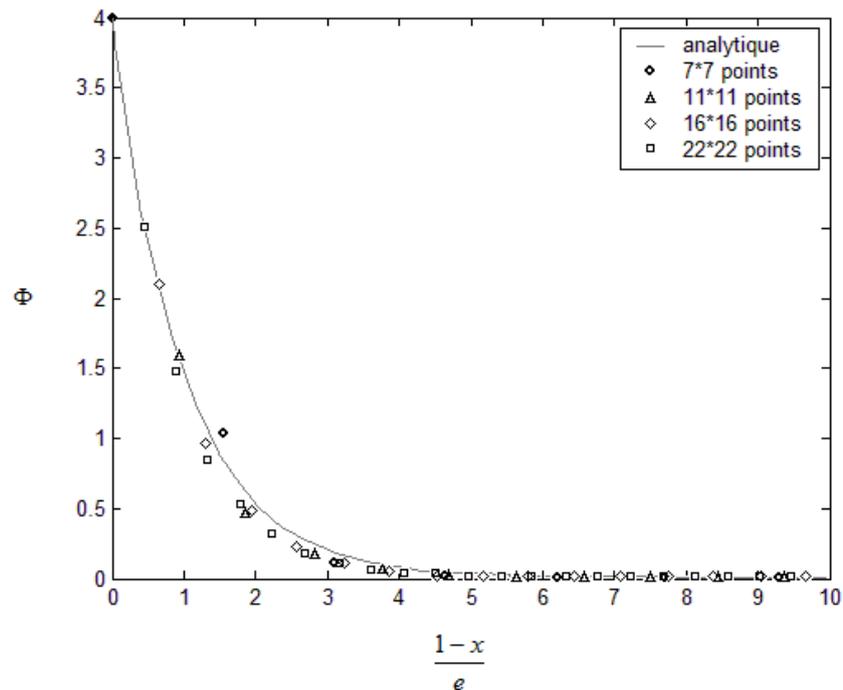


Fig. A2.13 – Evolution spatiale du potentiel pour différents nombres de points de calcul

### 2.3.5. Influence de la taille des domaines support

A nombre de points de calcul donné (ici 22\*22), plus les domaines de définition sont grands (et donc plus  $\gamma$  est élevé), meilleure est la solution finale trouvée, puisque le problème de minimisation traité est alors plus proche du problème complet. Toutefois, plus le paramètre  $\gamma$  est grand, plus la matrice de raideur est pleine, conduisant à une inversion plus lourde.

En pratique, pour  $\gamma = 2$ , la largeur de bande moyenne est de 25, soit environ 4 fois plus que les éléments finis. Pour  $\gamma = 5$ , la largeur de bande moyenne est de 120, soit environ 20 fois plus que les éléments finis.

On illustre l'influence de  $\gamma$  sur la solution à la figure A2.14 ci-dessous.

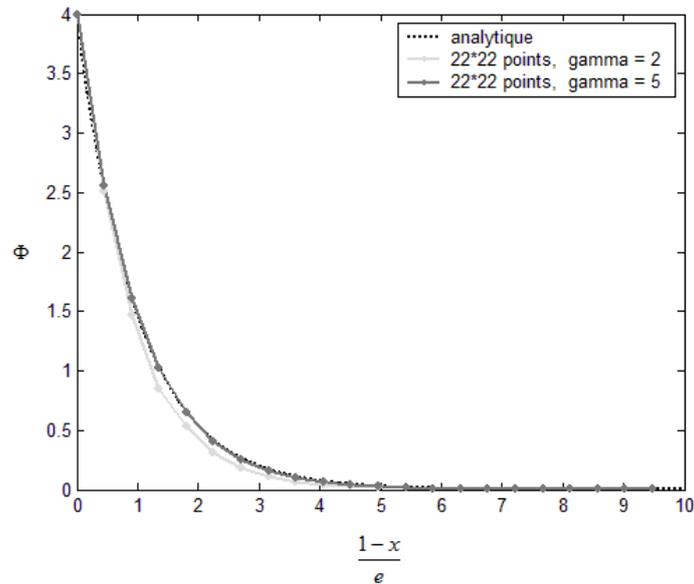


Fig A2.14 – Evolution spatiale du potentiel en fonction de  $\gamma$

Pour  $\gamma = 5$ , la solution trouvée est pratiquement confondue avec la solution analytique. Ce n'est pas le cas pour  $\gamma = 2$ , comme on l'avait illustré ci-dessus.

L'influence des points sur leurs voisins est d'autant plus limitée que  $\gamma$  est réduit, ce qui peut conduire à une mauvaise résolution du problème, particulièrement pour des problèmes à forts gradients. En effet, dans ce cas, la fonction à calculer et ses dérivées sont raides et il est donc important d'évaluer proprement ces valeurs en fonction des valeurs voisines pour ne pas propager d'erreurs significatives.

Une conséquence de cette observation est que, à condition de prendre  $\gamma$  suffisamment grand, le nombre de points peut être réduit sans que cela

n'influence significativement la qualité des résultats, comme le montre la figure A2.15, où on a pris  $\gamma = 5$ .

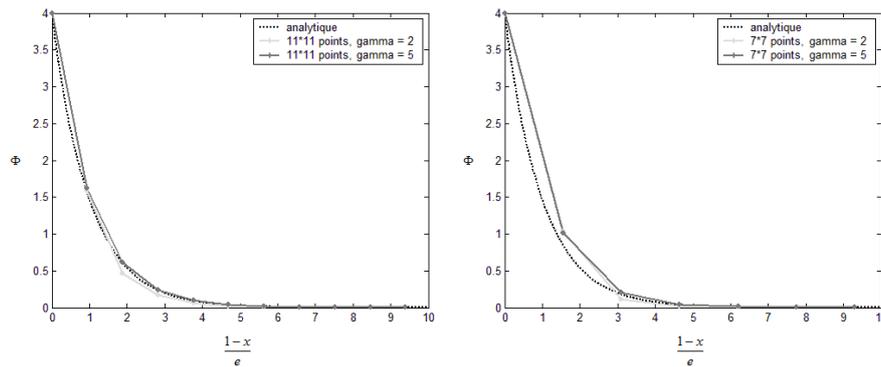


Fig A2.15 – Evolution spatiale du potentiel en fonction de  $\gamma$ , 11\*11 points (gauche) et 7\*7 points (droite)

On observe que la solution est assez bonne aux points où elle est calculée, et ce même pour un nombre réduit de points.

### **3. Conclusion**

Les méthodes sans maillage, et en particulier la méthode dite de collocation de points étudiée ci-dessus, conviennent au traitement de problèmes d'interface tels que le problème de Poisson-Boltzmann. L'avantage de ces méthodes par rapport aux éléments finis est le nombre de points réduit intervenant dans la résolution et surtout la facilité de placement de ces points, qui ne nécessite pas le recours à une technique de maillage. On va vu cependant (section 2.3.2) que des précautions devaient être prises quant au facteur de forme des domaines de définition.

Par contre, cette réduction du nombre de points nécessite, pour obtenir des résultats de qualité équivalente, d'augmenter la largeur de bande de la matrice  $\mathbf{K}$  par rapport aux méthodes d'éléments finis, en augmentant la taille des domaines de définition. De plus, la matrice  $\mathbf{K}$  n'est plus symétrique. Il est, dans ces conditions, difficile de garantir un gain en temps de calcul.

D'autres méthodes sans maillage, qui ne reposent pas sur de la collocation de points, ont de moindres exigences en termes de largeur de bande, mais au prix d'une intégration des variables, d'autant plus complexe que les domaines support et de définition, ainsi que les domaines des fonctions inconnue et de test ne sont pas les mêmes.

Les intérêts potentiels des méthodes sans maillage se situent plutôt dans les applications où l'effort de maillage des méthodes classiques devient important. C'est par exemple le cas pour des systèmes partiellement mobiles, tels que des cellules mises en mouvement en solution ou des applications de mélange. L'implémentation de ces méthodes dans de pareils cas nécessiterait un travail supplémentaire important, qui sort du cadre de ce travail de thèse.

**Bibliographie**

1. **J. Garrigues.** *La méthode des éléments finis.* Ecole Centrale de Marseille, 2002. Notes de cours.
2. **S.N. Atluri et S. Shen.** *The meshless local Petrov-Galerkin (MLPG) method.* Tech Science Press, 2002.
3. **I. Babuska et J.M. Melenk.** The partition of unity method. *Int. J. Num. Meth. Engrg.* 1997, Vol. 40.
4. **T. Belytschko, Y.Y. Lu et L. Gu.** Element-free Galerkin methods. *Int. J. Num. Meth. Engrg.* 1994, Vol. 37.
5. **T. Belytschko et al.** Meshless methods: an overview and recent developments. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 1996, Vol. 139.
6. **S. De et K.J. Bathe.** The method of finite spheres. *Comput. Mech.* 2000, Vol. 25, 4.
7. **E. Onate et al.** A finite point method in computational mechanics. Applications to convective transport and fluid flow. *Int. J. Numer. Methods Engrg.* 1996, Vol. 39.
8. **C. Heraut.** *Vers une simulation sans maillage des phénomènes électromagnétiques.* s.l. : Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Electriciens de Grenoble, 2000. Thèse de doctorat.
9. **J.H. Saiïac.** Mathématiques pour l'électricien - méthodes numériques. *Techniques de l'ingénieur.* 1999, Vol. D36.
10. **V. Legat.** *Introduction aux éléments finis.* Université catholique de Louvain, 2005. Notes de cours.
11. **N.R. Aluru et G. Li.** Finite cloud method: a true meshless technique based on a fixed reproducing kernel approximation. *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 2001, Vol. 50.



## **Annexe 3**

### **Calcul asymptotique**

*On résout dans cette annexe le problème de Poisson-Nernst-Planck adimensionnel, sous tension appliquée alternative, de manière asymptotique<sup>1</sup>.*

---

<sup>1</sup> Ces développements ont été menés en collaboration avec Grégory Vial et Virginie Bonnaille à l'ENS Cachan.

**1. Définition du problème**

$\forall t > 0, \forall x \in (0,1),$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = e \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} + \rho \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.1})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = e \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} + c \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.2})$$

$$-e^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \rho \quad (\text{A3.3})$$

où  $e \ll 1$ .

En  $x = 0$  :

$$c = 1 \quad (\text{A3.4})$$

$$\rho = 0 \quad (\text{A3.5})$$

$$\Phi = 0 \quad (\text{A3.6})$$

En  $x = 1$  :

$$\frac{\partial c}{\partial x}(x=1,t) + \rho(x=1,t) \frac{\partial \Phi}{\partial x}(x=1,t) = 0 \quad (\text{A3.7})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x}(x=1,t) + c(x=1,t) \frac{\partial \Phi}{\partial x}(x=1,t) = 0 \quad (\text{A3.8})$$

$$\Phi(x=1,t) = \Phi_{el}(t) \quad (\text{A3.9})$$

En  $t + T$  :

$$c(x, t+T) = c(x,t) \quad (\text{A3.10})$$

$$\rho(x, t+T) = \rho(x,t) \quad (\text{A3.11})$$

$$\Phi(x, t+T) = \Phi(x,t) \quad (\text{A3.12})$$

avec  $T$  la période adimensionnelle du problème.

**2. Développement en puissance de  $e$** 

On développe les variables sous forme de polynômes en le paramètre  $e$  de la manière suivante, en séparant les composantes présentes uniquement dans le milieu neutre (variables *lentes*) et celles qui les complètent près des électrodes (variables *rapides*) :

$$c(x,t) = \sum_{k \geq 0} e^k (C_k(x,t) + c_k(x,t)) \quad (\text{A3.13})$$

$$\rho(x,t) = \sum_{k \geq 0} e^k (R_k(x,t) + \rho_k(x,t)) \quad (\text{A3.14})$$

$$\Phi(x,t) = \sum_{k \geq 0} e^k (V_k(x,t) + \Phi_k(x,t)) \quad (\text{A3.15})$$

où  $C_k$ ,  $R_k$  et  $V_k$  sont les termes d'ordre  $k$  des variables lentes et  $c_k$ ,  $\rho_k$  et  $\Phi_k$  sont les termes d'ordre  $k$  des variables rapides.

On peut alors réécrire les équations en fonction de ces développements et, si l'on suppose indépendants les différents termes des polynômes (approximation qui est d'autant plus valide que  $e$  est petit devant l'unité), on peut simplifier l'expression des équations en se limitant aux termes de premier ordre. Cette simplification est d'autant plus proche des résultats exacts des équations que les tensions appliquées sont faibles.

**3. Développement dans le milieu neutre**

Les variables se limitent à leur composante lente :

$$c(x,t) = \sum_{k \geq 0} e^k C_k(x,t) \quad (\text{A3.16})$$

$$\rho(x, t) = \sum_{k \geq 0} e^k R_k(x, t) \quad (\text{A3.17})$$

$$\Phi(x, t) = \sum_{k \geq 0} e^k V_k(x, t) \quad (\text{A3.18})$$

Si on injecte (A3.16) à (A3.18) dans (A3.1) à (A3.3) et que l'on isole les termes en fonction de leur puissance en  $e$ , on trouve :

- A l'ordre  $k=0$  :

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{A3.19})$$

$$\frac{\partial R_0(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{A3.20})$$

$$R_0(x, t) = 0 \quad (\text{A3.21})$$

- A l'ordre  $k=1$  :

$$\frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_0}{\partial x} + R_0 \frac{\partial V_0}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.22})$$

$$\frac{\partial R_1(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial R_0}{\partial x} + C_0 \frac{\partial V_0}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.23})$$

$$R_1(x, t) = 0 \quad (\text{A3.24})$$

- A l'ordre  $k=2$  :

$$\frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} + R_1 \frac{\partial V_0}{\partial x} + R_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.25})$$

$$\frac{\partial R_2(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial R_1}{\partial x} + C_1 \frac{\partial V_0}{\partial x} + C_0 \frac{\partial V_1}{\partial x} \right) \quad (\text{A3.26})$$

$$-\frac{\partial^2 V_0(x,t)}{\partial x^2} = R_2 \quad (\text{A3.27})$$

- Les ordres supérieurs s'obtiennent de la même manière.

On considère les conditions aux limites en  $x=0$ . Dans le milieu neutre, les concentrations et densités de charge  $C(x,t)$  et  $R(x,t)$  ne varient pas spatialement :  $C = c(x=0,t) = 1$  et  $R = \rho(x=0,t) = 0$  en tout temps et partout. Elles sont également indépendantes de  $e$ , de sorte que, par récurrence sur les différents ordres de  $e$  :

$$C_0(x,t) = 1, \quad C_k(x,t) = 0 \quad \forall k \geq 1 \quad (\text{A3.28})$$

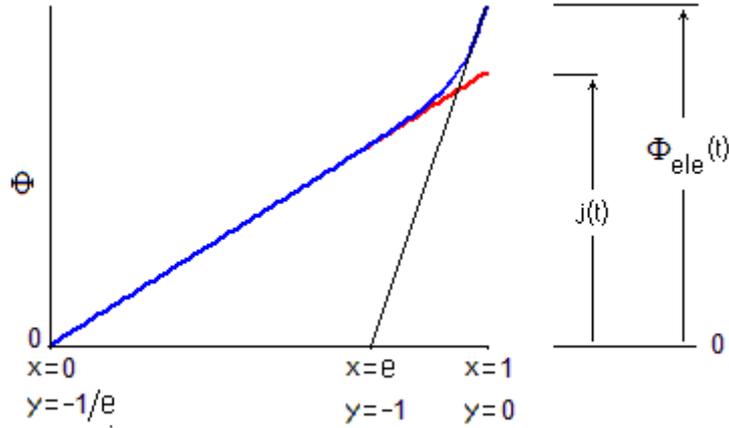
$$R_0(x,t) = 0, \quad R_k(x,t) = 0 \quad \forall k \geq 1 \quad (\text{A3.29})$$

$$V_0(x,t) = j(t) x, \quad V_k(x,t) = 0 \quad \forall k \geq 1 \quad (\text{A3.30})$$

#### **4. Développement à proximité des électrodes**

A proximité des électrodes, le comportement des variables  $c$ ,  $\rho$  et  $\Phi$  diffère de celui des variables  $C$ ,  $R$  et  $V$  dans le milieu neutre. Une composante rapide s'ajoute à la composante lente, pour donner les expressions (A3.13 à A3.15).

On définit la variable rapide  $y = \frac{x-1}{e}$  (figure A3.1).

Fig. A3.1 – Définition des variables lente  $x$  et rapide  $y$ 

Si on injecte (A3.13) à (A3.15) dans (A3.1) à (A3.3) et que l'on isole les termes en fonction de leur puissance en  $\epsilon$ , on trouve (en remplaçant les variables lentes par leurs expressions (A3.28) à (A3.30) :

- A l'ordre  $k=0$  :

$$\frac{\partial^2 c_0}{\partial y^2} + \frac{\partial \rho_0}{\partial y} \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A3.31})$$

$$\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial y^2} + \frac{\partial c_0}{\partial y} \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} = 0 \quad (\text{A3.32})$$

$$-\frac{\partial^2 \Phi_0(x, t)}{\partial x^2} = \rho_0 \quad (\text{A3.33})$$

- A l'ordre  $k=1$  :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial c_1}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + \rho_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + j(t) \rho_0 \right) \quad (\text{A3.34})$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \rho_1}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + c_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + j(t) c_0 \right) \quad (\text{A3.35})$$

$$-\frac{\partial^2 \Phi_1(x, t)}{\partial x^2} = \rho_1 \quad (\text{A3.36})$$

- Les ordres supérieurs s'obtiennent de la même manière.

On considère les conditions aux limites en  $x=1$  ( $y=0$ ). Les équations (A3.7) à (A3.9) peuvent se développer aux différents ordres.

- A l'ordre  $k=0$ , en  $y=0$  :

$$\frac{\partial c_0}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = 0 \quad (\text{A3.37})$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = 0 \quad (\text{A3.38})$$

$$\Phi_0(t) = \Phi_{ele}(t) - j(t) \quad (\text{A3.39})$$

- A l'ordre  $k=1$ , en  $y=0$  :

$$\frac{\partial c_1}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + \rho_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + j(t) \rho_0 = 0 \quad (\text{A3.40})$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + c_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + j(t) c_0 = -j(t) \quad (\text{A3.41})$$

$$\Phi_1(t) = 0 \quad (\text{A3.42})$$

- Les ordres supérieurs s'obtiennent de la même manière.

Les équations (A3.31) et (A3.32) peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial c_0}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \right) = 0 \quad (\text{A3.43})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \rho_0}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \right) = 0 \quad (\text{A3.44})$$

En combinant ces deux expressions aux équations (A3.37) et (A3.38), on trouve le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_0}{\partial y} + \rho_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = 0 & \forall y \geq 0 \\ \frac{\partial \rho_0}{\partial y} + c_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = 0 & \forall y \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A3.45})$$

En considérant que, loin des électrodes ( $y \rightarrow -\infty$ ), les variables  $c_0$  et  $\rho_0$  s'annulent, ce système a pour solutions :

$$c_0(y, t) = \cosh \Phi_0(y, t) - 1 \quad (\text{A3.46})$$

$$\rho_0(y, t) = -\sinh \Phi_0(y, t) \quad (\text{A3.47})$$

D'après (A3.33) et (A3.47), on a :

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \sinh \Phi_0 \quad (\text{A3.48})$$

Intégrant (A3.48) de  $-\infty$  à  $y$ , on obtient :

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \right)^2 - 0 = \cosh \Phi_0 - 1 = 2 \left( \sinh \frac{\Phi_0}{2} \right)^2 \quad (\text{A3.49})$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial y} = \pm 2 \sinh \frac{\Phi_0}{2} \quad (\text{A3.50})$$

Intégrant (A3.50) de  $y$  à 0, en conservant le signe + pour des raisons physiques, on obtient :

$$\ln \left| \tanh \frac{\Phi_0(0,t)}{4} \right| - \ln \left| \tanh \frac{\Phi_0(y,t)}{4} \right| = -y \quad (\text{A3.51})$$

ce qui donne :

$$\Phi_0(y,t) = 4 \operatorname{atanh} \left( e^{-y} \tanh \frac{\Phi_{ele}(t) - j(t)}{4} \right) \quad (\text{A3.52})$$

qu'on peut encore écrire :

$$\Phi_0(y,t) = 4 \operatorname{sign}[\Phi_{ele}(t) - j(t)] \operatorname{atanh}(e^{y-K(t)}) \quad (\text{A3.53})$$

avec  $K(t) = -\ln \left( \left| \tanh \frac{\Phi_{ele}(t) - j(t)}{4} \right| \right)$ .

On remarque, à partir de (A3.53), que :

$$\frac{\partial \Phi_0(y,t)}{\partial t} = \frac{dK(t)}{dt} \frac{\partial \Phi_0(y,t)}{\partial y} \quad (\text{A3.53})$$

avec, par définition :

$$\frac{dK(t)}{dt} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\Phi_{ele}(t) - j(t)}{2}} \left( \frac{dj(t)}{dt} - \frac{d\Phi_{ele}(t)}{dt} \right) \quad (A3.54)$$

Les équations (A3.35) et (A3.41) conduisent au résultat suivant :

$$\int_{-\infty}^0 \frac{\partial \rho_0(y, t)}{\partial t} dy = \left[ \frac{\partial \rho_1}{\partial y} + (1 + c_0) \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + c_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} + j(t) c_0 \right]_{-\infty}^0 = -j(t) \quad (A3.55)$$

A partir de (A3.47) et (A3.53), on trouve :

$$\frac{\partial \rho_0(y, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi_0(y, t)}{\partial t} \cosh \Phi_0 = - \frac{dK(t)}{dt} \frac{\partial \Phi_0(y, t)}{\partial y} \cosh \Phi_0 \quad (A3.56)$$

dont on déduit :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 \frac{\partial \rho_0(y, t)}{\partial t} dy &= - \int_{-\infty}^0 \frac{dK(t)}{dt} \frac{\partial \Phi_0(y, t)}{\partial y} \cosh \Phi_0 dy \\ &= - \frac{dK(t)}{dt} \sinh (\Phi_{ele}(t) - j(t)) \end{aligned} \quad (A3.57)$$

En intégrant (A3.54) dans (A3.57), on trouve :

$$\frac{dK(t)}{dt} \sinh (\Phi_{ele}(t) - j(t)) = \frac{dj(t)}{dt} \cosh \frac{\Phi_{ele}(t) - j(t)}{2} \quad (A3.58)$$

Combinant (A3.55), (A3.57) et (A3.58),  $j(t)$  est alors la solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dj(t)}{dt} = \frac{\partial \Phi_{ele}(t)}{\partial t} - \frac{j(t)}{\cosh \frac{\Phi_{ele}(t) - j(t)}{2}} \quad (\text{A3.59})$$

avec  $j(t+T) = j(t)$ .

Le potentiel adimensionnel  $\Phi$  est alors, à l'ordre zéro, la somme des termes  $V_0$  et  $\Phi_0$ , le deuxième de ces termes s'obtenant après résolution de l'équation (3.67) pour  $j(t)$ . Les concentrations  $c$  et densités de charge  $\rho$  s'expriment quant à elles comme la somme, respectivement, des termes  $C_0$  et  $c_0$  et des termes  $R_0$  et  $\rho_0$ .