



HAL
open science

Migration de gouttes en microfluidique : caractérisation et applications

Axel Huerre

► **To cite this version:**

Axel Huerre. Migration de gouttes en microfluidique : caractérisation et applications. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066333 . tel-01592474

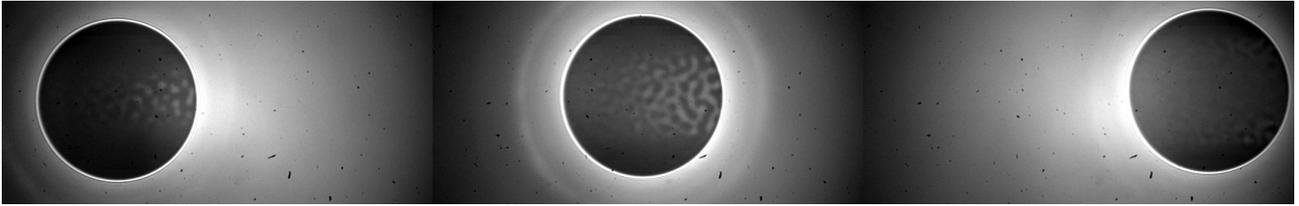
HAL Id: tel-01592474

<https://theses.hal.science/tel-01592474>

Submitted on 25 Sep 2017

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

École doctorale : SCIENCES MÉCANIQUES, ACOUSTIQUE,
ÉLECTRONIQUE & ROBOTIQUE DE PARIS

MIGRATION DE GOUTTES EN MICROFLUIDIQUE : CARACTÉRISATION ET APPLICATIONS

Présentée par

AXEL HUERRE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Soutenance prévue le 23 septembre 2015
devant le jury composé de :

Mme Marie-Caroline JULLIEN
M. Jean-Christophe BARET
M. Philippe MARMOTTANT
Mme Martine BENAMAR
M. Lydéric BOCQUET
M. Christian LIGOURE
Mme Isabelle CANTAT

Directrice de Thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Invitée

An experiment is a question which we ask of Nature, who is always ready to give a correct answer, provided we ask properly, that is, provided we arrange a proper experiment.

– Charles Vernon BOYS, 1896

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Introduction	1
1 Dynamique de gouttes - aspects généraux	3
1.1 Contexte historique du problème	3
1.2 Hydrodynamique des systèmes confinés	5
1.2.1 Propriété du fluide	5
1.2.2 Équations du mouvement	5
1.2.3 Équation de Stokes et nombres adimensionnés	6
1.2.4 Géométrie de Hele-Shaw	8
1.3 Effets de surface : physico-chimie	8
1.3.1 Capillarité, surfactants et mouillage	8
1.3.2 Pression de disjonction	12
1.4 Écoulements biphasiques en microfluidique	16
1.4.1 Bulles	16
1.4.2 Gouttes	21
1.5 Objectifs de la thèse	21
2 Dispositif expérimental	25
2.1 Dispositif microfluidique	25
2.1.1 Objectifs	25
2.1.2 Fabrication	26
2.1.3 Caractérisation et gonflement	28
2.2 Dispositif optique	31
2.2.1 Introduction à la RICM	31
2.2.2 RICM adaptée à la microfluidique	34
3 Mesure et caractérisation de la pression de disjonction	43
3.1 Introduction	43
3.1.1 TFB	43

3.1.2	SFA	45
3.1.3	AFM	45
3.2	Dispositif 'Bike Wheel'	46
3.3	Dispositif 'Pression de Laplace'	48
3.3.1	Épaisseurs différentes	48
3.3.2	Longueurs de Debye différentes	50
4	Dynamique de film de lubrification	53
4.1	Théorie	53
4.1.1	Écoulement dans un film de lubrification : équation maîtresse	54
4.1.2	Bretherton : cas des bulles	59
4.1.3	Cas d'une goutte visqueuse	62
4.1.4	Effet de la pression de disjonction	71
4.2	Expériences	74
4.2.1	SDS, 0.6 CMC	75
4.2.2	SDS, 2 CMC	78
4.3	Pour aller plus loin	83
4.3.1	Discussion	83
4.3.2	Ouverture	85
5	Joystick microfluidique	93
5.1	Introduction	93
5.1.1	Contexte	93
5.1.2	Effets thermiques	94
5.2	Résultats	96
	Conclusion	107
	Articles et brevet	111
A	Développements théoriques	113
A.1	Equation de Stokes	113
A.2	Relation à l'interface	114
A.3	Équation maîtresse	116
A.4	Champs de vitesses	116
A.5	Établissement de l'équation différentielle	117
B	Champs de vitesses pour une bulle	121
B.1	CL stress-free	121
B.2	CL sliding	122
B.3	CL rolling	122

C	Linéarisation pour une goutte	123
D	Traitement des données expérimentales - dynamique	125
D.1	Mesure de la vitesse	125
D.2	Mesure de l'épaisseur du film	126
E	Concentration en SDS	129
F	Calcul du gradient de tension de surface	131
F.1	Vitesse dans le film	131
F.2	Vitesse dans la goutte	131
G	Caractérisation des surfaces de verre	133
	Bibliographie	135

NOMENCLATURE

$2H$	Épaisseur de la cellule de Hele-Shaw
β	Rapport des vitesses de la goutte et du fluide externe défini par $\beta = U_d/U_f$
χ	Rapport des viscosités renormalisé défini par $\chi = m Ca^{2/3}$
$\Delta\gamma_{\text{film}}$	Différence de tension de surface entre l'avant et l'arrière du film plat
δ	Petit paramètre pour la linéarisation de t autour de 1
δ_h	Différence d'épaisseur de film lors de la stratification
ϵ	Épaisseur du film plat adimensionnée définie par $\epsilon = h_\infty/H$
ϵ_m	Constante diélectrique du milieu
γ	Tension de surface
κ	Courbure de l'interface
λ_D	Longueur de Debye
μ_1	Viscosité de la phase interne (0 pour l'air et 25×10^{-3} Pa.s pour l'huile minérale)
μ_2	Viscosité de la phase externe (1×10^{-3} Pa.s pour l'eau)
$\Pi(h)$	Valeur de la pression de disjonction pour une épaisseur de film h
Π_{disj}	Pression de disjonction
Ψ	Potentiel de surface
ρ	Masse volumique du fluide
$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$	Champ des vitesses
Bo	Nombre de Bond
Ca	Nombre capillaire
Ca^*	Nombre capillaire critique séparant les régimes RP et RC
e	Charge élémentaire, $e=1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

f	Facteur d'épaississement défini par $f = h_\infty / h_{\text{Breth}}$
f_0	Facteur d'épaississement pour une viscosité nulle ($f_0 = 1$)
f_p	Facteur d'épaississement maximal ($f_p = 4^{2/3}$)
f_∞	Facteur d'épaississement pour un rapport des viscosités infini ($f_\infty = 2^{2/3}$)
H	Demie épaisseur de la cellule de Hele-Shaw
$h(x)$	Épaisseur du film de lubrification en un point x le long de l'interface
h_{Breth}	Épaisseur du film de lubrification trouvée par Bretherton (cas stress-free), définie par $h_{\text{Breth}} = 1.34 H Ca^{2/3}$
h_{max}	Épaisseur du film de lubrification la plus grande lorsqu'il y a une décomposition spinodale
h_{min}	Épaisseur du film de lubrification la plus faible lorsqu'il y a une décomposition spinodale
h_∞	Épaisseur du film de lubrification dans le film plat
h_Π	Épaisseur du film de lubrification lorsque $U_d=0$
h_{roll}	Épaisseur du film de lubrification dans un cas rolling ($U_{\text{int}}=0$), définie par $h_{\text{roll}} = 4^{2/3} h_{\text{Breth}}$
h_{sli}	Épaisseur du film de lubrification dans un cas sliding ($U_{\text{int}}=U_d$), définie par $h_{\text{sli}} = 2^{2/3} h_{\text{Breth}}$
K	Solution de l'équation caractéristique d'ordre 3 liée à l'équation différentielle sur t
k_B	Constante de Boltzmann, $k_B=1.4 \cdot 10^{23}$ J/K
m	Rapport des viscosités entre la phase interne et la phase externe défini par $m = \mu_1 / \mu_2$
m^*	Rapport des viscosités au delà duquel on observe un épaississement pour le modèle de Teletzke modifié
n^0	Densité ionique
N_A	Constante d'Avogadro, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
P	Pression en un point
Pe	Nombre de Péclet
$Q(x)$	Débit volumique en un point x
R	Rayon de la goutte vue du dessus (ménisques compris)
r	Rayon du capillaire

r_{mic}	Rayon caractéristique d'une micelle
r_p	Taille caractéristique d'un pore dans une cellule de TFB
Re	Nombre de Reynolds
T	Température
t	Épaisseur du film de lubrification adimensionnée définie par $t = h/h_\infty$
U_{int}	Vitesse du fluide à l'interface
U_{pat}	Vitesse des motifs de décomposition spinodale
U_d	Vitesse de la goutte
U_f	Vitesse du fluide externe
We	Nombre de Weber
X, Y	Variables spatiales adimensionnées par $h_\infty/(3Ca)^{1/3}$
x, y	Variables spatiales dans le sens de l'écoulement et perpendiculairement
AFM	Atomic Force Microscopy
C	Concentration en électrolyte
CBF	Common Black Film, film stable le plus épais dans la théorie DLVO
cmc	Concentration micellaire critique
HLB	Balance hydrophile lipophile
INA	Illumination Numerical Apperture, demi-angle au sommet du cône d'illumination sous microscope
NBF	Newton Black Film, film stable le plus mince dans la théorie DLVO
RC	Régime capillaire ($Ca > Ca^*$)
RICM	Reflection Interference Contrast Microscopy
RP	Régime de pression de disjonction ($Ca < Ca^*$)
SFA	Surface Force Apparatus
TFB	Thin Film Balance

INTRODUCTION

Depuis maintenant une dizaine d'années, la microfluidique est une branche scientifique en pleine expansion. Les motivations de cet engagement sont aussi bien fondamentales que techniques. En effet, le champ d'application embrassé par cette science nouvelle est très complet. Il va de la biologie avec la PCR (amplification de l'ADN) sur puces à la pharmacologie (microréacteurs et agents porteurs de principes actifs) en passant par la microfluidique digitale (technologies d'écrans, jets d'imprimantes, biotechnologies, etc...).

Cette dernière est la branche de la microfluidique qui s'intéresse plus particulièrement au comportement des gouttes dans les microcanaux. Devenues en quelques années un outil de prédilection pour les physiciens, les gouttes demandent à être manipulées et contrôlées. Ceci ne peut bien entendu se faire sans une bonne compréhension des mécanismes physiques régissant l'écoulement et le comportement de ces objets. La volonté de manipuler des gouttes dans des microcanaux émerge de deux motivations distinctes mais complémentaires. La première est de créer un outil permettant la synthèse rapide de gouttes parfaitement calibrées qui trouve de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire ou bien la pharmacologie. La seconde vient des applications de laboratoires sur puces où les gouttes sont considérées comme des microréacteurs dans lesquels les composants sont isolés dans des volumes très faibles.

Ces avantages ont tout de même un prix : les phénomènes physiques dominants sont différents de ceux classiquement identifiés dans des systèmes de tailles millimétriques ou plus grands. De plus, la déformabilité des interfaces des gouttes engendre des problèmes tels que la variation de la tension de surface et l'impact sur la dynamique de gouttes par exemple est très important. Ceci est dû au fait que les mécanismes physiques dominant aux échelles micrométriques diffèrent de ceux aux échelles millimétriques, la plupart des lois régissant ces systèmes doivent donc être revues.

Ce travail est consacré à l'étude de l'écoulement de gouttes confinées dans des canaux micrométriques. En couplant une méthode interférentielle aux techniques classiques de microfluidique, nous avons pu étudier la dynamique des films de mouillage nanométriques et caractériser les effets physico-chimiques prépondérants à ces échelles. Plus largement, nous essaierons d'inscrire ce travail dans la grande famille des dépôts de films minces qui de Landau à nos jours intéresse encore les physiciens et physico-chimistes.

Ce manuscrit est découpé en cinq chapitres. Dans le Chapitre 1, les concepts principaux

d'hydrodynamique et de physico-chimie seront présentés afin d'éclairer les différentes problématiques de ce travail. Le Chapitre 2 nous permettra d'évoquer les outils microfluidiques utilisés ainsi que la technique de microscopie originale développée pour mesurer précisément l'épaisseur des films de mouillages nanométriques. Grâce à ces outils, nous présenterons dans le Chapitre 3 les résultats d'une étude comparative de mesure de la pression de disjonction. Cette force qui stabilise les films fortement confinés, très étudiée dans la communauté 'mousse', sera caractérisée pour notre configuration verre-film-huile. Après cette caractérisation des interfaces dans un cas statique, nous verrons au Chapitre 4 la complexité de la dynamique des films de lubrification et validerons certains modèles théoriques. Enfin le Chapitre 5 récapitulera une partie des travaux effectués en collaboration avec un autre étudiant en thèse, Vincent Miralles, sur un système d'actuation thermique pour la microfluidique digitale.

DYNAMIQUE DE GOUTTES - ASPECTS GÉNÉRAUX

1.1 Contexte historique du problème

En 1959, Sir G. Taylor et P. G. Saffman publient *A note on the motion of bubbles in Hele-Shaw cell and porous media* [1] dans lequel ils expliquent le déplacement d'une interface entre deux fluides visqueux non miscibles dans une cellule de Hele-Shaw. Celle-ci fut inventée par Henry Selby Hele-Shaw (Figure 1.1) et consiste en la confection d'une boîte 2D dans laquelle s'écoule un fluide. Elle a d'abord été utilisée pour visualiser l'écoulement autour d'obstacles [2] et créa la polémique lorsque Osborne Reynolds prédit l'apparition de turbulences... En réalité, Hele-Shaw montra que l'écoulement d'un fluide suffisamment confiné était toujours laminaire !

Dans l'article de Taylor et Saffman, l'étude sur les bulles est alors une simple annexe au problème classique de la croissance de 'doigts visqueux' car l'apparition de bulles est récurrente et gênante dans ces expériences. La résolution partielle de ce problème expérimental porte sur une bulle de taille finie, en mouvement stationnaire dans une cellule de Hele-Shaw remplie d'un fluide visqueux soumis à un gradient de pression. Les auteurs font l'hypothèse de viscosité négligeable à l'intérieur de la bulle (pression uniforme) et ignorent la gravité ce qui leur permet de calculer la vitesse du fluide. Ensuite, en définissant correctement les fonctions de courant et de potentiel des vitesses, Taylor et Saffman décrivent le problème différentiel. Les conditions aux limites sont prises à l'interface en tenant compte du saut de pression qui est constant le long de l'interface. De plus, ils considèrent que la bulle mouille la paroi (pas de film de lubrification entre la goutte et les parois). En somme, la bulle est considérée cylindrique et le gaz en contact avec la paroi. Grâce à ceci, ils trouvent une infinité de solutions analytiques.

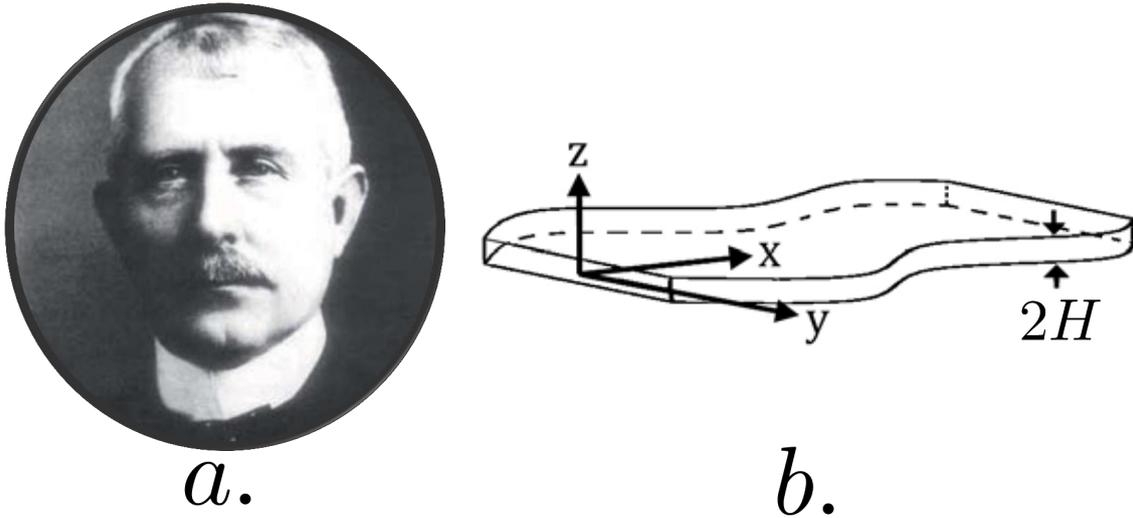


FIGURE 1.1: **a** : Henry Selby Hele-Shaw ; **b** : Schéma d'une cellule de Hele-Shaw.

La résolution mathématique finale montre que la vitesse de la bulle U_d normalisée par la vitesse du fluide porteur U_f peut prendre une infinité de valeurs entre 1 et $+\infty$. Les auteurs se rendent ensuite compte que physiquement, une seule de ces vitesses est sélectionnée mais les justifications ne sont pas évidentes. Cependant, la valeur $U_d = 2U_f$ semble correspondre à leurs observations expérimentales et correspond au cas où la goutte est circulaire.

A cette époque, on considère donc qu'une goutte va deux fois plus vite que le fluide qui la transporte avec cependant de fortes réserves quant à la validité de ce résultat.

A la fin des années 1980, l'hypothèse du saut de pression constant à l'interface est revue par Tanveer intégrant la tension de surface dans les équations [3]. L'arrivée de l'informatique et l'introduction de ce nouveau paramètre permet au mathématicien de lever la dégénérescence des équations établies par Taylor et Saffman. On s'intéresse alors aux différentes formes que peuvent prendre les bulles quand elles sont soumises à un déplacement. En particulier, en 1988, Kopf-Sill et Homsy font une étude systématique de la dynamique des bulles [4] : pour différentes vitesses, ils relèvent la forme des bulles. Ils pensent pouvoir classifier celles-ci dans six catégories mais la conclusion rend compte du potentiel et formidable champ de la physique des fluides qu'ils découvrent : 'The bubble problem is as rich and complex as the viscous fingering problem.'

C'est dans ce contexte que nous avons abordé les problèmes de dissipation visqueuse dans les milieux confinés en microfluidique. Le développement récent des méthodes microfluidiques et l'apport des simulations et de la matière molle portent un nouveau regard sur les transports de gouttes à ces échelles. Les interactions entre hydrodynamique et physico-chimie aux interfaces amènent une richesse et un potentiel scientifique à la fois fondamental et appliqué. Dans ce premier chapitre, nous exposerons les différentes spécificités de ce travail au niveau

hydrodynamique et physico-chimique.

1.2 Hydrodynamique des systèmes confinés

Depuis l'antiquité et la compréhension de la statique des fluides, l'hydrodynamique est une partie des sciences les plus étudiées de par ses applications pour la société et ses expériences souvent très visuelles et esthétiques. Cet énoncé est aujourd'hui encore d'actualité et de nombreux groupes à travers le monde étudient tous les types d'écoulements imaginables. La microfluidique, science des écoulements aux échelles micrométriques, s'est développée rapidement depuis une vingtaine d'année [5, 6, 7, 8, 9]. Cet outil technologique, profitant de la miniaturisation des techniques liées à l'électronique, a permis de mieux comprendre les phénomènes liés aux écoulements poreux, aux écoulements sanguins [10] ainsi qu'aux assemblages micrométriques [11] par exemple. L'écoulement d'un fluide quelconque nécessite avant tout de définir les propriétés du fluide, puis du type d'écoulement et enfin de la géométrie.

1.2.1 Propriété du fluide

Une des propriétés essentielle qui nous vient à l'esprit pour décrire l'écoulement d'un fluide est sa viscosité. Plusieurs grandeurs physiques y sont en réalité liées. C'est une quantité tensorielle mais il est possible, en général, de l'exprimer sous la forme d'une grandeur scalaire μ . Elle peut être vue comme la résistance à l'écoulement des différentes couches d'un fluide les unes sur les autres. Si l'on considère deux couches d'un fluide notées S_1 et S_2 ayant une vitesse relative dv , on peut écrire la force \mathbf{F} qui s'exerce sur la couche S_2 séparée de S_1 par une distance dz . La viscosité dynamique μ est alors définie par la relation entre la norme de cette force F et le taux de cisaillement dv/dz :

$$F = \mu S_1 \frac{dv}{dz}$$

Dans toute la suite de notre étude, les fluides étudiés sont Newtoniens et on considèrera donc la viscosité comme constante et indépendante du gradient de vitesse. Une fois la propriété de viscosité de notre fluide définie, on peut s'intéresser aux équations gouvernant son écoulement.

1.2.2 Équations du mouvement

Afin de caractériser l'équation de l'écoulement, on peut d'abord écrire de manière générale le principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}} + \rho\mathbf{f}$$

où t représente le temps ; ρ désigne la masse volumique du fluide ; $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ désigne la vitesse d'une particule fluide ; p désigne la pression ; $\bar{\bar{\tau}} = (\tau_{i,j})_{i,j}$ est le tenseur des contraintes visqueuses et \mathbf{f} désigne la résultante des forces massiques s'exerçant dans le fluide.

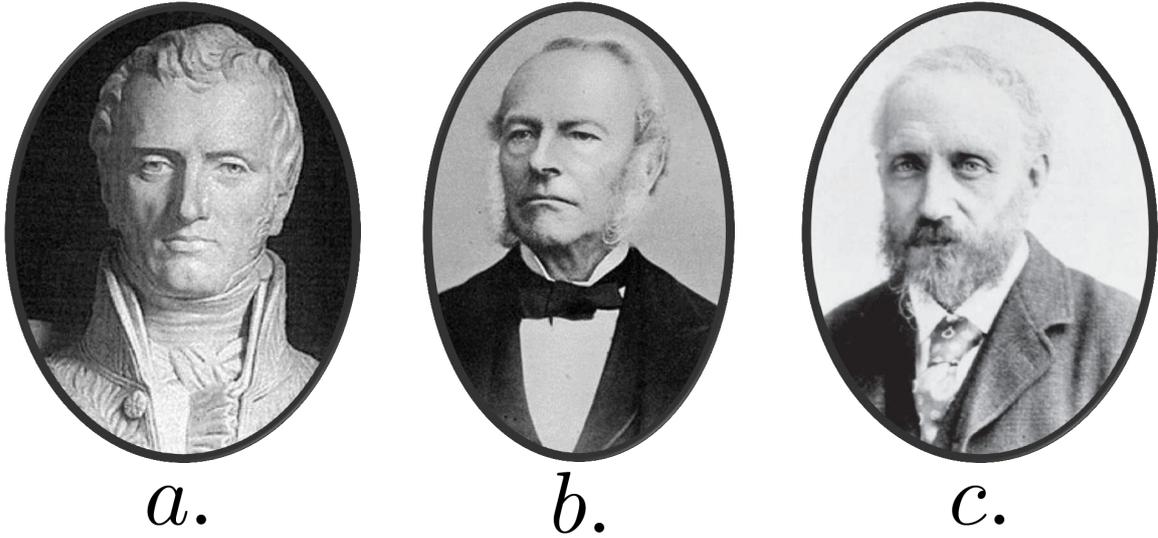


FIGURE 1.2: **a** : Claude-Louis Navier (1785-1836); **b** : Sir George Stokes (1819-1903); **c** : Osborne Reynolds (1842-1912)

Si on considère le fluide Newtonien, le tenseur des contraintes visqueuses est proportionnel à la partie symétrique du tenseur des taux de déformation :

$$\bar{\tau} = \mu [(\nabla \otimes \mathbf{v}) + (\nabla \otimes \mathbf{v})^t] + \zeta (\nabla \cdot \mathbf{v}) \bar{I}$$

où μ désigne la viscosité dynamique du fluide; ζ désigne la viscosité de volume du fluide et \bar{I} désigne le tenseur unité. Les équations précédentes sont très générales et peuvent être utilisées pour décrire des écoulements géologiques, atmosphériques mais aussi autour d'un bateau, d'un nageur et même décrire les échelles les plus petites comme l'envahissement de pores. Dans notre cas, les écoulements étudiés sont incompressibles (vitesse très faible devant la vitesse de propagation du son), ce qui mène à une première simplification. En effet, l'équation d'incompressibilité s'écrit $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ et donc on peut finalement écrire l'équation de Navier-Stokes (figure 1.2(a-b)) :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}$$

avec $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ la viscosité cinématique.

1.2.3 Équation de Stokes et nombres adimensionnés

Lorsqu'un fluide visqueux s'écoule *lentement*, dans une géométrie *confinée*, les effets visqueux dominent sur les effets inertiels. Son écoulement est alors appelé écoulement de Stokes. On peut évaluer dans l'équation précédente l'ordre de grandeur des termes inertiels et vis-

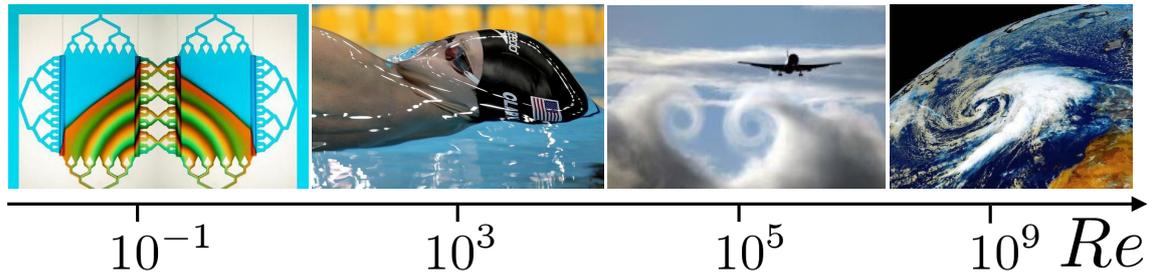


FIGURE 1.3: Ordre de grandeur des nombres de Reynolds pour des exemples choisis. Pour la microfluidique, on a en général $Re \ll 1$.

queux. Soit U_f la vitesse caractéristique et H l'échelle caractéristique de taille, on a alors :

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \sim \frac{\rho U_f^2}{H}$$

et

$$\mu \Delta \mathbf{v} \sim \frac{\mu U_f}{H^2},$$

Pour négliger le terme inertiel devant le terme visqueux, il faut que

$$\frac{\rho U_f^2}{H} \ll \frac{\mu U_f}{H^2}, \text{ soit } \frac{\rho U_f H}{\mu} \ll 1$$

Cette condition nous permet de définir le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho U_f H}{\mu} \quad (1.1)$$

Mis en évidence en 1883 par Osborne Reynolds (figure 1.2.c), il caractérise la nature du régime d'écoulement (laminaire, transitoire, turbulent). La figure 1.3 illustre la morphologie différente des écoulements pour des exemples typiques lorsque le nombre de Reynolds varie. Dans le cas de la microfluidique, l'échelle caractéristique est micrométrique et les vitesses rencontrées sont inférieures au millimètre par seconde, ce qui assure $Re \ll 1$. On obtient alors pour un fluide newtonien incompressible en régime permanent et à faible nombre de Reynolds, l'équation de Stokes :

$$\mu \Delta \mathbf{v} = \nabla p - \rho \mathbf{f} \quad (1.2)$$

Contrairement à l'équation de Navier-Stokes, la linéarité de l'équation confère à ses solutions plusieurs propriétés bien particulières :

- unicité de la solution pour des conditions aux limites données ;
- additivité des solutions ;
- réversibilité spatiale des solutions.

La force extérieure \mathbf{f} peut être écrite sous la forme $\mathbf{f} = (\nabla p_0)/\rho$ dans le cas où elle dérive d'un potentiel (par exemple pour les forces de gravité, ∇p_0 représente le gradient de pression

hydrostatique). On peut alors intégrer ce terme de manière implicite dans le gradient des pressions, ce qui donne finalement :

$$\mu \Delta \mathbf{v} = \nabla p \quad (1.3)$$

Cette équation est valide pour les écoulements à petites échelles (mouvement de cellules, écoulements dans les milieux poreux, microfluidique...), mais aussi pour des fluides très visqueux et/ou de faible vitesse (manteau terrestre, glaciers, miel...). La géométrie particulière de certains écoulements permet de simplifier encore cette équation et d'en donner des solutions analytiques simples.

1.2.4 Géométrie de Hele-Shaw

Une cellule de Hele-Shaw consiste en deux plans très rapprochés l'un de l'autre entre lesquels on injecte un ou plusieurs fluides comme illustré sur la figure 1.1.b. Cette géométrie particulière permet de calculer facilement la vitesse $u(y)$ du fluide de viscosité μ_2 selon la direction d'écoulement x :

$$u(y) = -\frac{\partial p}{\partial x} \frac{1}{2\mu_2} y(2H - y) \quad (1.4)$$

où p est la pression dans la cellule. La vitesse u ne dépend pas de x mais seulement de la direction normale à l'écoulement y . Cette équation peut être moyennée sur l'épaisseur de la cellule de Hele-Shaw $2H$:

$$U_f = -\frac{H^2}{3\mu_2} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.5)$$

Ces équations permettent de décrire l'écoulement d'un fluide à faible nombre de Reynolds et dans certaines géométries. Cependant, les choses peuvent se compliquer en présence de gouttes de par le couplage entre les deux fluides au travers de l'interface.

1.3 Effets de surface : physico-chimie

1.3.1 Capillarité, surfactants et mouillage

1.3.1.1 Capillarité

La capillarité se réfère à l'étude des interfaces entre deux liquides non-miscibles [12] (typiquement de l'air et de l'eau, de l'huile et de l'eau). Une goutte d'huile dans l'eau possède une forme bien définie qui implique la présence d'une force (ou tension) maintenant cette géométrie bien particulière, c'est la tension de surface (voir figure 1.4.a)! Lorsque l'on cherche à créer de l'interface entre deux fluides, il faut fournir de l'énergie au système (par exemple pour faire une mayonnaise). Si on augmente la surface A de l'interface d'une quantité dA , il faut fournir un travail δW proportionnel au nombre de molécules à amener à l'interface, soit

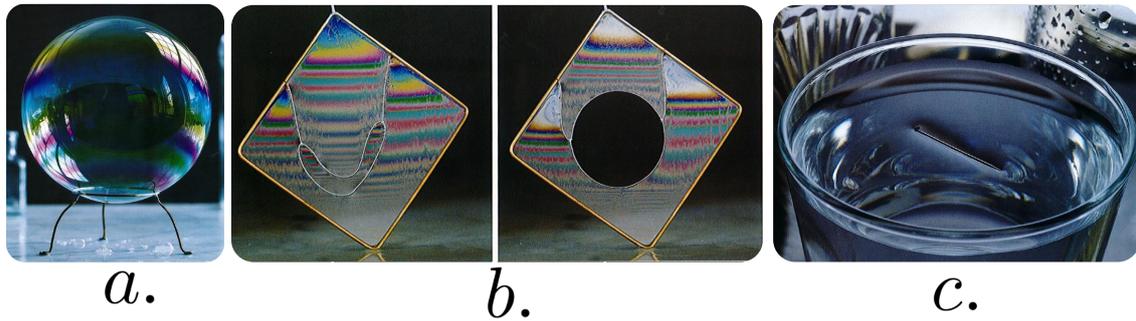


FIGURE 1.4: Différentes manifestations de la tension de surface [13]. **a** : Gouttes et bulles forment des sphères parfaites. **b** : La tension de surface s'applique normalement à l'interface. **c** : La tension de surface peut contrer la gravité.

à dA :

$$\delta W = \gamma dA$$

où γ est la tension de surface. Elle peut être vue comme une force par unité de longueur (unité N.m^{-1}). Sur la figure 1.4.b, la boucle de fil attachée au cadre prend une forme quelconque lorsqu'on la pose sur un film de liquide (à gauche) tendue dans le cadre. Si l'on perce le film de liquide dans la boucle, la tension de surface tend à s'exercer selon la normale à la nouvelle interface liquide-air et ainsi la forme adoptée par la boucle est un cercle. Sur la figure 1.4.c, la force développée sur l'aiguille est assez importante pour l'empêcher de couler. Si l'on rajoute du détergent, la tension de surface diminue et l'aiguille coule !

La tension de surface est aussi à l'origine de la surpression à l'intérieur d'une bulle ou d'une goutte. Ce phénomène a été mis en évidence en 1805 par Laplace [14]. Pour une goutte sphérique de rayon R , le saut de pression vaut :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

Cette relation appelée loi de Laplace a pour conséquence que la pression à l'intérieur d'une petite goutte est plus élevée qu'à l'intérieur d'une grande. De manière générale, pour une surface possédant des rayons de courbures R et R' (> 0 ou < 0), on a :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (1.6)$$

En pratique, pour une goutte de rayon R confinée dans une cellule de Hele-Shaw de hauteur $2H$ (on a donc $R \gg H$), $\Delta P \sim \gamma/H$. De plus, on peut définir plusieurs nombres sans dimension liés à la goutte. Le nombre capillaire, Ca , représente la résistance de la goutte de viscosité μ à la déformation lorsqu'elle subit un cisaillement (vitesse U). Il s'exprime comme le rapport des contraintes visqueuses sur la pression capillaire :

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} \quad (1.7)$$

Le nombre de Weber, We , représente l'importance des effets inertiels par rapport aux effets de capillarité :

$$We = \frac{\rho U^2 L}{\gamma} \quad (1.8)$$

où L est une distance caractéristique et ρ la masse volumique du fluide. Finalement, le nombre de Bond, Bo , permet de comparer les effets de la gravité et de la capillarité :

$$Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma} \quad (1.9)$$

Tous ces nombres permettront de négliger certaines contributions devant la capillarité lorsqu'ils seront très faibles.

1.3.1.2 Mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat (solide ou liquide). Il permet de comprendre par exemple l'étalement d'une goutte sur une surface de verre. Le mouillage peut être total (grande affinité du liquide pour le substrat) ou partiel. Pour différencier ces deux cas, on définit le paramètre d'étalement S comme la différence entre l'énergie de surface du substrat sec et mouillé :

$$S = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma)$$

où γ_S est la tension de surface pour le couple solide-air puis respectivement les couples liquide-solide et liquide-air. Si $S > 0$, il y a mouillage total, sinon on est en mouillage partiel. Dans le cas de la microfluidique à deux phases, les canaux doivent être traités de façon à ce que l'on soit en situation de mouillage total pour la phase externe. Pour des gouttes d'huile dans l'eau, les canaux sont donc hydrophiles, hydrophobes dans le cas contraire. De plus, pour stabiliser ces émulsions et faciliter leur création, l'utilisation d'agents de surfaces (appelés surfactants ou tensioactifs) est souvent nécessaire.

1.3.1.3 Surfactants

Un surfactant est un composé amphiphile qui permet d'abaisser la tension de surface. Il s'adsorbe naturellement aux interfaces car il est composé d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (figure 1.5.a). Dans la plupart des cas, la partie hydrophobe est formée de chaînes aliphatiques $CH_3(CH_2)_n$. La partie hydrophile est en général un ion (cation ou anion) qui forme une tête polaire ou alors une chaîne courte soluble dans l'eau (possibilité de liaisons-H). Par analogie avec les pH des acides ou des bases, Griffin [15] a défini la balance hydrophile-lipophile (HLB) qui détermine si un surfactant est soluble plutôt dans l'eau ($HLB > 7$) ou plutôt dans l'huile ($HLB < 7$). Lorsque ces surfactants se retrouvent dans une phase en volume, ils peuvent s'associer sous forme de micelles (figure 1.5.b). Ils mettent alors

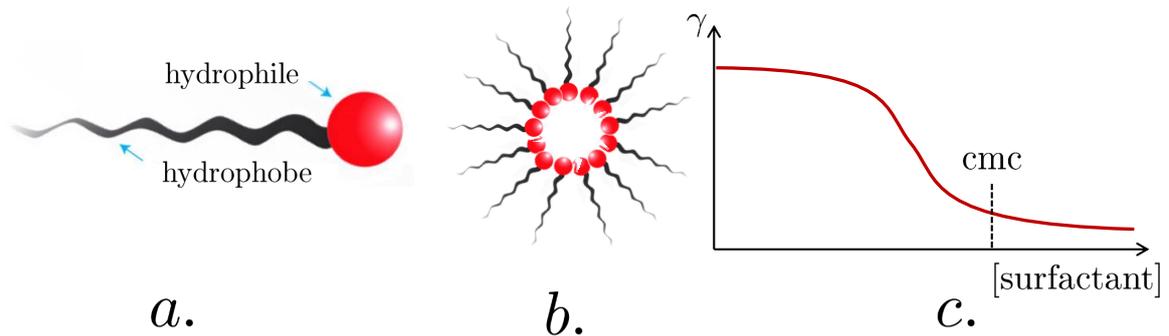


FIGURE 1.5: Propriétés des surfactants. **a** : Structure du surfactant ; **b** : Exemple de micelle ; **c** : Exemple d'évolution de la tension de surface avec la concentration en surfactant. La concentration micellaire critique (cmc) est définie lorsque la tension de surface ne diminue plus.

en commun leurs parties hydrophiles (pour des surfactants dans l'huile) de manière à n'exposer au liquide que des parties hydrophobes. Ce comportement apparaît au delà d'une concentration appelée concentration micellaire critique (cmc). Les micelles peuvent avoir différentes formes et il existe pour un surfactant donné un diagramme de phase potentiellement complexe décrivant la structure géométrique résultant de l'association des surfactants (sphères, feuillets, cordes...) [16, 17]. La cmc est aussi caractéristique puisqu'elle définit la concentration au delà de laquelle l'ajout de surfactant en volume ne fait plus varier la tension de surface (figure 1.5.c). La présence de ces molécules diminuant la tension de surface, s'il existe à l'interface une inhomogénéité spatiale de concentration, il y aura une inhomogénéité de la tension de surface. Un gradient de tension de surface crée un écoulement à l'interface qui peut entraîner une partie du fluide et générer un écoulement en volume. Cet effet, appelé effet Marangoni, est décrit pour la première fois par Thomson en 1855 [18]. La contrainte associée est :

$$\sigma = \frac{d\gamma}{dx} \quad (1.10)$$

si x est la direction du gradient de concentration du tensioactif (en général parallèle à l'interface). Si sous l'interface se situe un liquide de viscosité μ , celui-ci sera entraîné avec une vitesse u telle que :

$$\mu \frac{du}{dy} = \frac{d\gamma}{dx} \quad (1.11)$$

avec y la direction normale à l'interface. Ce phénomène tend à homogénéiser la concentration surfacique en tensioactif.

Pour notre étude de gouttes d'huile dans l'eau, nous avons choisi un surfactant très répandu, le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate). Il est composé d'une chaîne de 12 carbones et d'une tête sulfate chargée négativement (figure 1.6.a). Au delà de la cmc (2.36 g/L ou 8.18 mM), les micelles formées sont sphériques de taille autour de 6 nm (figure 1.6.b-c). Lorsque l'on ajoute

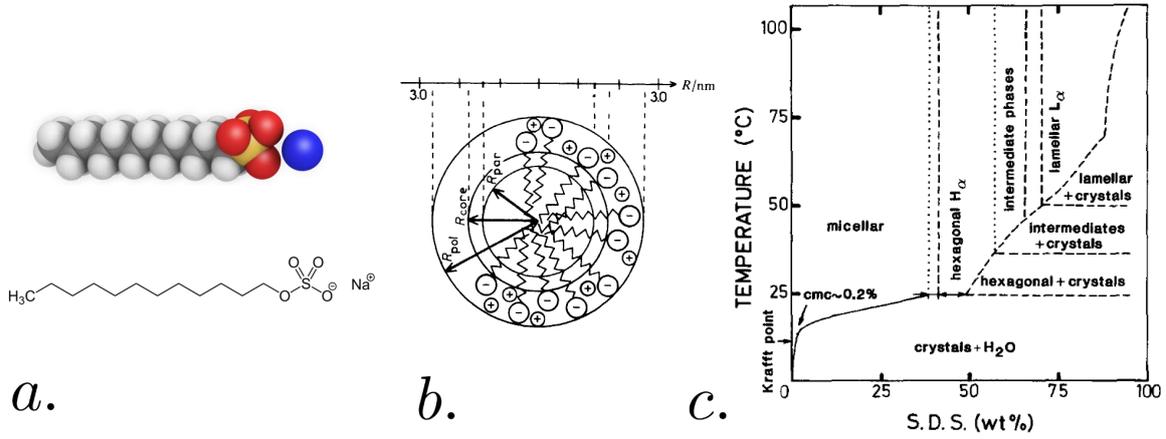


FIGURE 1.6: Caractéristiques du SDS. **a** : Schéma et vue 3D du SDS ; **b** : Taille de la micelle de SDS [20] ; **c** : Diagramme de phase du SDS dans l'eau [17]

du NaCl à la solution de SDS, la concentration micellaire critique chute fortement [19]. Ainsi, elle passe de 2.36 à 0.17 g/L lorsqu'on passe de 0 à 0.4 M pour la concentration en NaCl.

Ces agents de surface servent à stabiliser les interfaces en abaissant la tension de surface mais d'autres effets, comme ceux du confinement, peuvent stabiliser un film de liquide.

1.3.2 Pression de disjonction

La pression de disjonction Π_{disj} est introduite pour la première fois par Derjaguin en 1936 pour décrire la pression qui apparaît dans un film plat lorsque celui-ci est confiné entre deux plans [21]. Cette surpression rend compte des effets d'interactions moléculaires entre les deux plans, à travers le film. Elle devient importante pour des films d'eau lubrifiant des gouttes d'huile pour des distances inférieures à 100 nm typiquement. Elle peut se définir comme l'énergie nécessaire (G) pour augmenter l'épaisseur du film (h) à aire (A), température (T) et pression constante (P) :

$$\Pi_{\text{disj}} = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,P,A} \quad (1.12)$$

On remarque que la définition fait qu'elle est positive lorsque les interactions sont globalement répulsives (film stabilisé).

1.3.2.1 Différentes composantes de la pression de disjonction

Comme illustré sur la figure 1.7, la pression de disjonction peut se diviser en plusieurs contributions. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [22, 23]) propose de rendre compte des interactions à travers trois termes : un terme électrostatique Π_{elec} , un terme lié aux interactions de van der Waals Π_{vdW} et un terme stérique Π_{steric} .

$$\Pi_{\text{disj}} = \Pi_{\text{elec}} + \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_{\text{steric}} \quad (1.13)$$

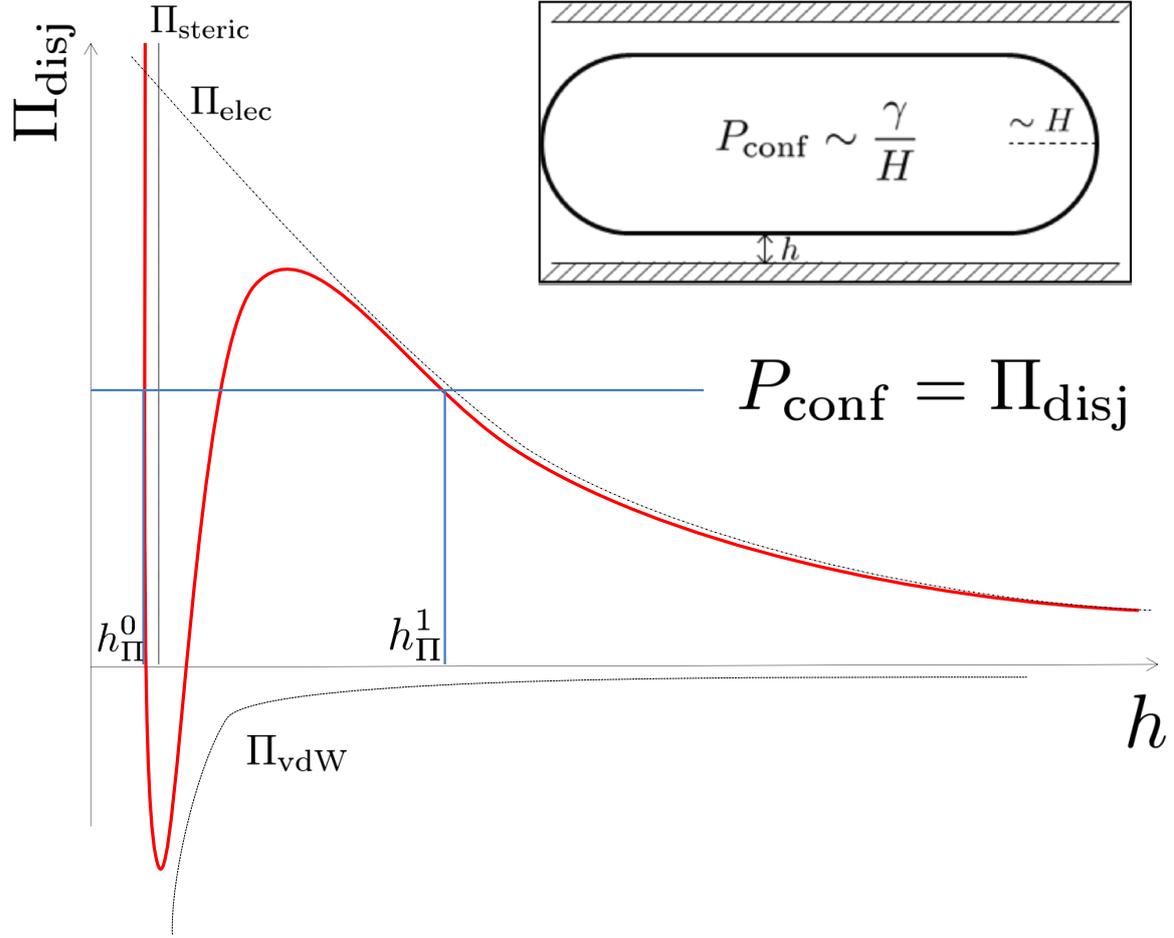


FIGURE 1.7: Schéma d'une isotherme de pression de disjonction. Les différentes contributions sont : stérique (Π_{steric}), électrostatique (Π_{elec}) et de van der Waals (Π_{vdW}). Une pression P_{conf} imposée mène à deux épaisseurs stables (h_{Π}^0 et h_{Π}^1) et une instable. Insert : configuration d'équilibre du film d'eau. La pression dans le film est imposé par la géométrie du système.

Le terme d'interaction électrostatique est répulsif et rend compte de la répulsion entre deux interfaces chargées que l'on essaie d'approcher. Elle a une portée de quelques longueurs de Debye, celle-ci est définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_m k_B T}{8\pi n^0 e^2}} \sim C^{-1/2} \quad (1.14)$$

où n^0 est la densité ionique, e la charge élémentaire, ϵ_m la constante diélectrique du milieu, T la température, k_B la constante de Boltzmann, et C la concentration en électrolyte (mol/L).

$$\Pi_{\text{elec}} = \alpha(\Psi) \cdot e^{-h/\lambda_D} \quad (1.15)$$

pour deux plans séparés d'une distance h . Le terme $\alpha(\Psi)$ est une fonction du potentiel électrique de surface Ψ . Pour un potentiel de surface constant et faible, pour des distances

grandes devant la longueur de Debye, on peut linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann et écrire [23] :

$$\alpha(\Psi) = 64n^0k_B T \tanh^2 \left(\frac{e\Psi}{4k_B T} \right) \quad (1.16)$$

L'équation de Grahame permet de relier la charge de surface σ_S au potentiel de surface Ψ pour des ions de charge 1 :

$$\sigma_S = \sqrt{8n_0\epsilon_m k_B T} \sinh \left(\frac{e\Psi}{2k_B T} \right) \quad (1.17)$$

Les interactions de van der Waals sont elles décrites par

$$\Pi_{\text{vdW}} = \frac{-A}{6\pi h^3} \quad (1.18)$$

avec A la constante de Hamaker. Dans le cas de nos films de lubrification, la constante de Hamaker est positive et les forces de van der Waals sont donc attractives¹. Finalement, les interactions stériques, qui représentent l'interaction de cœur dur entre les têtes des surfactants (répulsive) s'exprime :

$$\Pi_{\text{steric}} = \frac{C}{h^9} \quad (1.19)$$

La forme d'isotherme lié à ces trois interactions est tracée sur la figure 1.7. Elle possède deux branches stables : une à très faible épaisseur appelé film noir de Newton (NBF, h_{Π}^0) et une à plus grande épaisseur appelé film noir commun (CBF, h_{Π}^1).

1.3.2.2 Pression de disjonction oscillante

Dans certaines conditions, un autre terme de pression de disjonction est à prendre en compte, d'origine stérique lui aussi, mais lié au phénomène de stratification. Jean Perrin observe pour la première fois en 1918 ce phénomène [25] : lorsqu'un film de liquide contenant des surfactants à une concentration importante par rapport à la cmc draine, l'épaisseur diminue par sauts discrets : h , $h - \delta_h$, $h - 2\delta_h$, etc... La nouvelle épaisseur apparaît par nucléation puis ce domaine s'étend. Le saut d'épaisseur δ_h est typiquement de l'ordre de 10 nm . Plus tard, ce phénomène est attribué à la présence de micelles. Au-dessus d'une certaine fraction volumique, les micelles forment une couche stratifiée qui est expulsée lors du drainage [26, 27, 28]. La stratification peut être étendue également aux colloïdes ou agrégats lorsqu'ils atteignent une fraction volumique suffisante dans le film [29]. Dans le cas de micelles, la fraction volumique critique à partir de laquelle la stratification est observée est estimée à 5% en l'absence de sel [26] et croît avec la concentration en sel. D'autre part, le nombre de couches totales nucléées décroît lorsque la concentration en sel croît. La stratification est décrite par un terme stérique de pression de disjonction, oscillant. Israelachvili [30] a proposé une expression générale de ce terme, reprise dans le cas du film liquide par Kralchevsky [28] et Bergeron [27] :

$$\Pi_{\text{strat}} = \Pi_0(c_{\text{mic}}) \cdot \cos \left(\frac{2\pi h}{\delta_h} \right) \cdot e^{-h/\delta_h} \quad (1.20)$$

1. http://courses.washington.edu/overney/Material/Handout_List.html

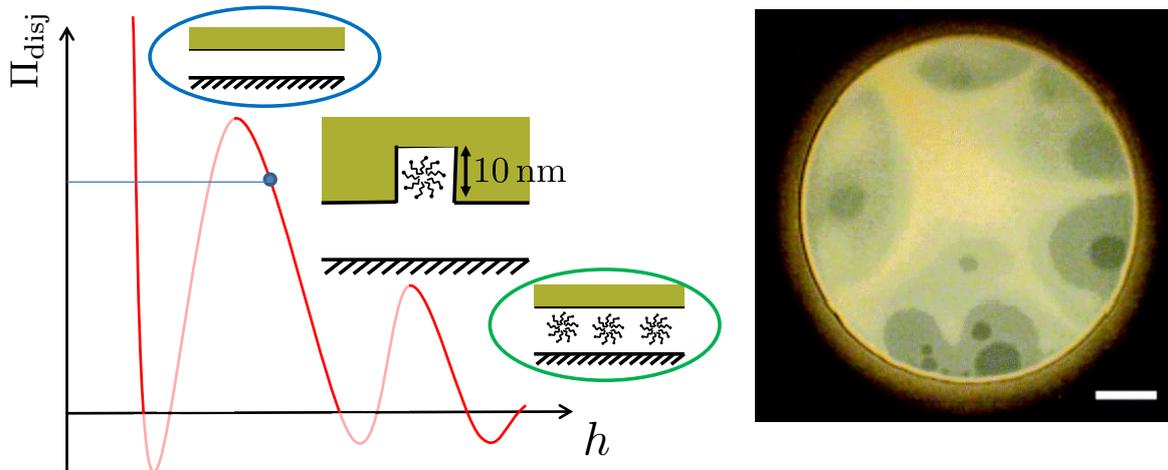


FIGURE 1.8: Pression de disjonction oscillante. Gauche : schéma représentant l'isotherme de pression de disjonction avec un terme de stratification. Droite : film d'eau et SDS dans l'air à 12 cmc. On observe différents niveaux de gris qui sont des zones d'épaisseurs différentes. Image extraite de [24]

Π_0 , le préfacteur, croit avec la concentration de micelles, c_{mic} . La forme d'isotherme associée à cette structuration et un schéma de la configuration dans le film sont montrés sur la figure 1.8.

Une isotherme de pression de disjonction est la mesure de la pression de disjonction en fonction de l'épaisseur du film. Il existe différentes méthodes pour la caractériser. Elle dépend du système complet surfaces+film et peut donc être symétrique (cas d'un film d'eau dans l'air) ou pas (cas d'un film lubrifiant une goutte d'huile dans un canal). La méthode la plus classique pour mesurer la pression de disjonction pour des films d'eau dans l'air (films d'intérêts pour les mousses), est la méthode dite de la balance à film mince (TFB). Celle-ci est expliquée plus en détail dans le Chapitre 3. Elle fonctionne pour des films symétriques air-liquide-air ou alors liquide1-liquide2-liquide1. Une autre méthode consiste à utiliser une machine de force et donc à sonder des films de type solide-liquide-solide. La difficulté de ces mesures réside dans la stabilité des films. Vries et Scheludko [31, 32] ont montré que si la dérivée de la pression de disjonction est positive, alors le film est instable. De plus, cette instabilité correspond à une décomposition spinodale car la dérivée seconde de l'enthalpie libre est négative [31, 32]. C'est pourquoi les épaisseurs stables de film correspondent à des valeurs de la pression de disjonction positives $\Pi_{\text{disj}} > 0$ et dont la dérivée locale est négative (épaisseurs h_{II}^0 et h_{II}^1 sur la figure 1.7). Lorsque l'on confine une bulle ou une goutte dans un canal microfluidique, la surpression à l'intérieur de celle-ci est déterminée par l'épaisseur de la cellule $2H$, $P_{\text{conf}} = \gamma/H$. Dans le film plat, la pression de disjonction équilibre la pression de confinement et stabilise le film (schéma en insert de la figure 1.7).

Finalement, on peut donner quelques ordres de grandeur des valeurs classiques de la pression de disjonction. Pour des films de savons, les pressions typiques à appliquer pour forcer le film noir sont de l'ordre de la centaine de Pascal pour les mesures en TFB [33, 34], alors que pour les mesures faites en machine de force, on trouve dans la littérature des pressions de l'ordre du bar [35]. A l'heure actuelle, aucun outil ne permet de mesurer des pressions de disjonction pour des films solide-liquide-liquide. On estime la pression à appliquer autour de 1000-10000 Pa (intermédiaire entre les deux cas existants) pour sonder l'influence de la pression de disjonction.

1.4 Écoulements biphasiques en microfluidique

Un des intérêts majeurs de la microfluidique est de gérer des écoulements biphasiques de manière bien contrôlée. En effet, à ces échelles, les effets de surface sont très importants et la création d'interface (gouttes, bulles par exemple) devient contrôlable par les paramètres géométriques, d'écoulement et de l'interface elle-même. Les ordres de grandeur typiques liés à la microfluidique sont donnés dans la table 1.1. La très faible valeur des nombres adimensionnés illustre bien la prédominance des effets de capillarité dans ce domaine.

TABLE 1.1: Valeurs typiques des différents paramètres et des nombres adimensionnés correspondants.

Paramètres		Nombre associé	
Paramètre : symbole	Valeurs typiques	Définition	Valeur
Viscosité du liquide : μ	10^{-3} - 1 Pa.s	Nombre capillaire : $Ca = \mu U / \gamma$	10^{-7} - 10^{-1}
Vitesse de la bulle/goutte : U	10 - 1000 $\mu\text{m.s}^{-1}$	Nombre de Reynolds : $Re = \rho U L / \mu$	10^{-5} - 10^{-1}
Tension de surface : γ	20 - 70 mN.m $^{-1}$	Nombre de Bond : $Bo = \rho g L^2 / \gamma$	10^{-5} - 10^{-1}
Longueur caractéristique : L	10 - 500 μm	Nombre de Weber : $We = \rho U^2 L / \gamma$	10^{-11} - 10^{-5}
Densité du fluide : ρ	10^3 kg.m $^{-3}$	Longueur capillaire : l_c	2 mm

1.4.1 Bulles

1.4.1.1 Génération

La microfluidique permet de générer des bulles ou gouttes d'une taille parfaitement contrôlée et à des fréquences allant jusqu'à 100 Hz, pour des diamètres compris entre 10 et 500 μm et une polydispersité en taille inférieure à 5 % [36, 37, 38]. Les géométries typiques comme la jonction T [39, 40, 41, 42] (figure 1.9.c), la jonction flow-focusing [37, 43, 44] (figure 1.9.b) et la jonction co-flow [45, 46] (figure 1.9.a) sont aujourd'hui bien caractérisées et facilement utilisables. La formation des bulles/gouttes a été très étudiée, publiée et résumée, en considérant différents paramètres comme la rapport des viscosités, les débits, les pressions, la géométrie, le mouillage, etc...[47, 43, 48, 49, 50]

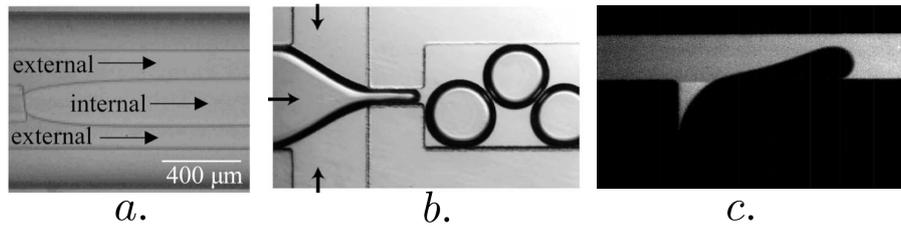


FIGURE 1.9: **a** : Jonction co-flow [45]; **b** : Flow-focusing; un jet de gaz est propulsé dans un orifice de largeur $100 \mu\text{m}$ [51]; **c** : Jonction T, le fluide dispersé est cisailé ou pincé par le flux du second et crée des gouttes à intervalles réguliers [52]

1.4.1.2 Dynamique de bulles

Comprendre l'écoulement d'une bulle poussée par un fluide visqueux est un problème étudié depuis les années 50 mais certains aspects ne sont pas encore bien compris. Des avancées théoriques ont permis grâce aux simulations numériques de prédire la vitesse d'une telle bulle avec une certaine précision. D'un point de vue expérimental, la microfluidique a permis d'accéder à des régimes intéressants tout en contrôlant parfaitement la géométrie et les volumes de fluides. Les premiers travaux dans ce domaine sont dus à Taylor et Saffman en 1959 [1]. Dans cet article, évoqué dans la section 1.1 ils considèrent une bulle d'air se déplaçant dans de l'eau à l'intérieur d'une cellule de Hele-Shaw, comme représenté sur la figure 1.10.c. Ils dérivent les équations pour un écoulement potentiel et la bulle est assimilée à un cylindre mouillant (occupant toute la hauteur de la cavité) : il n'y a pas de ménisques ou de films de lubrification. Ce modèle idéal admet une famille de solution pour la vitesse et la forme de la bulle, mais les expériences montrent que la solution pour un débit d'eau imposé est unique. Finalement, ils choisissent la solution de bulle ronde et déduisent la vitesse de la bulle $U_d = 2U_f$, où U_f est la vitesse du fluide porteur : même si les auteurs ne considèrent pas leur argument final comme physique, cette solution reproduisait plutôt bien les résultats expérimentaux de l'époque.

La présence d'un film d'eau entre la bulle et le mur et l'influence de celui-ci sur la vitesse de la bulle a d'abord été étudiée par Bretherton, alors étudiant de Saffman et Taylor, en 1961 [53] : la dissipation visqueuse pouvait avoir lieu dans ce film de lubrification. Ainsi, connaître le profil géométrique de l'interface est nécessaire pour déterminer la vitesse de la bulle. Dans l'article de Bretherton [53], une bulle confinée est transportée dans un capillaire circulaire par un fluide visqueux, comme schématisé sur la figure 1.10.a. Le rayon du capillaire r est assez petit de manière à ce que les nombres de Bond et de Reynolds soient très petits. Le ménisque avant dépose lors de son passage un film d'eau d'épaisseur h . Le profil de la bulle peut être séparé en deux grandes régions, voir schéma de la figure 1.10.d : le ménisque statique (zone III), où la tension de surface domine, et le film de lubrification (zones I et II), où la dissipation visqueuse et la tension de surface sont en compétition. L'épaisseur h est constante dans la zone I et est fixée par le rayon du capillaire r et le nombre capillaire Ca . Dans la

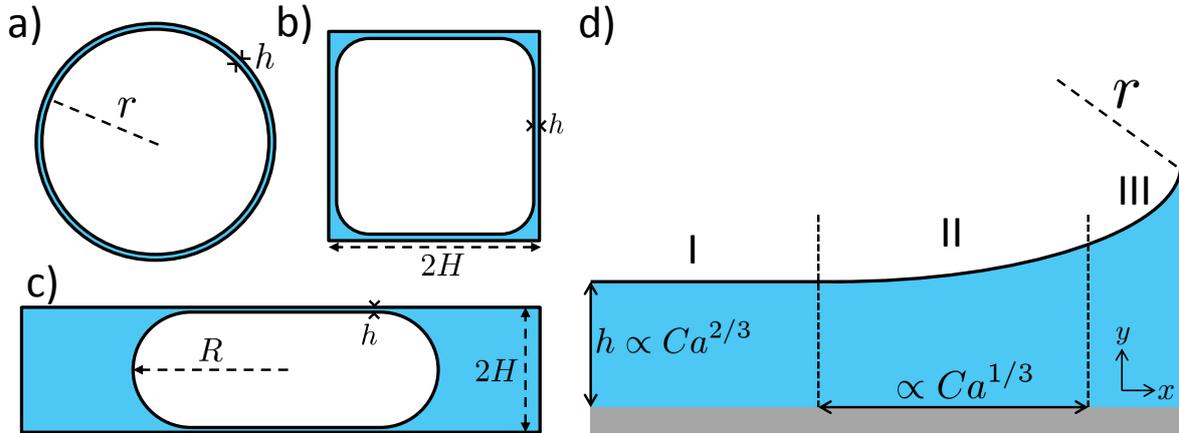


FIGURE 1.10: Schéma des géométries classiques pour des bulles confinées. **a** : Capillaire circulaire ; **b** : Canal rectangulaire (ici avec une section carrée) ; **c** : Cellule de Hele-Shaw. La phase liquide est colorée en bleu, le gaz en blanc. Il y a toujours un film de lubrification d'épaisseur h entre la bulle et la paroi du canal ; **d** : Schéma du profil de la bulle dans le ménisque avant. Zone I : zone d'épaisseur constante (film plat), zone II : ménisque dynamique, zone III : ménisque statique. Les lois d'échelle sont données pour l'épaisseur h et pour l'extension spatiale du ménisque dynamique [53].

zone II, que l'on appelle *ménisque dynamique* en référence aux travaux de Landau-Levich [54], la contrainte visqueuse modifie le profil statique à faibles nombres capillaires. On peut obtenir la valeur de h en résolvant les équations de Stokes ($Re \ll 1$, stationnaire, pas de forces externes) dans l'approximation de lubrification (faible pente, dérivées selon y seulement). Les conditions aux limites sont celles de contraintes nulles à l'interface et de non-glissement à la paroi. Finalement, en considérant la conservation du débit, on trouve que l'épaisseur du film plat vaut [53] :

$$h_{\text{Breth}} = r 0.643 (3Ca)^{2/3} \quad (1.21)$$

La chute de pression due à la présence de la bulle est $\Delta P = 3.58(3Ca)^{2/3}\gamma/r$ et le rapport des vitesses $U_d/U_f = 1/(1 - 1.23 (3Ca)^{2/3})$. Cette équation est aussi valable pour des cellules de Hele-Shaw. Ceci n'est pas surprenant si l'on considère que, pour $R \gg H$ (voir figure 1.10.c), la cellule de Hele-Shaw et le capillaire sont équivalents. En réalisant une analyse perturbative, Park *et al.* [55] ont étudié l'influence de la troisième dimension et de l'hypothèse $Ca \ll 1$. Un double développement de Taylor des équations de Bretherton leur permet de retrouver la même loi d'échelle pour l'épaisseur du film au premier ordre en $Ca^{1/3}$, sans correction au second ordre. De plus, la troisième dimension ne joue aucun rôle aux deux premiers ordres.

Une approche différente utilisée par Ratulowski et Chang est de traiter le problème numériquement en utilisant une formulation curvilinéaire des équations de lubrification [59]. Le problème est vu comme un système dynamique à trois variables (la pression, l'abscisse curviligne et l'angle) et ainsi les trajectoires obtenues dans l'espace des phases représentent

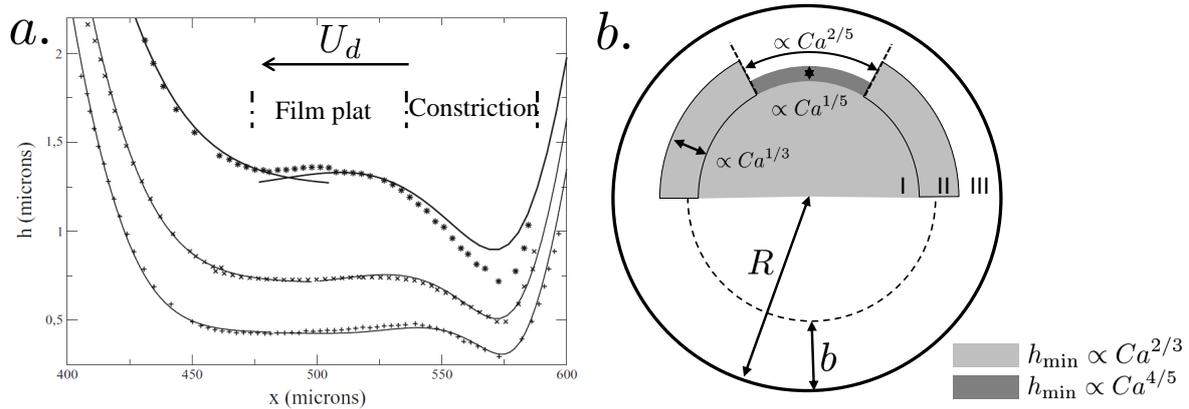


FIGURE 1.11: **a** : Profils de film de lubrification pour une bulle confinée à différents Ca . h augmente avec Ca . La bulle se déplace de la droite vers la gauche, on remarque la constriction à l'arrière. Les points sont extraits d'expériences [56] et les lignes sont des courbes théoriques [57]. **b** : Vue de haut d'une bulle dans une cellule de Hele-Shaw se déplaçant de gauche à droite. Les zones I, II et III correspondent aux régions du film dans un capillaire circulaire définies dans la figure 1.10.d. Les zones en gris clair respectent les lois d'échelle de Bretherton. Les zones latérales en gris foncé correspondent à une constriction avec une épaisseur minimale $\propto Ca^{4/5}$. Les lois d'échelle des extensions spatiales de chaque zone sont aussi représentées. Adapté de [58]

les profils de bulles possibles. Le profil correct pour le film et le ménisque dynamique est finalement déduit en imposant la forme des ménisques statiques à l'avant et à l'arrière comme conditions aux limites. Pour des capillaires circulaires, cette technique permet d'étendre l'analyse de Bretherton à des Ca plus élevés et à des bulles finies, tant qu'elles restent confinées. Les profils sont obtenus pour le ménisque arrière en résolvant les équations de Bretherton pour un ménisque se déplaçant sur un film d'épaisseur connue. Cette différence avec le ménisque avant impose l'existence d'une constriction à l'arrière de la bulle (voir figure 1.11.a). Si l'on étend cette problématique de bulle finie au cas de la cellule de Hele-Shaw [58], le film plat n'est plus d'épaisseur homogène sur toute la surface de la bulle. Sur le schéma de la figure 1.11.b, les différentes régions ainsi que les lois d'échelle sont présentées sur une demi-bulle. Si l'on part des bords vers le centre, on traverse d'abord le ménisque statique (zone III), une région de transition pour laquelle les lois d'échelles changent avec la position latérale (zone II) et la région de film plat (zone I). On retrouve le résultat de Bretherton pour le film plat dans la plupart de la bulle (gris clair, $h \propto Ca^{2/3}$), à part une constriction sur les bords (gris foncé) où l'épaisseur minimale est proportionnelle à $Ca^{4/5}$. Les résultats théoriques et numériques liés à ce problème ont récemment été compilés par Cantat [57], avec un bon accord expérimental pour les profils [56] (voir figure 1.11.a). Dans la suite, l'épaisseur de la zone plate du film de lubrification sera notée h_∞ .

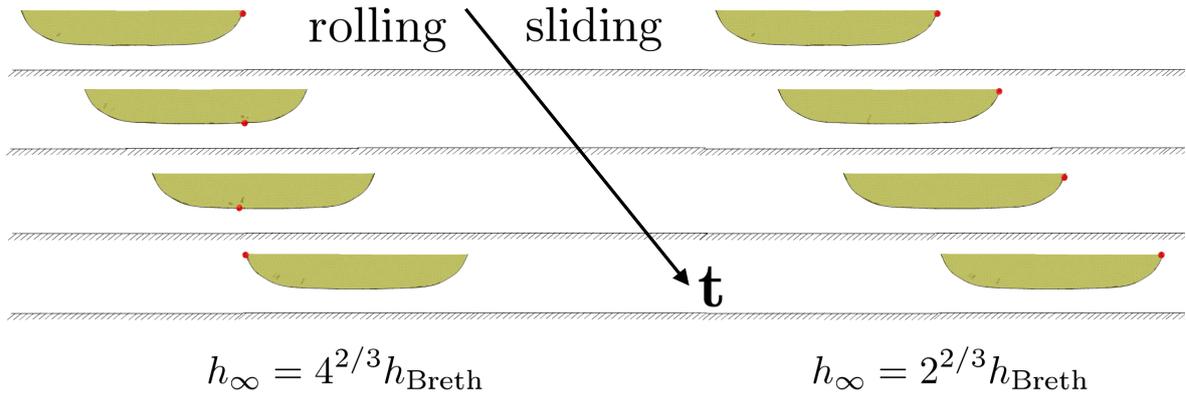


FIGURE 1.12: Illustration des mouvements de rolling (goutte de gauche) et de sliding (goutte de droite). Le point rouge représente un point de l'interface. Chaque ligne représente l'interface à un instant t .

1.4.1.3 Influence des surfactants

Les théories exposées précédemment sont difficiles à valider expérimentalement car elles ne tiennent pas compte de la présence de surfactants. Que ce soit pour des quantités très faibles [59] (gradients de concentration en volume) ou pour des solutions concentrées [60] (les transferts de masse sont contrôlés par l'adsorption-désorption), il a été montré que plus la concentration était élevée, plus les films de lubrification sont épais. Les valeurs d'épaisseur du film de lubrification h_∞ sont comprises entre l'expression de Bretherton et une limite supérieure h_{roll} , qui correspond à une vitesse nulle à l'interface (et donc pas d'écoulement dans le film). Ce cas sera appelé *rolling* puisque le mouvement de l'interface peut être associé à celui d'une chenille de blindé roulant sur le sol. Les surfactants peuvent modifier la rhéologie interfaciale et ainsi les conditions aux limites à prendre en compte [61, 57]. Dans le cas *sliding*, où la vitesse interfaciale est la même que celle de la bulle, la dissipation a lieu aussi bien dans le film plat que dans le ménisque dynamique. Une illustration des deux types de mouvements associés est proposée sur la figure 1.12. Les épaissements associés à ces conditions aux limites sont :

$$h_{\text{sli}} = 2^{2/3} h_{\text{Breth}} \quad (1.22)$$

$$h_{\text{roll}} = 4^{2/3} h_{\text{Breth}} \quad (1.23)$$

Comme expliqué par Teletzke *et al.* [62], les effets Marangoni liés à une concentration de surfactants plus élevée aux extrémités de la goutte pourraient créer des écoulements qui épaisissent le film de lubrification. La viscosité aussi peut jouer un rôle d'épaississement et on verra alors apparaître une différence de comportement entre les cas bulles et gouttes.

1.4.2 Gouttes

Dans le cas des gouttes, des simulations numériques prenant en compte la viscosité de la phase interne ainsi que les forces intermoléculaires dans le film plat permettent de retrouver les résultats de Bretherton, aussi bien pour des capillaires circulaires que pour des cellules de Hele-Shaw [62, 63, 64].

Cependant, à très faibles Ca , il existe un autre régime dynamique, dans lequel l'épaisseur du film de lubrification est entièrement déterminée par la pression de disjonction [65, 62] (dans le cas de forces répulsives). Dans ce régime, h_∞ est indépendant de Ca et sa valeur est fixée par les interactions moléculaires (voir figure 1.13). Ce régime a été observé expérimentalement seulement pour des bulles dans des capillaires [66] ou alors pour des cellules [67] mais a priori les échelles liées à la microfluidique devraient en permettre l'observation. En effet pour $H = 100 \mu\text{m}$ et $Ca = 10^{-5}$, on trouve $h_\infty \approx 60 \text{ nm}$ et la portée des interactions moléculaires est typiquement du même ordre de grandeur. D'autre part, Hodges *et al.* [63] ainsi que Soares

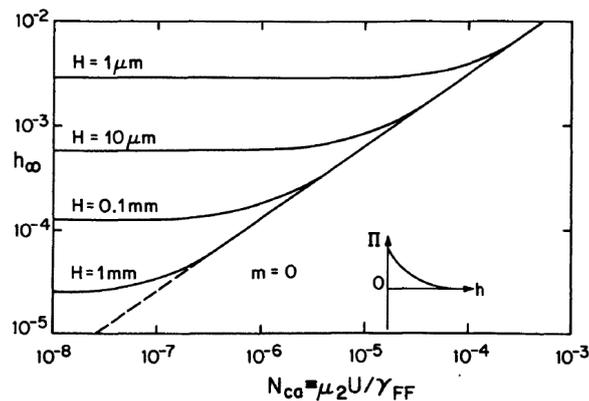


FIGURE 1.13: Épaisseur du film adimensionnée par l'épaisseur du canal en fonction du nombre capillaire. Les différentes courbes correspondent à différents rayons du tube H [62].

et al. [64] montrent que la viscosité de la phase interne peut modifier de façon significative la topologie des écoulements internes et externes et amener à un épaissement du film. Ces modèles seront repris plus en détail dans le Chapitre 4. Le sujet est encore en discussion puisque récemment, un modèle proposé par Beresnev [68] prévoit à bas Ca que $h_\infty \propto Ca^2$ et un plateau à grands Ca . Les auteurs ne prévoient pas d'effet de la viscosité sur l'épaisseur du film mais s'écartent du cas bulle en expliquant que la présence d'un gaz nécessite de prendre en compte la compressibilité de ce dernier.

1.5 Objectifs de la thèse

Dans le cadre de la microfluidique digitale, il est important pour les développements futurs de mieux comprendre la physique contrôlant les écoulements de gouttes. Nous avons

vu dans ce chapitre la richesse scientifique que peut amener le confinement micrométrique. Cette richesse peut être limitante par exemple pour la conception de circuits microfluidiques complexes. Prédire la vitesse d'une goutte dans une cellule de Hele-Shaw nécessite d'identifier les mécanismes de dissipation, à la fois dans la goutte et dans la phase externe. C'est pourquoi nous avons conduit des expériences sur les films de lubrification en mesurant à la fois la topographie et les conditions aux limites lorsque celles-ci sont mesurables. Ces mesures nous ont permis d'observer et d'identifier les différents régimes dynamiques d'une goutte en confinement micrométrique : régime de pression de disjonction à faible Ca , conformément aux prédictions de Teletzke [62], et régime capillaire pour lequel la viscosité joue un rôle non négligeable, un modèle afférent permet de reproduire les données de manière complète. Nous avons de plus développé des outils de caractérisation de la pression de disjonction dans notre cas solide-liquide1-liquide2. Enfin, nous avons pu mettre au point une technique originale de contrôle des gouttes en microfluidique.

Synthèse - Chapitre 1

- Intérêt de la microfluidique :
 1. Génération de gouttes de manière très contrôlée
 2. Gestion des écoulements à bas Ca
- Modèles valides pour les bulles :
 1. Cas de Bretherton, stress-free, $h_{\text{Breth}} = 1.34 H Ca^{2/3}$
 2. Cas sliding : $h_{\text{sli}} = 2^{2/3} h_{\text{Breth}}$
 3. Cas rolling : $h_{\text{roll}} = 4^{2/3} h_{\text{Breth}}$
- Exploration possible des effets de la pression de disjonction grâce au confinement microfluidique.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Toutes les expériences réalisées dans ce travail ont été possibles grâce au développement des méthodes microfluidiques et aussi des méthodes interférométriques, permettant d'observer des régions nanométriques d'objets micrométriques. Dans ce chapitre, le dispositif microfluidique sera d'abord décrit ainsi que les méthodes de fabrication et certaines caractérisations. Enfin, le dispositif interférentiel et les améliorations qui y ont été portées seront présentés.

2.1 Dispositif microfluidique

2.1.1 Objectifs

L'objectif étant d'étudier les films de lubrification existant entre une goutte micrométrique et la paroi, la première étape consiste à créer les gouttes. Pour y parvenir, le choix de la jonction T a été fait (voir Chapitre 1). En effet, dans un certain régime, la taille des gouttes produites n'est plus dépendante des pressions ou débits utilisés en entrée mais seulement de la géométrie. Cette stratégie assure un contrôle facile de la création de gouttes à une taille donnée quelles que soient les conditions de pressions dans le reste de la puce microfluidique. Le système utilisé est représenté sur la figure 2.1. La cavité a une largeur l de $2500 \mu\text{m}$ et une longueur de $9000 \mu\text{m}$. Les autres canaux font $80 \mu\text{m}$ de large. Le système entier fait $2H = 25 \pm 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La cellule de Hele-Shaw a donc un rapport d'aspect de 100. Le système est moulé dans du PDMS [69, 70] Sylgard®184 (Dow Corning).

Dans ces conditions, les gouttes d'huile dans l'eau créées ont un rayon $R = 55 \pm 2 \mu\text{m}$. Elles sont ensuite accélérées et séparées par la géométrie de type 'peigne'. L'ajout de phase externe par ce dispositif permet de répartir dans tous les canaux le débit et ainsi de diminuer la vitesse du fluide au croisement. Si cette précaution n'est pas prise, les gouttes sont section-

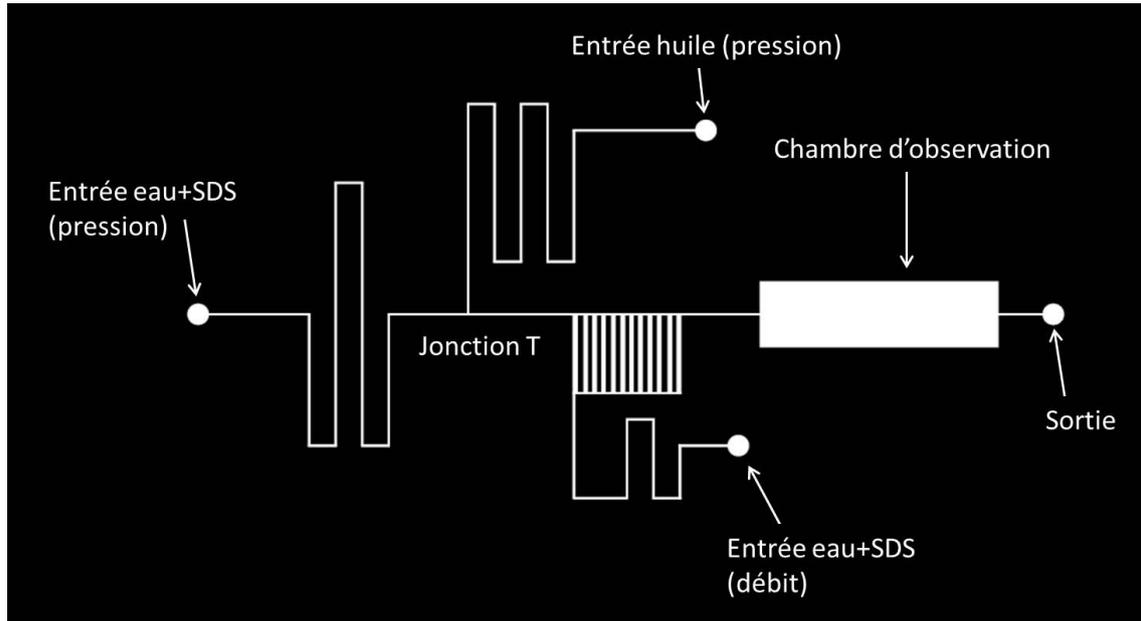


FIGURE 2.1: Système microfluidique utilisé dans les expériences. La cavité à une largeur de $2500 \mu\text{m}$ et une longueur de $9000 \mu\text{m}$. Les autres canaux font $80 \mu\text{m}$ de large. Le système entier fait $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

nées par l'ajout de phase externe. Les serpentins formés par les canaux juste après les entrées permettent d'équilibrer les résistances hydrodynamiques dans les différentes branches du circuit et assurent ainsi un écoulement vers la sortie. Les gouttes atteignent ensuite la cellule de Hele-Shaw. L'écoulement stationnaire dans celle-ci s'établit sur environ 1 mm . Les gouttes sont donc assez séparées pour éviter toute interaction hydrodynamique, elles sont confinées ($R/H = 4.4$) et loin des bords ($l/R = 45$). Afin de réaliser ces systèmes, les méthodes classiques de microfabrication sont utilisées.

2.1.2 Fabrication

Plusieurs étapes de fabrication sont nécessaires afin de réaliser le système décrit précédemment. Les techniques utilisées sont les plus classiques dans le domaine de la microfluidique : photolithographie afin d'élaborer un moule en résine sur support de silicium et moulage du PDMS pour la confection du système expérimental. Les étapes du processus de photolithographie sont illustrées dans la Figure 2.2 gauche. Elles sont listées ci-dessous :

1. Une résine photosensible SU-8 est déposée uniformément sur un substrat en silicium par une tournette dont la vitesse et durée de rotation sont contrôlées afin d'obtenir une épaisseur choisie (technique d'enduction centrifuge). Pour les expériences, un moule de $25 \mu\text{m}$ a été réalisé.
2. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante avec deux paliers de chauffe (prebake).

Un premier palier à 65°C de 1 minute permet de relâcher les contraintes d'étalement à l'intérieur de la résine. Ensuite une période d'évaporation sur une plaque chauffante à 95°C pendant 4 minutes élimine les solvants contenus dans la résine. La durée du chauffage est variable selon l'épaisseur de la résine. Les temps de cuisson sont donnés dans le tableau ci-dessous.

3. Le photomasque est aligné au dessus du substrat en silicium recouvert de la couche de résine. Une insolation, par rayonnements ultraviolets (13 mW/cm², 365 nm) à travers les zones transparentes du photomasque est réalisée pour réticuler la résine. L'énergie requise pour exposer la résine (et donc le temps d'exposition) est fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Pour une épaisseur de 25 μm, une insolation d'environ 30 secondes est requise pour bien définir les motifs.
4. La réticulation de la résine insolée est accélérée par une deuxième cuisson de 1 minute à 65°C et 5 minutes à 95°C sur plaque chauffante.
5. Un bain d'une dizaine de minutes dans du développeur (1-Methoxy-2-Propanol acetate) sous agitation permet de dissoudre la partie de la résine non réticulée. Un rinçage par jet d'isopropanol permet d'enlever les résidus. On obtient un moule utilisable dans la suite du procédé de fabrication.

Paramètres pour la SU8-2015							
	Tournette		Prebake			Postbake	
Epaisseur	Plateau 1	Plateau 2	65°C	95°C	Exposition	65°C	95°C
25 μm	500rpm 10s	1200rpm 30s	1 min	4 min	30 s	1 min	4min

On peut alors mouler le PDMS, initialement liquide, que l'on durcit en y ajoutant un agent réticulant (1 : 10 en masse) et en le faisant chauffer (2 heures à 70°C). Les systèmes sont lavés en respectant le cycle suivant : Isopropanol - Ethanol - Eau MilliQ - Decon 5% - Ethanol - Eau MilliQ - séchage au diazote. Avant d'être collées au plasma, les lamelles de verre sont traitées au Pyranha (Acide sulfurique à 95% / Eau oxygénée à 50% - 2/3, 1/3 en masse) pendant 5 minutes avant d'être rincées dans deux baignoires d'eau différents (5 minutes chacun). Les lames sont ensuite séchées au diazote. Lorsque cette étape est terminée, on scelle les canaux en mettant le PDMS en contact avec la lamelle de verre (caractérisée en Annexe G), la cohésion étant assurée par un traitement plasma des deux surfaces. Cette opération consiste à ioniser une atmosphère basse pression d'oxygène pour créer des radicaux O·. Ces derniers vont substituer des groupements silanols aux groupements méthyles. Les silanols des deux surfaces se condensent ensuite pour aboutir à une liaison covalente Si-O-Si et donc à un collage irréversible. On dispose ainsi de canaux à section carrée, ou rectangulaire. Le passage du fluide se fait ensuite par des trous percés aux extrémités des canaux (symbolisés par des ronds sur la Figure 2.1). Le procédé de fabrication des canaux est schématisé sur la Figure 2.2 droite. Les systèmes ainsi obtenus sont hydrophiles mais le PDMS étant naturellement

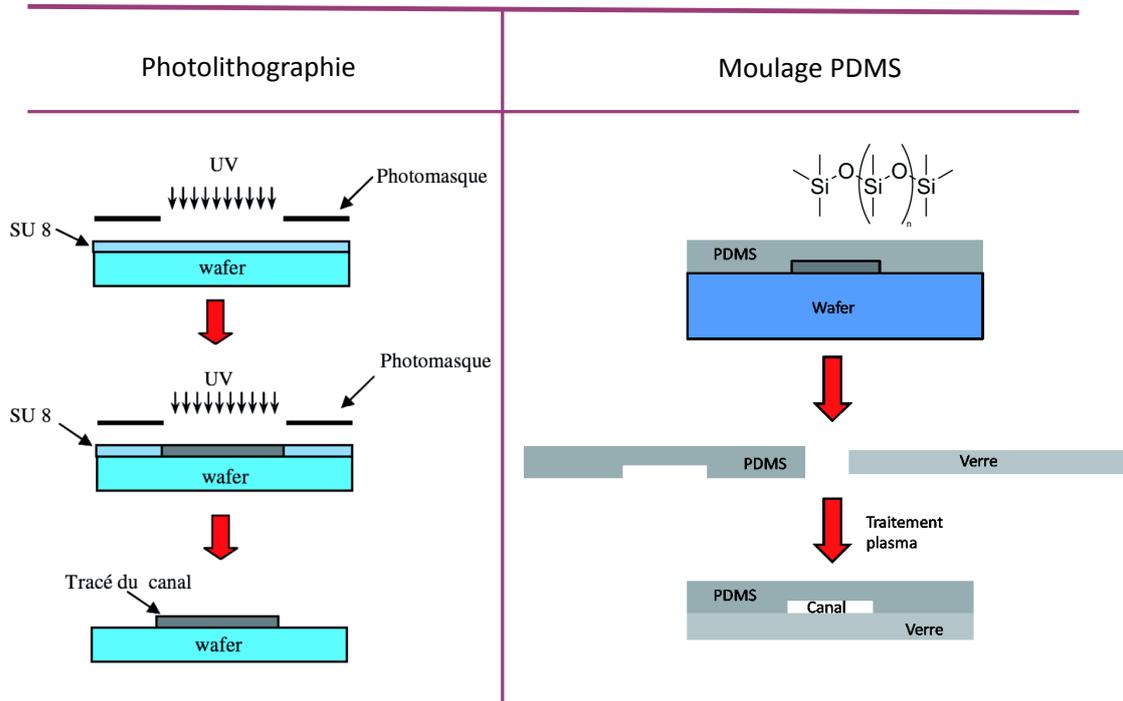


FIGURE 2.2: Gauche : Fabrication du canal en utilisant la technologie de photolithographie. Première étape : exposition UV qui permet la réticulation des zones éclairées à travers le photomasque. Deuxième étape : les zones non réticulées se dissolvent dans un bain de développeur, le tracé du canal est obtenu en relief. Droite : Formule chimique du PDMS et principe de la fabrication des canaux. Première étape : le contre-moule en PDMS est séparé du wafer, les canaux apparaissent en creux. Deuxième étape : après traitement au plasma, le PDMS est collé au verre, le canal est refermé.

hydrophobe, celui-ci tend à le redevenir. En conséquence, le canal sera systématiquement rempli d'eau après collage et utilisé dans la journée pour assurer une bonne mouillabilité.

2.1.3 Caractérisation et gonflement

Le PDMS étant un élastomère, il peut se déformer sous l'effet de la pression dans le canal. Dans notre cas, le confinement des gouttes est un paramètre important et il faut donc empêcher ce phénomène d'arriver. Il est commun dans les systèmes microfluidiques de grand rapports d'aspect d'observer des déformations. Dans notre système, la cavité de Hele-Shaw a un rapport d'aspect de 100 et devrait donc se déformer si la pression à l'intérieure est trop grande. Afin de quantifier la déformation, des expériences ont été menées sur le système. Pour différents débits (ceux typiquement utilisés pour nos expériences : de 2 à 100 $\mu\text{L}/\text{min}$) d'une solution de fluorescéine, l'intensité de fluorescence est mesurée dans la chambre. La concentration en fluorescéine est de 400 μM , ce qui nous assure d'être dans un régime où

il n'y a pas d'auto-inhibition (typiquement aux fortes concentrations). Dans ces conditions, l'intensité de fluorescence est directement proportionnelle à l'épaisseur du canal. Le débit est équilibré sous lumière blanche puis les images sont enregistrées sous lumière UV (pour éviter le photobleaching). Les images prises pour chaque débit sont ensuite normalisées par l'image à débit nul. Les valeurs des pixels de cette image correspondent donc directement aux coefficients de dilatation. Pour revenir à l'épaisseur, on multiplie l'image par la hauteur de la cavité sans flux : $25 \mu\text{m}$. On mesure ensuite l'épaisseur moyenne au centre de la cavité en fonction du débit. La figure 2.3 montre la relation linéaire qui existe entre la déformation du canal et le débit appliqué dans le système. Le système utilisé est réalisé en RTV $\text{\textcircled{R}}615$ (module d'Young autour de 0.8 MPa).

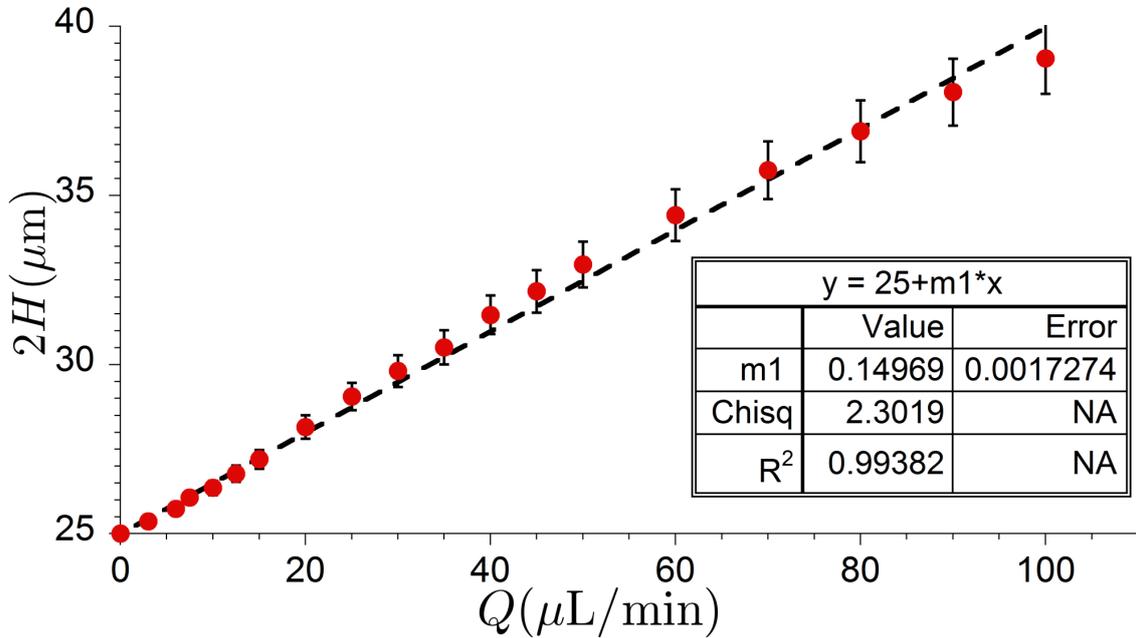


FIGURE 2.3: Hauteur au centre de la cavité en fonction du débit appliqué.

Pour vérifier si ces mesures sont réalistes, on peut réaliser des simulations rapides de mécanique du solide. En calculant les résistances hydrodynamiques des différentes parties de la puce, on se rend compte que la partie la plus résistive en aval est le petit canal de sortie. En effet, la résistance d'un canal de longueur L , de largeur w et de hauteur $2H$ dans lequel s'écoule un fluide de viscosité μ vaut :

$$R_h = \frac{3\mu L}{2wH^3(1 - 1.26H/w)} \quad (2.1)$$

Pour le canal de sortie, $w = 80 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, $H = 12.5 \mu\text{m}$ et $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ donne $R_h^1 = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ et pour la cellule de Hele-Shaw, $w = 2500 \mu\text{m}$ et $L = 9 \text{ mm}$, donne $R_h^2 = 2 \cdot 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$. Le système étant à pression atmosphérique après la sortie, la surpression

potentielle dans la cavité vient de la résistance hydrodynamique de sortie. On peut modéliser alors les déformations par celle d'un canal de PDMS ouvert sur lequel on vient appliquer une surpression $\Delta P = (R_h^1 + R_h^2)Q$. On impose sur les parties hors du canal (scellées au verre) un déplacement nul. Pour avoir des résultats cohérents avec les expériences, on impose pour le PDMS un module d'Young un peu élevé $E = 3 \text{ MPa}$ et un coefficient de Poisson $\nu = 0.5$. Les résultats obtenus avec des simulations réalisées sous Comsol 4.1 sont tracés sur la figure 2.4. On retrouve comme pour l'expérience une relation linéaire entre la hauteur maximale du canal et le débit imposé (qui correspond dans la simulation à une pression imposée sur la paroi).

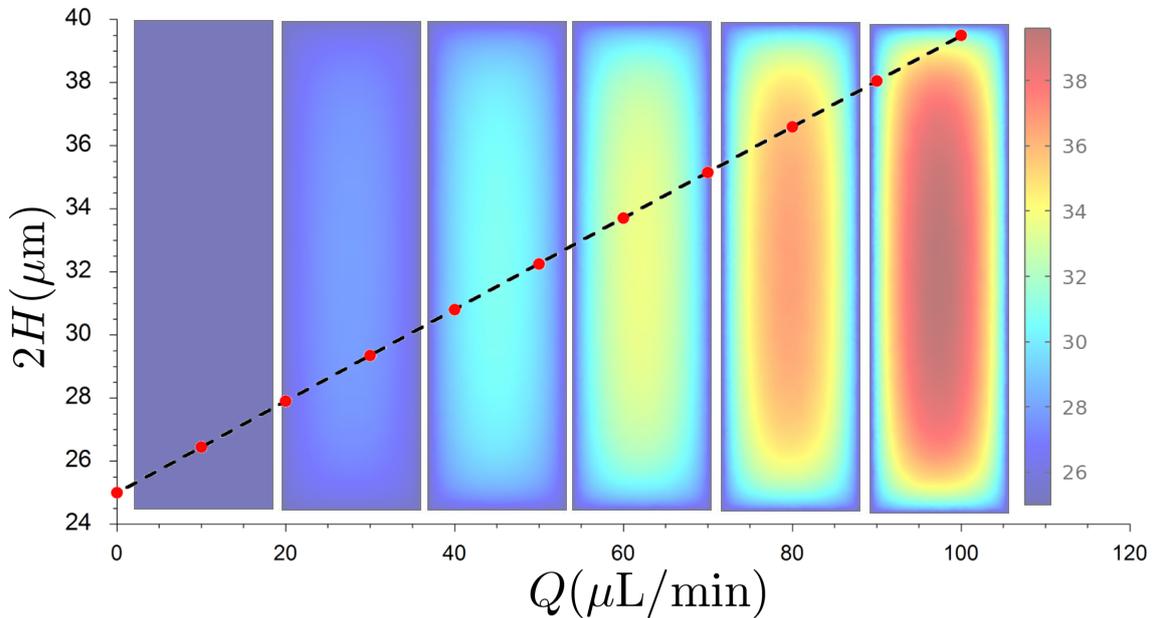


FIGURE 2.4: Hauteur maximale du canal en fonction du débit imposé. En arrière plan, des images du gonflement pour $Q=0$; 20; 40; 60; 80; 100.

On peut montrer avec les simulations que la déformation maximale est proportionnelle au module d'Young E et à la résistance hydrodynamique. Pour éviter de telles déformations de la cavité, la stratégie adoptée pour nos expériences est de percer la sortie directement dans la cavité de Hele-Shaw afin de court-circuiter la dernière résistance hydrodynamique et de prendre du PDMS ayant un module d'Young plus élevé ($E \approx 2 \text{ MPa}$ pour du Sylgard®184). La déformation maximale est donc divisée par 18 (facteur 3 et facteur 6) et passe donc sous le micron. Expérimentalement, dans ces conditions, il est impossible de mesurer en fluorescence la différence d'épaisseur liée à l'écoulement. Cette stratégie nous assure donc une épaisseur constante pour toutes les expériences.

2.2 Dispositif optique

Dans cette section, nous introduirons dans une première partie la méthode optique utilisée pour caractériser les films de lubrification ainsi que l'intérêt d'un tel outil. Dans un second temps, l'article inséré présente l'amélioration que nous avons apportée aux dispositifs déjà existants ainsi que les tests et validations réalisées. Dans toute la suite du manuscrit, la méthode optique utilisée pour mesurer les épaisseurs du film de lubrification sera celle décrite dans l'article.

2.2.1 Introduction à la RICM

Quand une lumière incidente se réfléchit sur plusieurs surfaces de matériaux diélectriques semi-transparents, des franges d'interférences apparaissent. Parmi les illustrations les plus célèbres de ce phénomène, on peut citer par exemple les contours colorés des bulles de savon et les irisations de la surface d'un CD. Les motifs d'interférences étant liés à des films minces, une analyse de ces motifs devrait permettre de caractériser l'épaisseur de ces films. La première application microscopique de cette méthode a été réalisée par Curtis en 1964 [71], qui a utilisé l'IRM (Interference Reflection Microscopy) pour observer les sites d'adhésion de fibroblastes cardiaques d'embryons de poulets. La RICM (Reflection Interference Contrast Microscopy), une variante de l'IRM, a été avant tout utilisée en physiologie cellulaire [72, 73, 74, 75, 76].

2.2.1.1 Interférence d'ondes planes, incidence normale

Le principe de base de la RICM est l'interférence de deux ondes électromagnétiques (ou plus) [77]. Lorsque les ondes lumineuses sont suffisamment éloignées de la source, on peut alors représenter celles-ci par des ondes planes unidimensionnelles et la polarisation associée à l'onde est définie par l'orientation des oscillations du champ électrique. Les champs électriques sont solutions des équations de Maxwell et on peut écrire pour deux polarisations différentes mais pour une même fréquence ω :

$$\mathbf{E}_1(r, t) = \mathbf{E}_{01} \cos(k_1 \cdot r - \omega t + \varphi_1) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{E}_2(r, t) = \mathbf{E}_{02} \cos(k_2 \cdot r - \omega t + \varphi_2) \quad (2.3)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le nombre d'onde et φ la phase initiale de chaque onde. Lorsque les deux ondes se superposent, l'intensité lumineuse moyenne résultante est déterminée par :

$$I = \langle \mathbf{E}^2 \rangle = \frac{E_{01}^2}{2} + \frac{E_{02}^2}{2} + 2\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle = I_1 + I_2 + 2\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle \quad (2.4)$$

En utilisant les définitions des champs électriques et un peu de trigonométrie, on peut réécrire :

$$\langle \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{E}_{01} \cdot \mathbf{E}_{02} \cos(\delta) \quad (2.5)$$

où δ représente la différence de phase entre les deux ondes planes.

Ainsi, on voit que si les deux ondes ont des polarisations orthogonales ($\mathbf{E}_{01} \perp \mathbf{E}_{02}$), alors $\mathbf{E}_{01} \cdot \mathbf{E}_{02} = 0$ et donc l'intensité résultante est simplement la somme des deux intensités de départ $I = I_1 + I_2$. D'autre part, si les ondes ont des polarisations parallèles, on a alors des interférences et l'intensité lumineuse associée est :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta) \quad (2.6)$$

Finalement, si l'on considère une onde interférant avec elle-même ($I_1 = I_2 = I_0$), on obtient :

$$I = 2I_0(1 + \cos(\delta)) = 4I_0 \cos^2(\delta/2) \quad (2.7)$$

L'intensité résultante dépend donc de δ et on pourra avoir des interférences constructives ou destructives. Les interférences constructives seront obtenues pour $\delta \equiv 2\pi \pmod{2\pi}$ et destructives pour $\delta \equiv \pi \pmod{2\pi}$. La différence de chemin optique entre les deux ondes est donnée par $l = \delta\lambda/(2\pi)$.

2.2.1.2 Mesure d'épaisseur de film, Thin-Film Balance (TFB)

On considère maintenant un film liquide d'épaisseur h suspendu dans l'air (configuration TFB) éclairé par un premier rayon. Celui-ci croise dans un premier temps l'interface air-film pour donner naissance à un rayon réfléchi (noté 1 sur la figure 2.5) et à un rayon transmis. Ce dernier se propage dans le film jusqu'à rencontrer de nouveau l'interface film-air. Une partie est alors réfléchie et une transmise. La partie réfléchie va ensuite retraverser l'interface film-air pour donner le rayon noté 2 sur la figure 2.5. Ces deux rayons vont alors interférer. Si l'on fait l'approximation que l'on éclaire en incidence normale, on a alors $l = 2nh$ où n est l'indice optique du film. L'indice optique du film étant plus élevé que celui de l'air, la réflexion sur l'interface air-film (l'indice augmente) induit un changement de phase de π alors que pour le rayon 2 la phase reste constante. La différence de chemin optique totale est alors $l = 2nh + \lambda/2$. La mesure de I donne une valeur pour δ et donc pour l qui donne finalement une mesure de h . Cette mesure est relative puisque la valeur de δ est connue à 2π près et on verra dans la suite des méthodes pour avoir des mesures absolues. En TFB, on mesure en général le contraste basé sur le maximum et le minimum d'intensité.

2.2.1.3 Incidence oblique

Dans cette partie, on s'intéresse à une interface simple entre une lame de verre et un fluide mouillant. On peut alors définir le coefficient de réflexion pour un angle d'incidence donné et ensuite intégrer les angles d'incidence entre 0 et θ_m l'angle maximal correspondant à l'INA (Incident Numerical Aperture). Ceci nous permet de prendre en compte le fait que les expériences sont réalisées sous microscope et que l'illumination se fait donc par un cône de lumière.

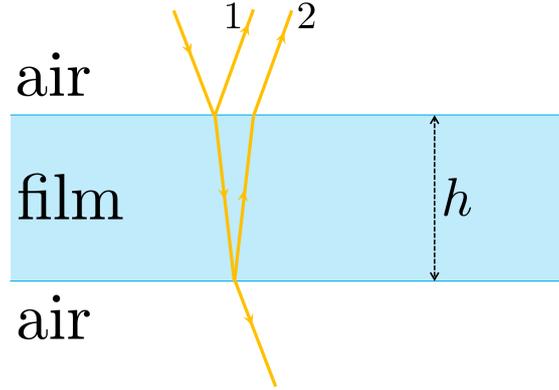


FIGURE 2.5: Schéma de principe de la mesure en thin-film balacne (TFB). L'air a un indice optique inférieur à celui du film suspendu (d'épaisseur h).

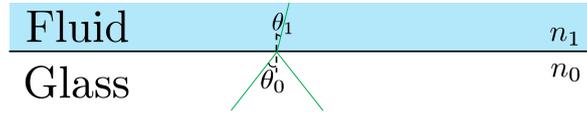


FIGURE 2.6: Réflexion simple à une interface verre-fluide.

Un rayon de lumière incident rencontre la surface du verre (indice n_0) avec un angle θ_0 (voir figure 2.6). On peut alors écrire la loi de Snell à l'interface pour définir l'angle de transmission θ_1 dans le fluide :

$$\cos(\theta_1) = \sqrt{1 - (n_0/n_1 \cdot \sin(\theta_0))^2} \quad (2.8)$$

De manière générale, l'onde incidente peut être décomposée selon deux polarisations rectilignes s et p . La polarisation s est perpendiculaire au plan d'incidence, et la polarisation p est contenue dans ce plan. Les coefficients de Fresnel pour la réflexion (coefficients en amplitude du champ électrique) peuvent s'écrire :

$$r_{01}^s = \frac{n_0 \cdot \cos(\theta_0) - n_1 \cdot \cos(\theta_1)}{n_0 \cdot \cos(\theta_0) + n_1 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (2.9)$$

$$r_{01}^p = \frac{n_1 \cdot \cos(\theta_0) - n_0 \cdot \cos(\theta_1)}{n_1 \cdot \cos(\theta_0) + n_0 \cdot \cos(\theta_1)} \quad (2.10)$$

On peut montrer que l'intensité totale réfléchie I_{θ_0} pour un cône d'illumination d'angle θ_0 est donnée par :

$$I_{\theta_0} \propto |r^s - r^p|^2 = R_{01} \quad (2.11)$$

Ainsi, le flux total réfléchi I pour un cône d'illumination peut être obtenu en intégrant l'équation précédente sur tous les angles du cône :

$$I \propto \int_0^{\theta_m} I_{\theta_0} \sin(\theta_0) d\theta_0 \propto \int_0^{\theta_m} |r^s - r^p|^2 \sin(\theta_0) d\theta_0 \quad (2.12)$$

2.2.1.4 Quelques subtilités

Lumière parasite Si l'on s'intéresse maintenant au cas d'une interface eau-huile, la différence d'indice optique n'est pas aussi importante que pour les films d'eau suspendus dans l'air et les coefficients de réflexion sont très faibles. On devient donc très sensibles aux réflexions parasites qui peuvent avoir lieu dans le microscope et qui vont altérer le signal interférométrique. La méthode dite antireflex a été mise au point par Ploem [78] pour s'affranchir de ce problème en plaçant le dispositif dans un système polariseur-analyseur croisés et en ajoutant une lame quart d'onde dans l'objectif. La lumière incidente est polarisée linéairement après avoir traversé le polariseur. Après passage de la lame quart d'onde, l'onde est polarisée circulairement. Si elle rencontre une interface avec des indices optiques croissants, la composante s est déphasée de π et la p reste en phase. Dans le cas contraire, c'est la composante p qui est déphasée de π et la s reste en phase. Dans les deux cas, après un nouveau passage à travers la lame quart d'onde, l'onde polarisée linéairement aura tourné de $\pi/2$ et pourra ainsi traverser l'analyseur croisé en sortie de montage sans être affectée. On voit alors que toute lumière parasite réfléchie avant de passer la lame quart d'onde sera bloquée par l'analyseur croisé. Ce dispositif permet donc de filtrer efficacement les réflexions parasites. Pour améliorer encore la qualité du signal, l'objectif utilisé est un objectif à immersion, avec une huile d'adaptation calibrée pour les lamelles des expériences.

Mesure de l'INA On a vu précédemment, dans l'équation 2.12, que la valeur de l'INA était un paramètre expérimental à prendre en compte. Afin de le mesurer, nous avons appliqué le protocole détaillé ci-dessous. La mesure se fait directement dans l'air et on applique ensuite les lois de Snell pour calculer l'angle d'incidence sur la lamelle à travers l'huile d'adaptation. La méthode est relativement simple : on place une feuille de papier à différentes distances l de l'objectif du microscope (typiquement entre 5 et 50 mm) et on relève le diamètre du cône de lumière Φ à chaque distance l . La courbe $\Phi(l)$ est linéaire et on peut écrire pour l'angle du cône d'illumination : $\theta_m = \arctan(d\Phi/dl)$. La mesure est facile pour les faibles INA mais dès que ceux-ci dépassent les 50° , le cône de lumière n'est plus très bien défini et sa distinction avec l'ombre du diaphragme de champ devient compliquée.

2.2.2 RICM adaptée à la microfluidique

Dans cette partie, on explique essentiellement comment adapter les méthodes de RICM classiques à la mesure d'épaisseur de film de lubrification nanométrique. En effet, la présence d'un plafond en PDMS à des distances micrométriques modifie le modèle optique. Différents tests de validation ont été réalisés de manière à avoir une procédure de conversion du signal

RICM en épaisseur avec une grande précision. L'article présentant l'ensemble de la méthode a été soumis à Lab on a Chip et est inclus à la suite.

Measuring Thicknesses and Separation Distances by Interference Reflection Microscopy in Microfluidic Channels

A. Huerre^a, M.-C. Jullien^a, O. Theodoly^b, M.-P. Valignat^b

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

The travel of droplets, bubbles, vesicles, capsules, living cells or small organisms in microchannels is a hallmark in microfluidics applications; however the complex hydrodynamic and interfacial interactions between objects and channel walls remain difficult to control and to characterize. We present here an interferometric method that allows absolute topographic reconstruction of the interspace between an object and channel walls for object confined in microfluidic channels. Wide field microscopic imaging in reflection interference contrast mode (RICM) is directly performed at the bottom wall of microfluidic chips. Data are calibrated using as references the signals in the empty channel and in the material constitutive of the chip. The reflections at both the lower and upper surface of the microchannel are taken into account in the quantitative analysis of the optical signal, and we show that the contribution of the reflection at the upper surface must be weighted depending on the light coherence length and channel height. Using several wavelengths and illumination apertures, our method allows one to reconstruct the topography of thin film on channel walls in a range of 0-500 nm with a precision of 2 nm for the thinnest films. A complete description of data acquisition and analysis protocol is exemplified for oil in water droplets travelling in channels of height 10-500 μm at a speed up to 5 mm/s.

Introduction

Many microfluidics applications manipulate objects in confined channels where strong interactions occur between objects and channel walls. Typical examples are found in digital microfluidics where microreactors^{1,2} (droplets, vesicles or capsules) or living objects (single cells³⁻⁷ or small organisms^{8,9}) are manipulated at high throughput rate in microcircuitries. Object/walls interactions strongly influence the shape of the objects, their velocity and the stress that they encounter, and play therefore a central role in experimentations with confined objects. Unfortunately, object-wall interactions are difficult both to control and characterise because they result from complex and entangled phenomena, such as the hydrodynamics of thin lubrication films, the deformability of the objects, the composition and rheological properties of the objects interfaces, or the disjoining pressure between objects and walls. If characterisation of the object-wall contact zone is a crucial issue for both fundamental and applicative reasons, only few studies have investigated these issues in microfluidics systems. Reflection interference contrast microscopy (RICM) has proven to be a powerful technique to characterise the thickness of the contact zone between an object and a flat surface¹⁰⁻¹⁸ in static and dynamic conditions, and RICM is a priori well adapted to

perform measurements in microfluidics chips that have flat channel when fabricated by conventional photolithography routines^{7,19}. However, RICM is usually performed at the interface between two infinite media, and specific issues arise for measurements in microfluidic channels because images may collect signal reflected by the lower but also the upper surface of the channel, as well as stray light reflected by side walls, refracted by objects edges, or diffused by the material constitutive of the chip. We present here a novel normalisation and analysis method adapted for RICM measurement in microfluidic channels that takes into account multiple reflection in channels and allows accurate and absolute thin film measurements at the walls of microfluidic channels.

1. Principles of interferometric microscopy measurement

1.1 Interferometric measurement

Interferometric measurements are performed with a wide field microscope in epi-illumination. An image of the contact region between an object and a channel lower wall is taken in reflection interference contrast mode or RICM, *i.e.* with a crossed polariser/analyser cube and an antireflective objective (Figure 1). Combination of crossed polarisers and quarter wavelength plate in the antireflective objective suppresses stray light and increases the signal to noise ratio of images. We used a Zeiss Observer inverted microscope (Carl Zeiss, Jena, Germany) equipped with a Zeiss Neofluar 63/1.25 antireflective

^a MMN, UMR CNRS Gulliver 7083, PSL research University, ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin, F-75005 Paris, France.

^b LAI, INSERM UMR S 1067, CNRS UMR 7333, Aix-Marseille Université 13009 Marseille, France.

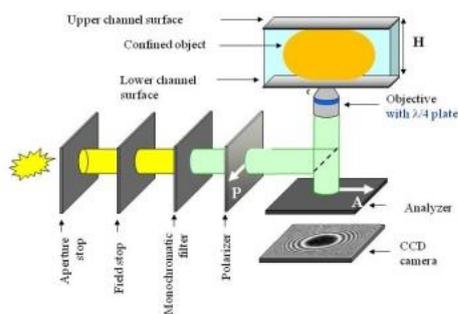


Figure 1 : Schematic of a reflection contrast microscopy (RICM) set up.

objective, a crossed-polarisers cube, a CCD camera (Coolsnap HQ2; Photometrics), and adjustable field and aperture stops. The illumination numerical aperture (INA) was determined for each given aperture opening by measuring the diameter of the illumination cone on a screen positioned at different heights. Accessible INA values were comprised between 18 and 55°. The source was an X-cite 120Q lamp (Exfo, Mississauga, Canada) coupled to a narrow bandpass filter ($\lambda = 546 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$). In order to correct for the inhomogeneities of the illumination, raw images were divided by the image of a homogeneous zone (e.g. substrate/solution interface) normalised to an average value of 1. The intensities I_f of these flattened images were then converted into normalised intensities I_N using the intensities measured for the substrate/solution and substrate/chip interfaces. To clarify our purpose, we consider in the following of our discussion the case of microfluidic devices fabricated with Polydimethylsiloxane (PDMS) chips assembled on a glass slide, which corresponds to our experimental conditions. Obviously, the method is not restricted to chips made of PDMS and glass, and for other types of chips one would just have to consider in the optical modelling the correct refractive indices of the materials constituting the chips. The reference intensities measured at the glass/water and glass/PDMS interfaces are thereafter called I_w and I_{PDMS} and the experimental normalised intensities were calculated as:

Eq. 1

$$I_N = \frac{I_f - I_{PDMS}}{I_w - I_{PDMS}}$$

Data normalisation along Equation 1 allows in principle to correct the effects of background noise and source intensity variations. The use of I_{PDMS} and I_w as references is convenient for microfluidics because they are accessible directly on the chip with exactly the same optical conditions as the measurements in channels. Moreover, the markedly different brightness's of I_{PDMS} and I_w is an asset for a good precision of the calibration of experimental data. Alternative solutions to get reference signals could be channels filled with fluids of refractive indices very close and very similar to the one of the substrate.

1.2 Modelling of optical signal

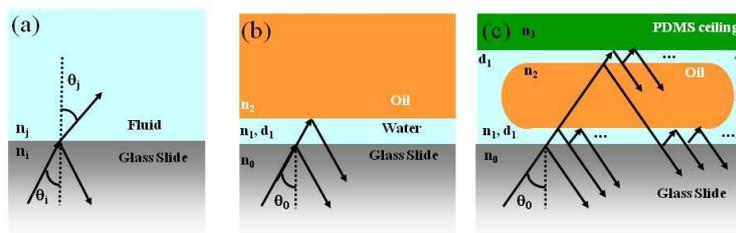


Figure 2 : Schematics of the different optical configurations. (a) Simple glass-fluid interface. (b) Thin film configuration. (c) Thin film configuration with PDMS ceiling reflection.

In RICM, the total intensity reflected by a sample results from multiple reflection and interference in the thin layers composing the interface (light is coherent for thin films with thickness of hundreds of nanometers). With convergent illumination, the total reflected intensity is obtained by integration over the incident light cone of half aperture θ_m :

Eq. 2

$$I \propto \int_0^{\theta_m} I_{\theta_i} \sin \theta_i d\theta_i$$

where I_{θ_i} is the reflected intensity for light with incidence θ_i and is calculated by taking into account the Fresnel coefficients of the sample. At the interface between two semi-infinite media i and j of index n_i and n_j (Figure 2-a), the parallel and perpendicular Fresnel coefficients are:

Eq. 3

$$r_{ij}^p = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j}$$

Eq. 4

$$r_{ij}^s = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j}$$

where θ_i and θ_j are the incident and transmitted angles linked by the Descartes-Snell's law:

Eq. 5

$$n_i \sin \theta_i = n_j \sin \theta_j$$

And the total intensity I_{θ_i} is given by¹⁸:

Eq. 6

$$I_{\theta_i} \propto |r_{ij}^s - r_{ij}^p|^2 = R_{ij}$$

Let us consider the case of a thin film of thickness d_1 separating the substrate from an infinite medium (Figure 2-b). The reflecting zone is now composed of two parallel interfaces separated by a distance d_1 . The Fresnel coefficients of the stacking made of media 0 (impinging, semi-infinite), 1 (thin film of thickness d_1) and 2 (emerging, semi-infinite) can be calculated using the Drude formula²⁰ for the -p and the -s polarisation:

Eq. 7

$$r_{012}^{s,p} = \frac{r_{01}^{s,p} + r_{12}^{s,p} \cdot e^{-2iy}}{1 + r_{01}^{s,p} \cdot r_{12}^{s,p} \cdot e^{-2iy}}$$

where $y = 2\pi n_1 d_1 \cos \theta_1 / \lambda$ and I_{00} , the total intensity for a cone of light with incidence θ_0 , is given by:

Eq. 8

$$I_{\theta_0} \propto |r_{012}^s - r_{012}^p|^2 = R_{012}$$

In order to take into account a reflection on the upper wall of a microfluidic channel of height H (Figure 2-c), a confined object can be considered as a layer of medium 2 with a macroscopic thickness H . Light in this thick layer loses its coherence, so that no interference occurs between the beams reflected on the upper and lower interface of medium 2. The resulting reflected signal in the channel is the algebraic sum of the intensities from the beam reflected at the 0-1-2 stacking on one hand and the beam reflected at the 2-1-3 stacking on the other hand. Since this latter beam is also attenuated twice by the transmission factor $T_{012} = (1 - R_{012})$ due to its double crossing of the 0-1-2 stacking, reflected intensity in the channel can finally be written as:

Eq. 9

$$I_{\theta_0} \propto R_{012} + (1 - R_{012})^2 \cdot R_{123}$$

2 Absolute measurements by interferometric microscopy in microfluidic channels

We validate in this section the calibration and modelling of RICM measurements in microfluidic channels.

2.1 Data calibration using glass/water and glass/PDMS interfaces

Let us first consider the case of a simple interface between a glass plate and an infinite medium (Figure 2-a). Six different media have been tested, namely PDMS elastomer (Sylgard 184 Dow Corning) sealed on a glass substrate, as well as Millipore water, isopropanol (VWR 20839.297), n-hexadecane (Fischer scientific/270/05), mineral oil (SIGMA 8042-47-5) and immersion oil for fluorescence microscopy (Zeiss ImmersolTM 518 F). The refractive indices were measured by ellipsometry for PDMS and with a refractometer (Atago PAL-RI) for liquids (see Table 1).

Water	PDMS	Isopro.	Imm. oil	Hexadecane	Min. oil
1.332	1.41	1.375	1.518	1.434	1.467

Table 1 Fluids used and their optical indices. Isopro. stands for isopropanol and min. oil for mineral oil and Imm. Oil for immersion oil for fluorescence microscopy.

RICM images of the glass/media interfaces were taken under monochromatic illumination at a wavelength of $\lambda = 546 \pm 5$ nm, with minimal opening of the field stop and two different openings of the aperture stop (INA = 18° and 55°). We report on Table 2 the average signals of images normalised using Eq. 1. The error for each measurement was estimated according to Eq. 10:

Eq. 10

$$\frac{\Delta I_N}{I_N} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{\Delta I^2 + \Delta I_{PDMS}^2}}{I - I_{PDMS}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\Delta I_w^2 + \Delta I_{PDMS}^2}}{I_w - I_{PDMS}}\right)^2}$$

where ΔI , ΔI_w and ΔI_{PDMS} are the experimental quadratic errors of respectively I , I_w and I_{PDMS} . Theoretical normalised intensities reported on Table 2 were calculated using the theoretical values for glass/water and glass/PDMS interfaces.

Fluid	Hexadecane		Isopropanol		Mineral oil		Match oil	
INA	55	18	55	18	55	18	55	18
I_{xp}^N	-0.16	-0.12	0.38	0.37	-0.37	-0.39	-0.47	-0.49
	± 0.04	± 0.02	± 0.04	± 0.04	± 0.04	± 0.03	± 0.04	± 0.03
I_{th}^N	-0.2		0.37		-0.38		-0.47	

Table 2: Experimental vs. theoretical normalised intensities for different fluids at different INA for a simple interface (Figure 2-a).

The agreement between theoretical and experimental normalised intensities for all media and different INA condition is quite fine without adjusting parameter. These results therefore validate the correctness of our absolute calculation as well as the robustness of data normalisation/calibration using signal at the PDMS and water interfaces with glass.

2.2 Effect of field stop opening

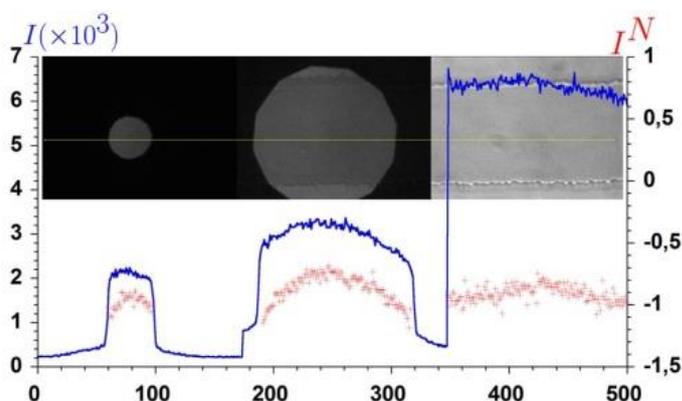


Figure 3 : Measurements at three different openings of the field stop of reflected intensities in a microfluidic channel filled with mineral oil (images). The curves report the profiles of raw intensity (Blue) and normalised intensity using Equation 1 (Red) in the middle of the images for a focus at the the Glass/Oil interface.

Figure 3 shows that raw reflected intensities depend markedly on the opening of the field stop, even for a simple glass/mineral oil interface. However, the normalised intensities using Eq.1 (IPDMS and IW signals were measured with the corresponding field openings) are independent of field opening conditions. This shows that the normalisation method corrects also efficiently for the effects of illumination changes induced by different field stops.

2.3 Effect of ceiling reflection

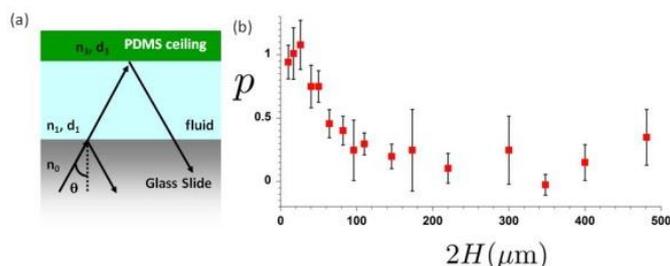


Figure 4 : (a) Optical schematics showing the additional intensity coming from the channel ceiling reflection. (b) Adjustable parameter p as a function of the channel's height H . (c) Normalised intensity I_N calculated when ceiling parameter p varies.

We now analyse the effect of the reflection on the upper surface of a microchannel. Let us consider a channel of height $H = 25$ μm with glass substrate and PDMS ceiling filled with a simple fluid (Figure 4-a).

Table 3 reports the experimental results with theoretical values obtained for different fluids either with (I_{ceiling}^N) or without (I^N) taking into account the reflection at the PDMS ceiling. The water reference used to normalise theoretical values correspond respectively to calculations either with ceiling for I_{ceiling}^N (Eq. 9) or without ceiling for I^N (Eq. 8).

Fluid	Hexadecane	Isopropanol	Mineral oil	Imm. oil
I^N	-0.2	0.37	-0.38	-0.47
I_{ceiling}^N	-0.13	0.33	-0.2	0.02
I_{XP}^N	-0.1	0.31	-0.23	-0.09
	± 0.06	± 0.09	± 0.08	± 0.07

Table 3: Comparison of the theoretical normalised intensities for different fluids calculated with a single reflection at the bottom of the channel and with double reflection at bottom and top of the channel. Values correspond to the mean of six different conditions (two INA and three openings of field stop) and the associated error is the quadratic mean of individual errors. Calculations and measurements correspond to a wavelength of $\lambda = 546$ nm and a numerical aperture $\text{INA} = 55^\circ$ (however $\text{INA} = 18^\circ$ gives the same result for simple interfaces).

It appears clearly in Table 3 that calculations without reflection to the ceiling do not match with experimental data, and conversely that calculations with reflection at the ceiling agree quite well with experimental data. This demonstrates the necessity to consider the reflection across the channel to perform RICM measurements in microfluidics. A slight discrepancy is however noticeable for the largest opening of the field stop, which can be attributed to the collection of stray light with large field stop opening. This supports the idea that measurements are generally more precise with smaller openings of the field stop. Of course, images are then less bright, which may be a limitation for high speed imaging.

2.4 Channel height and contribution of the ceiling

We have confirmed that the ceiling contribution in RICM signal is significant for channels of height $H = 25$ μm . However one expects the contribution of reflection at the ceiling to diminish with channels of larger heights and eventually to vanish for

very thick channels. In order to establish the range of channel heights where the ceiling contributes to the RICM signal, we performed a series of measurements in channels of heights ranging from 10 to 500 μm (Figure 4-b). Channels were filled with mineral oil, INA was fixed at 55° , and we used three different wavelengths, $\lambda = 450 \pm 25$ nm, 546 ± 10 nm and 610 ± 10 nm. In order to assess a variable contribution of the reflection at the ceiling in the calculations, we introduced a ceiling parameter p in Equation 9 as follows:

Eq. 11

$$I_{\theta_0} \propto R_{012} + p(1 - R_{012})^2 \cdot R_{123}$$

The ceiling parameter p is therefore null when contribution of the reflection at the ceiling is totally negligible in RICM signal and equal to 1 when it corresponds to the expected theoretical value. The adjustable parameter p is determined for each channel height so that theoretical values with Eq. 11 match the experimental data in the corresponding channels. One can see on Figure 4-b, that p is constant and equal to 1 below $H = 25$ μm . Between $H = 25$ and 140 μm , p decreases monotonously and eventually vanishes for $H > 150$ μm . Ceiling reflection is therefore fully recorded in experimental data for $H < 25$ μm , partially recorded for $25 < H < 150$ μm and negligible for $H > 150$ μm . A correct procedure to perform RICM measurement in microfluidic channel requires therefore an adequate modelling of ceiling reflection but also an empirical determination of the fraction of ceiling reflection that is effectively collected in the conditions of experimental acquisition. In a more standard way, the precision of measurements can be further improved by combining measurements at different wavelengths and INA conditions^{17,18}, as exemplified thereafter.

3-Example of application

We present here an application of our method to reconstruct the topography of a water lubrication film separating a moving oil droplet from the walls of a confining microfluidic channel made of a glass substrate bonded to a PDMS chip.

3-1 Experimental

Glass coverslips used as substrates were cleaned in a Pyranha solutions (Sulfuric acid 95% / Hydrogen peroxide 50% - 2/3, 1/3 w/w) for 5 minutes, rinsed in three different water baths and dried with nitrogen gas. Microchannels were molded using PDMS (Sylgard 184 Dow Corning) with a 1/10 w/w cross-linker concentration, cured for at least 2 hours at 70 degrees, cleaned with sequential washings with Isopropanol - Ethanol - MilliQ water - Decon 5% - Ethanol - MilliQ Water and dried with nitrogen. Glass coverslips and PDMS chips were finally bonded with an air plasma. Oil-in-water droplets of radius $R = 55 \pm 5$ μm were generated at a T-junction in the microfluidic system^{10,11} and driven in a Hele-Shaw cell of height $H = 25$ μm . The droplets were composed of mineral oil (SIGMA 8042-47-5), whereas the external phase was an aqueous solution of

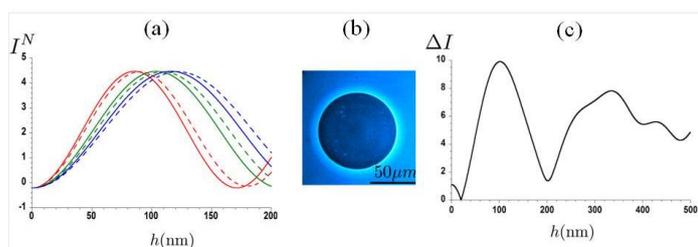


Figure 5 : (a) Normalised intensity as a function of film thickness. The dashed curves correspond to an INA of 18°, the plain ones to an INA of 41°. Red, green and blue colors correspond respectively to a wavelength of 4500, 5460 and 6100 nm. (b) Raw picture of a water film lying under an oil droplet. (c) Error function ΔI (Equation 12) as a function of the film thickness for one experimental measurement with the 3 wavelengths and the 2 INA. The minimum gives access to the film thickness value.

deionized water with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) at 1.42 mM (0.6 times the critical micellar concentration or CMC). The surface tension between the two fluids was $\gamma = 1.6 \cdot 10^{-2}$ N/m at 0.6 CMC, and the viscosities were equal to $\mu_f = 10^{-3}$ Pa.s for the aqueous solution and $\mu_d = 25 \cdot 10^{-3}$ Pa.s for the mineral oil. The water flow rate was tuned using a Nemesys syringe pump leading to droplet velocity of 5 mm/s. Image of the contact zone between a travelling droplet and the glass substrate (Figure 6-left) was recorded with a high-speed camera (Photron Fastcam SA4).

3-2 Inversion of a normalised intensity into absolute thickness

Figure 5-b presents the RICM picture of a static and confined oil droplet in a 25 μm high channel. The contact zone presents a homogeneous brightness indicating an homogeneously flat film. To determine its thickness, we computed theoretical normalised intensities for a confined droplet with ceiling reflection $p=1$, three different wavelengths and two different INA values (Figure 5-a). In order to compare theoretical and experimental values, we calculate an error function versus thickness following:

Eq. 12

$$\Delta I = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m |I_{XP}^N - I_{th}^N|_{(\lambda_i, INA_j)}$$

The minimum of the error function presented in Figure 5-c allows straightforwardly a determination of the best fit between experimental data and theoretical predictions for 6 couples of λ and INA conditions. The static thin film of aqueous solution separating a static drop and channels walls in figure 5-b has a thickness of 25 ± 2 nm.

3-3 Topographic reconstruction of a dynamic interface

The method can then be used to reconstruct the topography of thin films with more complex and more dynamical shapes. Let us consider the contact zone of a droplet of 70 μm diameter travelling at 5 mm/s in a 25 μm high channel (Figure 6-a). The reconstructed topography (Figure 6-b) reveals that hydrodynamic effects imprint important structural changes in lubrication film topography, the central zone being twice

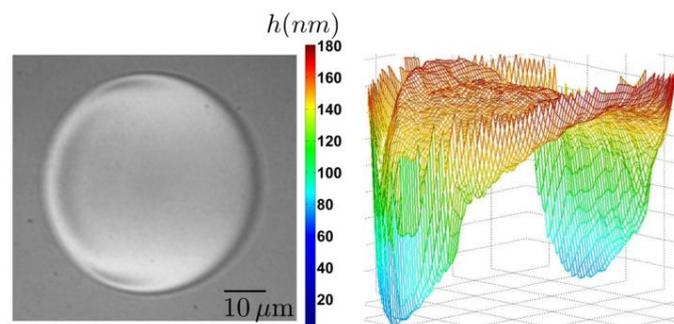


Figure 6 : Left: Raw image of the droplet contact zone with the lower channel interface of glass. Right: Reconstruction of the droplet interface using our method of RICM.

thicker as compared to the lateral zones. Such data shall open new avenues in the characterisation of thin films and fundamental understanding of the movement of objects in confined geometries.

Conclusion

We presented here a refinement of RICM measurement method that allows absolute measurement of thin films in microfluidic channels. The method takes into account the reflection at the ceiling of channel and allows absolute 3D reconstruction of thin film topography. For fundamental and applicative perspectives, this method will be of special interest for the dynamics in microchannels of bubbles, droplets, vesicles, capsules, as well as living cells and small organisms.

Acknowledgements

ANR TAM, Labex INFORM

Notes and references

- 1 L. Mazutis, J. Gilbert, W. L. Ung, D. A. Weitz, A. D. Griffiths and J. A. Heyman, *Nat. Protoc.*, 2013, **8**, 870–891.
- 2 B. Kaoui, T. Kruger and J. Harting, *Soft Matter*, 2012, **8**, 9246–9252.
- 3 S. Gabriele, A.-M. Benoliel, P. Bongrand and O. Theodoly, *Biophys. J.*, 2009, **96**, 4308–4318.
- 4 S. J. Tan, L. Yobas, G. Y. H. Lee, C. N. Ong and C. T. Lim, *Biomed. Microdevices*, 2009, **11**, 883–892.
- 5 M. J. Rosenbluth, W. A. Lam and D. A. Fletcher, *Lab Chip*, 2008, **8**, 1062–1070.
- 6 P. Pereira, V. Grandne, J.-M. Forel, S. Gabriele, M. Camara and O. Theodoly, *Lab. Chip*, 2013, **13**, 161–170.
- 7 R. Hawkins, M. Piel, G. Faure-Andre, A. Lennon-Dumenil, J. Joanny, J. Prost and R. Voituriez, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**.

- 8 A. San-Miguel and H. Lu, *WormBook Online Rev. C Elegans Biol.*, 2013, 1–19.
- 9 R. B. Kopito and E. Levine, *Lab. Chip*, 2014, **14**, 764–770.
- 10 A. S. Curtis, *J. Cell Biol.*, 1964, **20**, 199–215.
- 11 D. Gingell and I. Todd, *Biophys. J.*, 1979, **26**, 507–526.
- 12 H. Verschueren, *J. Cell Sci.*, 1985, **75**, 279–301.
- 13 J. Radler and E. Sackmann, *J. Phys. II*, 1993, **3**, 727–748.
- 14 G. Wiegand, K. R. Neumaier and E. Sackmann, *Appl. Opt.*, 1998, **37**, 6892–6905.
- 15 I. Weber, *Biophotonics Pt B*, 2003, **361**, 34–47.
- 16 R. Parthasarathy and J. T. Groves, *Biophys. J.*, 2004, **86**, 588A–588A.
- 17 L. Limozin and K. Sengupta, *Chemphyschem*, 2009, **10**, 2752–2768.
- 18 O. Theodoly, Z.-H. Huang and M.-P. Valignat, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, 2010, **26**, 1940–1948.
- 19 P. Pereira, M.-P. Valignat, J. Bico and O. Theodoly, *Biomicrofluidics*, 2013, **7**.
- 20 G. B. Airy, *Philos. Mag.*, 1833.

Synthèse - Chapitre 2

- Utilisation des techniques classiques de microfabrication.
- Utilisation de la RICM en microfluidique :
 1. Normalisation par les intensités de réflexion de l'eau et du PDMS
 2. Mise au point sur le diaphragme de champ
 3. Influence du plafond en PDMS pour $2H < 150 \mu\text{m}$
- Influence du plafond à 100 % pour $2H = 25 \mu\text{m}$.
- Protocole de mesure absolue de l'épaisseur d'un film avec 3 longueurs d'onde et 2 INA.

MESURE ET CARACTÉRISATION DE LA PRESSION DE DISJONCTION

3.1 Introduction

Les concepts relatifs à la pression de disjonction sont détaillés dans le Chapitre 1 section 1.3.2. Pour rappel, elle décrit la pression qui apparaît dans un film plat lorsque celui-ci est confiné entre deux plans [21]. Cette surpression rend compte des effets d'interactions moléculaires entre les deux plans, à travers le film. Dans le cas d'une goutte d'huile confinée, le film est stable et cette force est donc stabilisante. L'isotherme de pression de disjonction peut être mesurée de plusieurs façons en fonction des besoins et une revue détaillée de ces méthodes a été réalisée par Claesson *et al.* [79]. Nous verrons dans ce chapitre trois méthodes classiques de mesure d'isotherme de pression de disjonction puis nous présenterons l'utilisation originale de la RICM et de la microfluidique de manière à caractériser les interactions solide-liquide-liquide.

3.1.1 TFB

Les différentes forces dans un film mince de liquide dans l'air peuvent être équilibrées par une pression capillaire. Cette remarque est à l'origine de la méthode de Thin-Film Balance (TFB). Les premières expériences de ce type ont été réalisées par Derjaguin et Obuchov [21] dans lesquelles des bulles d'air étaient piégées sous une lame de verre immergée dans une solution. La poussée d'Archimède de la bulle crée une pression permettant le drainage du film de mouillage compris entre la bulle et la lame. Dans le cas d'une pression de disjonction stabilisante, le phénomène de drainage s'arrête lorsque celle-ci compense tout juste la poussée

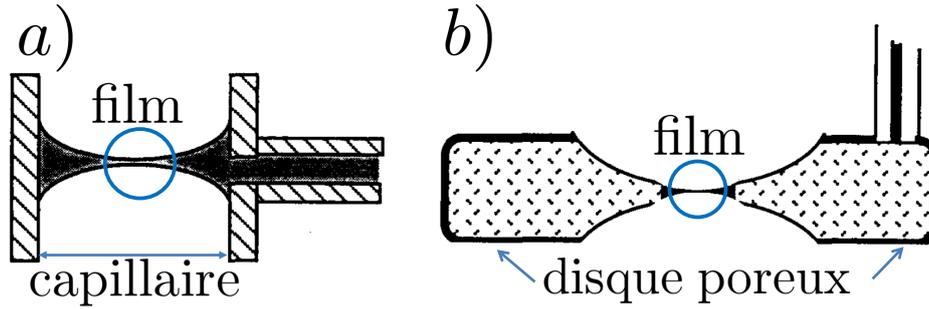


FIGURE 3.1: **a** : Cellule de Sheludko originale; **b** : Cellule de Scheludko avec un disque poreux

d'Archimède. Plusieurs types de systèmes ont ensuite été proposés afin de contrôler la pression capillaire appliquée sur un film unique mais celui qui s'illustra fut proposé en premier par Exerowa et Scheludko. La cellule de Scheludko est composée d'un tube capillaire (2 à 4 mm de diamètre) dans lequel une petite ouverture a été percée pour pouvoir retirer le liquide du film et appliquer une pression capillaire (figure 3.1.a). Ce dispositif ne permet pourtant d'accéder qu'à des faibles pressions capillaires puisque le rayon de celui-ci est millimétrique. En 1966 Mysels et Jones [80] propose de retirer le liquide du film via un disque poreux. Ce système permet de stabiliser des films savonneux à des pressions de plusieurs kPa. Finalement, peu après, Exerowa et Scheludko adaptent ce système en reliant leur tube capillaire au disque poreux percé en son centre (figure 3.1.b).

Pour mesurer une isotherme, un film est créé au centre du disque. Le support du film est ensuite enfermé dans une enceinte hermétique et la sortie du tube capillaire est exposée à une pression constante (en dehors de la chambre). La pression exercée sur le film est ensuite imposée via le contrôle de la pression du gaz dans la chambre. Finalement, la mesure d'épaisseur du film se fait par interférométrie en éclairage normal (figure 3.2). Les références d'intensité sont en général le film noir ou alors les maxima ou minima successifs lors de l'amincissement du film. La mesure de pression se fait par un manomètre pour la pression dans la chambre P_{gaz} . La pression de disjonction et la pression capillaire équilibrent celle dans la chambre. La pression capillaire est calculée en prenant en compte la taille des pores r_p ainsi que la différence de hauteur de liquide h_{liq} .

$$\Pi_{\text{disj}} = P_{\text{gaz}} - P_{\text{ext}} + 2\gamma/r_p - \rho g h_{\text{liq}}$$

Cette méthode peut donner lieu à quelques erreurs de mesure mais la précision reste de l'ordre de 10 Pa. Un des problèmes de cette méthode est la contamination du disque poreux. Les précautions d'usage imposent de laver drastiquement les disques (lavage au HCl fumant, bain d'eau bouillante et sonication suivis d'une exposition à la flamme puis d'un rinçage long à l'eau ultra-pure), une succession d'étapes longue et laborieuse...

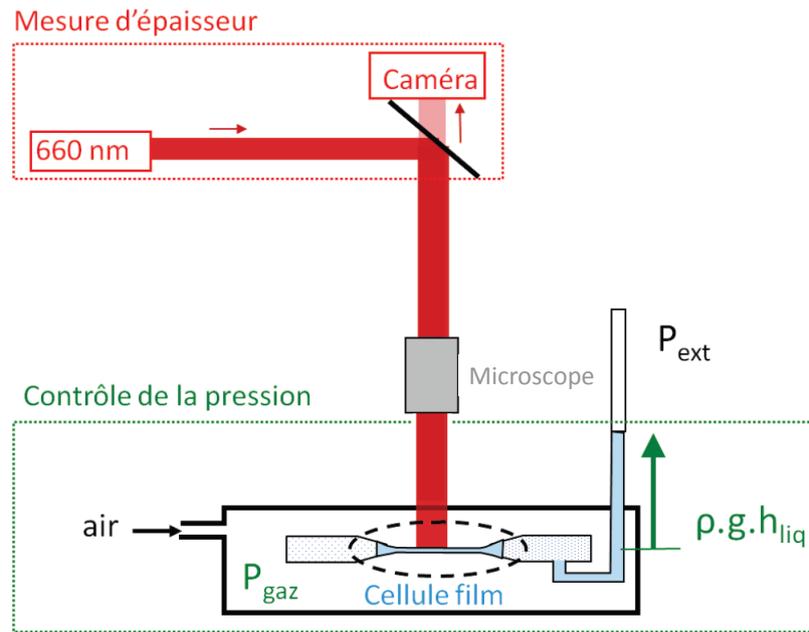


FIGURE 3.2: Schéma de principe de la Thin-Film Balance (TFB)

3.1.2 SFA

Grâce à la machine de force (SFA) développée par Israelachvili [81, 82], la force s'exerçant entre deux surfaces macroscopiques ($\approx 1 \text{ cm}^2$) dans une géométrie de cylindres croisés a pu être mesurée en fonction de la distance de séparation des deux surfaces. En choisissant cette géométrie, on s'assure qu'il n'y aura qu'un seul point de contact qui peut être déplacé en bougeant les surfaces. Un des cylindres est monté sur un piezo-électrique qui permet de fixer précisément la séparation des surfaces. L'autre surface est attachée à un ressort permettant de mesurer la force. Toujours par interférométrie, la distance entre les cylindres peut être connue très précisément ($< 1 \text{ nm}$). Cette configuration permet d'étudier les films minces confinés entre deux surfaces solides. On mesure donc des isothermes pour des situations solide-film-solide.

3.1.3 AFM

Développé par Ducker [83], la méthode de la sonde colloïdale consiste à coller une particule de silice sur un cantilever d'AFM. En général, la particule a un rayon de plusieurs micromètres. Une goutte de la solution formant le film est déposée sur un substrat solide et la sonde est plongée dans la solution. Ensuite, les courbes force-distance sont simplement mesurées avec les logiciels commerciaux des AFM. La distance entre la sonde et le substrat est beaucoup plus faible que le rayon de celle-ci et on peut donc considérer la surface comme étant plane. La précision sur l'épaisseur du film est plutôt de quelques nanomètres mais contrairement à la TFB, ce système permet de mesurer aussi les interactions attractives. Il est bien adapté

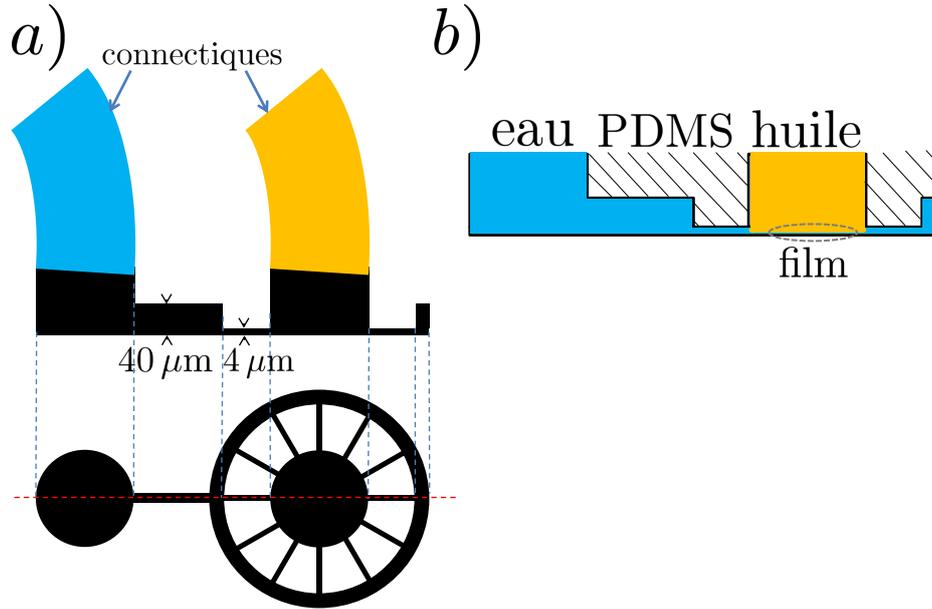


FIGURE 3.3: Schéma du dispositif 'Bike wheel' utilisé. **a** : Vue en coupe le long de la ligne centrale du dispositif et vue de haut du dispositif. La ligne rouge représente la ligne de coupe ; **b** : Schéma du dispositif lorsqu'il est rempli et que le film commence à drainer.

pour des mesures de type solide-liquide-solide.

3.2 Dispositif 'Bike Wheel'

Pour notre géométrie de film d'eau confiné entre une interface d'huile et du verre, nous nous sommes inspirés des travaux de Cascao Pereira [84]. Il s'agit dans leur cas d'une réduction de taille du disque poreux de la TFB en utilisant les avantages de la microfabrication. Ce dispositif en forme de roue de vélo ('Bike Wheel') est composé à l'origine d'un trou (environ 1 mm de diamètre) dans lequel est suspendu le film. Ce trou est connecté de manière radiale par 24 canaux (les rayons) à un anneau plus large et plus épais. Les avantages sont nombreux : faible quantité de liquide nécessaire, facilité de nettoyage et grandes pressions applicables (inversement proportionnelle à l'épaisseur des rayons). En s'inspirant de cette géométrie nous avons réalisé notre propre 'Bike Wheel' en tirant avantage des progrès faits en lithographie et en contrôle des écoulements en microfluidique.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.3. Le système a deux épaisseurs : une épaisseur $H_1 = 4 \mu\text{m}$ pour les rayons (avec donc une pression maximale applicable de $2\gamma/H_1 = 16 \text{ kPa}$ au delà de laquelle l'huile envahit les rayons) et une épaisseur de $40 \mu\text{m}$ pour le reste. Le protocole de fabrication est le même pour le verre et le PDMS que celui présenté au Chapitre 2. Le système est d'abord rempli par l'entrée de gauche avec de l'eau contenant notre solution (SDS à 0.6 cmc dans ce cas). Une fois que l'eau sort par le centre de la roue, on

vient brancher l'entrée d'huile (huile minérale dans ce cas). Les deux entrées sont contrôlées par des contrôleurs de pression MFCS (sortie faible pression) ayant une précision autour de 10 Pa. En contrôlant les pressions appliquées des deux côtés du système, on contrôle alors la pression imposée dans le film, qui s'équilibre avec la pression de disjonction. Comme pour la TFB, il faut faire attention aux différences de niveau de liquide entre les deux côtés. On peut d'abord évaluer l'impact de la différence de densité si les deux liquides (fixés au même portoir) sont à une hauteur h_p au dessus des entrées :

$$\Delta P_\rho = \Delta \rho g h_p \sim 1570 h_p \quad (3.1)$$

On voit donc que si $\Delta h < 5$ mm la surpression induite est inférieure à 10 Pa. On s'assurera dans les expériences d'avoir un niveau des réservoirs aligné à l'oeil avec le reste du système. Admettons maintenant que le portoir soit bien aligné avec le système mais qu'un des deux liquides ait un niveau supérieur h_l . La surpression engendrée sera :

$$\Delta P_l = \rho_l g h_l \sim 10^4 h_l \quad (3.2)$$

Ainsi, une différence de niveau de 1 mm engendrera une surpression de 10 Pa. On sera donc dans les expériences plus attentif aux différences de niveau entre les deux liquides, en essayant de la garder en dessous de 1 mm.

Les mesures expérimentales sont réalisées en augmentant progressivement la pression d'huile tout en gardant une pression d'eau constante égale à 10 mBar. La mesure d'intensité du film sera toujours faite avec le diaphragme de champ fermé et pour trois longueurs d'onde ($\lambda_1 = 4500$ nm, $\lambda_2 = 5460$ nm et $\lambda_3 = 6100$ nm) et deux INA (18° et 55°) de manière à déterminer de manière absolue l'épaisseur du film en utilisant le calcul de fonction d'erreur décrit dans l'article en fin de Chapitre 2. L'erreur de mesure sur l'épaisseur du film est aussi calculée comme dans l'article précédent tandis que l'erreur sur la pression est constante et environ de 30 Pa. L'intensité du film est enregistrée et la mesure est faite lorsque celle-ci ne diminue plus. En effet, lorsqu'on augmente la pression d'huile, le film s'amincit et le liquide doit drainer. Le liquide peut être amené à drainer dans un film d'une épaisseur de 20 nm et sur des centaines de microns de long. Le temps de drainage alors associé est de plusieurs heures. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 3.4. À gauche de la figure, on voit l'évolution temporelle lors de l'établissement du film. À un moment, l'expansion s'arrête et le film établit des ménisques dans les rayons (figure 3.3.c), le film commence alors à drainer. La courbe de pression de disjonction sur la droite représente les points de mesure réalisés pour une solution de SDS à 0.6 cmc. Comme attendu, les pressions atteintes sont de l'ordre du kPa (valeur intermédiaire entre TFB et AFM). Il semble aussi que la courbe ait une décroissance exponentielle, en accord avec un modèle de pression de disjonction électrostatique. Le temps de drainage du film le plus fin est d'environ 12h. Ceci explique le faible nombre de points.

Cette technique permet de mesurer une isotherme de pression de disjonction pour un système solide-fluide1-fluide2 mais sa mise en place est compliquée (beaucoup de précautions

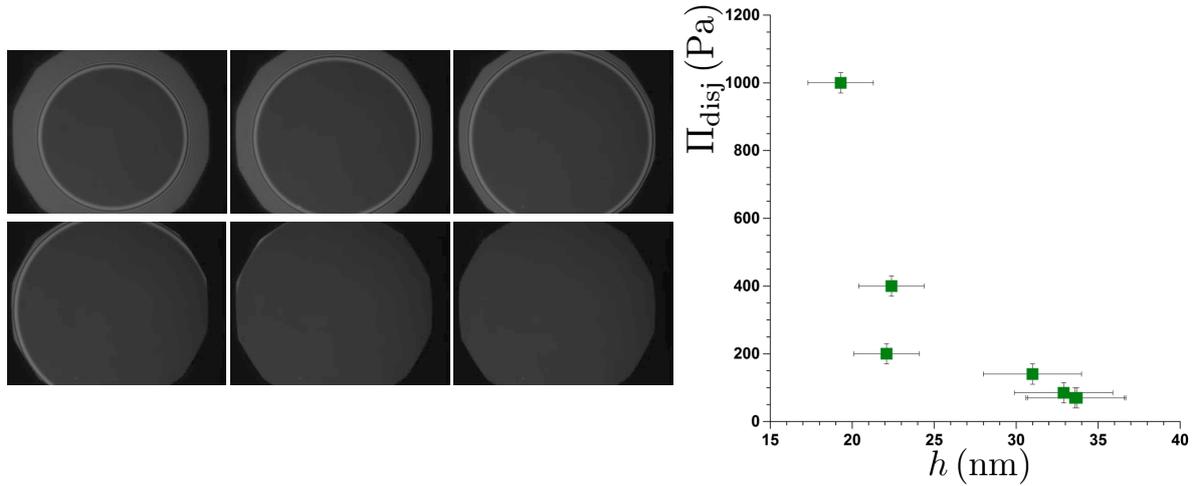


FIGURE 3.4: Résultats des expériences en 'Bike Wheel'. Gauche : images brutes de la création du film lorsque la pression est établie ($f = 10$ Hz). Droite : isotherme de pression de disjonction pour une solution de SDS à 0.6 cmc.

à prendre dans les niveaux des fluides et lors des branchements). De plus, pour réaliser la mesure d'une isotherme, il faut plusieurs jours, nécessitant de bloquer un microscope et un régulateur de pression durant tout ce temps! C'est à partir de ce constat que nous avons réfléchi à une autre façon d'appliquer la pression sur le film.

3.3 Dispositif 'Pression de Laplace'

Lorsqu'une goutte de rayon R est confinée dans un dispositif microfluidique d'épaisseur $2H$ inférieure à la longueur capillaire, la pression dans la goutte est supérieure à la pression dans le fluide environnant. Une fois le système à l'équilibre (le film ayant drainé), l'épaisseur du film d'eau résulte de l'équilibre de la surpression dans la goutte et de la pression de disjonction. On fait l'hypothèse que le film de mouillage est d'épaisseur h négligeable devant la hauteur H de sorte que $H - h \approx H$. On peut alors écrire :

$$\Pi_{\text{disj}} = \frac{\gamma}{H} + \frac{\gamma}{R} \quad (3.3)$$

On voit rapidement que si $R \gg H$ la composante en R sera négligeable. On se placera toujours dans ce cas pour les expériences suivantes.

3.3.1 Épaisseurs différentes

Le principe de l'expérience est de générer des gouttes confinées dans des canaux de hauteurs différentes afin d'accéder à des valeurs différentes de la pression de disjonction. Les systèmes réalisés (schéma de gauche sur la figure 3.5) respectent tous une certaine géométrie

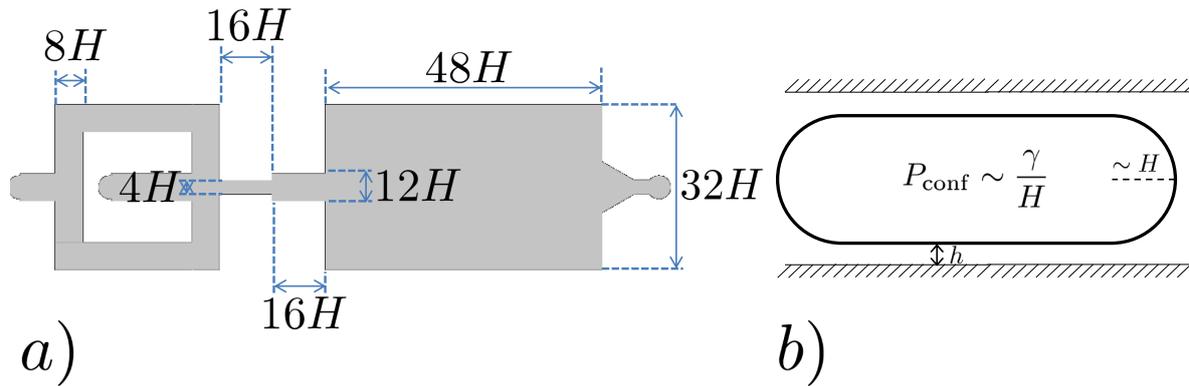


FIGURE 3.5: **a** : Schéma général du dispositif utilisé pour créer les gouttes ; **b** : Principe du système, à l'équilibre la pression de disjonction compense la pression de confinement.

en fonction de leur épaisseur $2H$. La géométrie permet de générer facilement des gouttes qui respectent la condition $R \gg H$. Les moules des canaux ayant une épaisseur inférieure à $100 \mu\text{m}$ sont réalisés avec la technique classique de lithographie exposée au Chapitre 2. Au delà, les temps de cuisson étant très longs et la planéité pas très bien contrôlée, les moules ont été réalisés par dépôt direct de film mince de résine SU8 via une lamineuse. Ces films d'épaisseur contrôlée sont fournis par DJ DevCorp et permettent d'obtenir (après une optimisation des paramètres de laminage) des films bien plats sur toute la largeur du wafer dans un temps limité (pas de temps de pré-exposition nécessaire). Certains systèmes très épais ont été miro-usinés mais la rugosité de surface crée des problèmes de collage que nous n'avons pas pu résoudre. Les épaisseurs réalisées varient entre 10 et $481 \mu\text{m}$, ce qui donne des pressions de disjonction variant entre 3200 et 66 Pa respectivement. La préparation des systèmes en PDMS et des lamelles suivent le même protocole que dans le Chapitre 2. La tension de surface de la solution de SDS à 0.6 cmc a été mesurée au tensiomètre en goutte pendante et vaut $\gamma = 16 \text{ mN/m}$. Les systèmes sont d'abord remplis d'eau avec du SDS. L'entrée d'huile est ensuite connectée et les conditions de pression ajustées pour créer au niveau du flow-focusing des gouttes de taille suffisante. Une fois ce régime trouvé, les pressions sont coupées de manière à bloquer certaines gouttes dans la cavité. On peut ensuite débrancher le système pour le laisser se stabiliser. Tous les systèmes sont stockés la nuit dans une atmosphère saturée en eau pour éviter l'évaporation. La mesure se fait une nouvelle fois avec trois longueurs d'onde ($\lambda_1 = 4500 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 5460 \text{ nm}$ et $\lambda_3 = 6100 \text{ nm}$) et deux INA (18° et 55°). L'erreur faite sur la mesure du film est toujours calculée comme décrit dans l'article au Chapitre 2.

La figure 3.6 compare les résultats obtenus avec le système 'Bike Wheel' et ceux obtenus avec le système 'Pression de Laplace'. Les résultats concordent et peuvent être ajustés par une courbe exponentielle décroissante soulignant que la pression de disjonction peut être modélisée par les interactions électrostatiques. En effet, lorsque la solution comporte des surfactants chargés on s'attend à retrouver cette composante électrostatique (cf Chapitre 1).

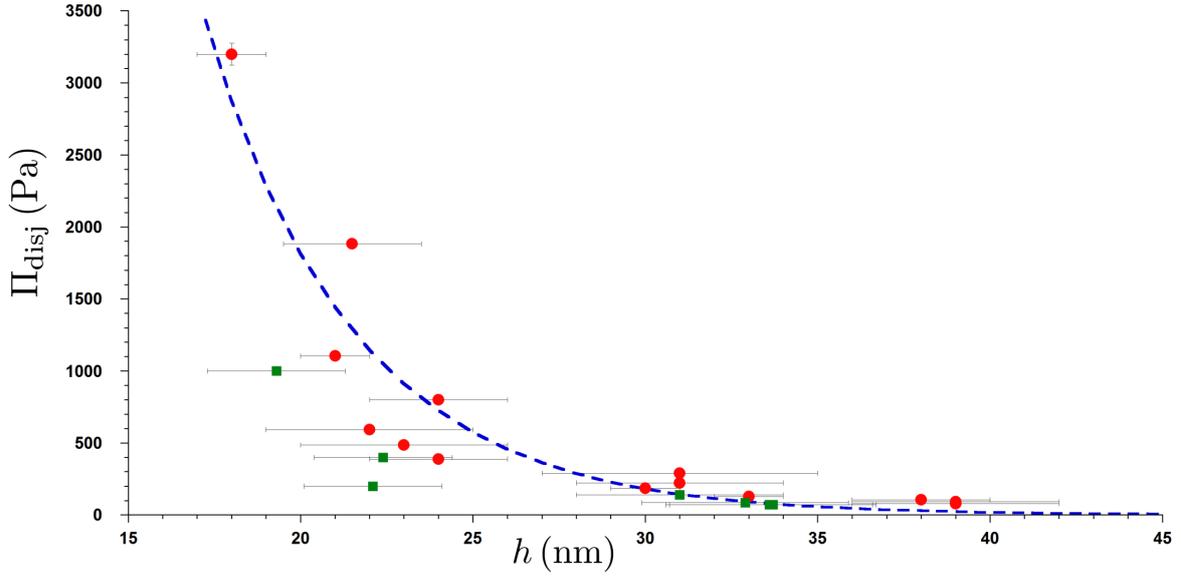


FIGURE 3.6: (●) Mesures d'épaisseur du film avec le système 'Pression de Laplace'. (■) Mesures d'épaisseur du film avec le système 'Bike Wheel'. — — : ajustement exponentiel décroissant $\alpha \cdot \exp(-h/\lambda_D)$, $\alpha = 1.8 \cdot 10^5$ Pa.

3.3.2 Longueurs de Debye différentes

De manière à caractériser la pression de disjonction pour un canal de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur et une concentration en SDS de 0.6 cmc, on peut vérifier l'influence de la longueur de Debye sur la valeur de l'épaisseur du film de lubrification à l'équilibre h_{Π} . Une série d'expériences a été réalisée où l'on a rajouté du sel dans la phase aqueuse de manière à écranter les charges et ainsi à faire diminuer λ_D (figure 3.7 gauche). Les gouttes sont générées puis le système est laissé au repos pour quelques heures (pour s'assurer que le film est à l'équilibre) avant d'effectuer la mesure d'épaisseur. Il est nécessaire d'ajuster pour chaque expérience la valeur de la concentration en SDS car la concentration micellaire critique dépend de la teneur en sel de la solution [19]. Les valeurs utilisées pour les concentrations en SDS de manière à se maintenir à 0.6 cmc sont récapitulées dans le tableau de l'Annexe E. La solution comporte maintenant deux électrolytes et la longueur de Debye est donc définie comme :

$$\lambda_D(\text{ nm}) = \frac{0.304}{[SDS] + [NaCl]}$$

où les concentrations sont exprimées en mol/L.

La relation linéaire trouvée entre l'épaisseur de film statique h_{Π} et la longueur de Debye λ_D (figure 3.7 droite) confirme l'hypothèse d'un potentiel électrostatique dominant dans les expériences à 0.6 cmc en SDS. En effet, la forme exponentielle décroissante de la courbe de pression de disjonction (figure 3.7 gauche) suppose qu'à pression constante (la hauteur du

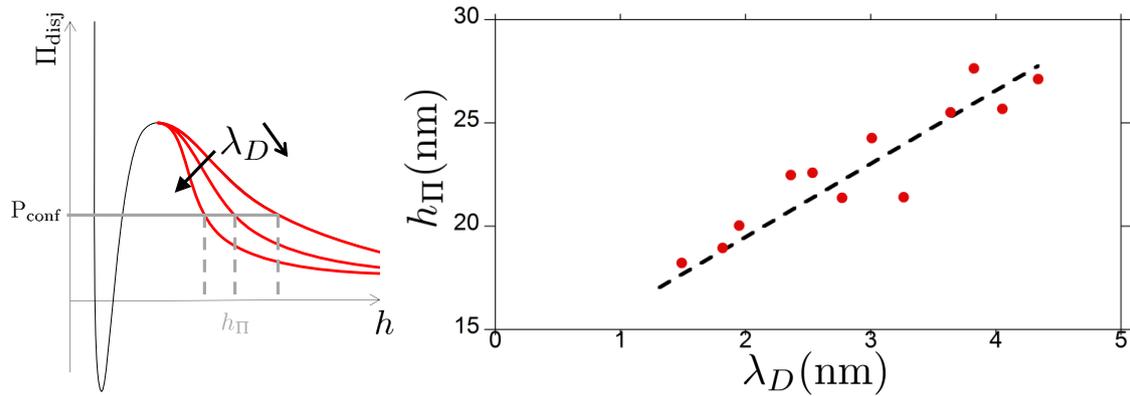


FIGURE 3.7: Gauche : schéma illustrant la variation de la forme de la courbe de pression de disjonction quand la longueur de Debye varie. Droite : épaisseur du film de lubrification statique h_{Π} pour différentes valeurs de la longueur de Debye.

canal $2H$ et la tension de surface γ sont fixées), il doit y avoir une proportionnalité entre longueur de Debye et épaisseur statique du film de lubrification.

Le modèle électrostatique présenté dans le Chapitre 1 est probablement trop simpliste pour que la valeur de la constante α trouvée dans l'expérience nous permette de remonter à des informations quantitatives sur la charge de surface. Le modèle théorique à construire devrait dans un premier temps prendre en compte la non-symétrie des interfaces. En effet, le verre et l'interface eau-huile n'ont pas de raisons d'avoir les mêmes propriétés. De plus, l'équation de Grahame (reliant charge et potentiel de surface) n'est pas forcément valide (épaisseur du film assez faible) et il vaut alors mieux prendre un modèle intégrant des conditions aux limites sur les charges plutôt que sur les potentiels. En effet, dans l'expérience nous contrôlons la quantité de charge dans le milieu mais pas les potentiels de surface. Un travail est en cours avec Tony Maggs (laboratoire PCT, ESPCI) pour essayer de résoudre numériquement le problème électrostatique et comparer les données avec nos résultats expérimentaux de manière quantitative.

Synthèse - Chapitre 3

- Historique et difficultés de mesure de la pression de disjonction.
- Première mesure pour des systèmes solide-liquide-liquide .
- Dispositif 'bike wheel' :
 1. Pas besoin de surfactants
 2. Drainage potentiellement long
 3. Précision des contrôles en pression à améliorer
- Dispositif 'Pression de Laplace' :
 1. Création facile de gouttes dans des cavités d'épaisseurs variables
 2. Pas besoin de laisser les connectiques fluidiques durant le drainage
 3. Pression fixée par le confinement très stable
- Caractérisation dans le cas de gouttes d'huile dans de l'eau et du SDS à 0.6 cmc : comportement électrostatique.

DYNAMIQUE DE FILM DE LUBRIFICATION

Dans ce chapitre, nous essayons de comprendre l'impact du micro-confinement sur la dynamique du film de lubrification. En effet, comme vu au Chapitre 3, la pression de disjonction joue nécessairement un rôle sur l'épaisseur du film. Retrouve-t-on les régimes classiques d'épaisseur de film ? La viscosité a-t-elle une importance dans le problème ? Ces questions seront abordées dans un premier temps de manière théorique (on verra alors les modèles classiques et leurs validités ainsi qu'un modèle inspiré des travaux de Teletzke *et al.* [62]). Dans un deuxième temps, ces modèles seront confrontés à des expériences de RICM en dessous et au dessus de la cmc. Les différentes conditions nous donneront des pistes pour comprendre les mécanismes physiques nous permettant de valider le modèle de Hodges *et al.* [63].

4.1 Théorie

En microfluidique, lorsque la bulle/goutte est transportée, il existe la plupart du temps un film de lubrification entre la bulle/goutte et la paroi (film d'eau). La dynamique de ces objets (loi de vitesse par exemple) est dictée principalement par l'épaisseur de cette couche mince. Dans cette partie théorique, nous nous intéressons tout d'abord à établir les équations gouvernant la dynamique du film de lubrification pour le cas le plus général (phase interne visqueuse). Nous étudions ensuite numériquement le cas de longues bulles confinées (cas historique de Bretherton) puis nous identifions le rôle de la viscosité et finalement l'importance des forces intermoléculaires pour la microfluidique.

4.1.1 Écoulement dans un film de lubrification : équation maîtresse

Ce développement théorique porte sur l'écoulement d'une goutte d'un fluide visqueux 1 dans un autre fluide visqueux 2 de viscosités respectives μ_1 et μ_2 . Comme illustré sur le schéma de la figure 4.1, la goutte a une longueur $2R$ supérieure à la hauteur du canal $2H$ de façon à ce que celle-ci soit confinée. L'étude réalisée est valable pour des fluides circulant dans un capillaire cylindrique mais aussi pour une cellule de Hele-Shaw. La goutte se déplace à une vitesse moyenne U de manière à ce que, après changement de référentiel (celui de la goutte), on se retrouve pour le ménisque avant dans la situation décrite par le schéma de la figure 4.2 où la paroi se déplace avec une vitesse $-U$. L'épaisseur du film sera notée $h(x)$ et tendra pour des x très négatifs vers une valeur constante notée h_∞ . L'abscisse $x = 0$ correspond à un point situé dans le film plat fixé arbitrairement. Le but de ces considérations est d'établir l'équation différentielle régissant l'évolution de l'épaisseur du film de lubrification en fonction de la vitesse de la paroi U et du rapport des viscosités $m = \mu_1/\mu_2$. L'approche utilisée est semblable à celle de Teletzke *et al.* [62]. L'équation de Stokes pour un écoulement bi-dimensionnel est d'abord réécrite en considérant la courbure de l'interface puis à partir des champs de vitesses dans les deux phases, l'équation différentielle est établie. Les détails de tous les calculs sont présentés dans l'Annexe A.

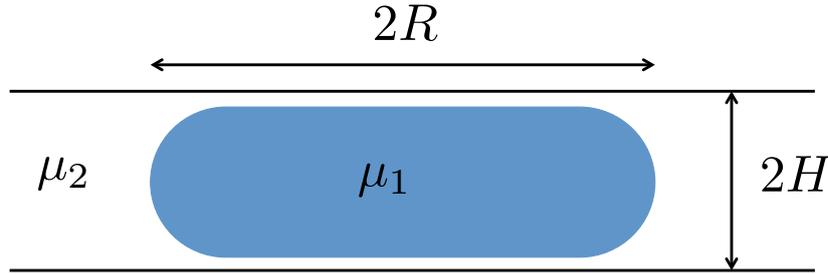


FIGURE 4.1: Schéma de la goutte et des grandeurs associées.

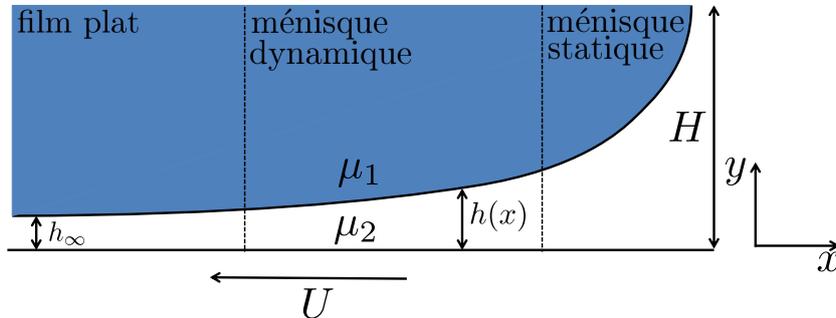


FIGURE 4.2: Schéma de la situation dans le ménisque avant, après changement de référentiel.

4.1.1.1 Notations

Dans la suite du développement théorique, nous considérons l'écoulement bi-dimensionnel et les notations suivantes sont utilisées :

$$\nabla = \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \end{pmatrix} \text{ le vecteur gradient,}$$

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \text{ le vecteur vitesse,}$$

$$\overline{\overline{P}} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 \\ 0 & P_{yy} \end{pmatrix} \text{ le tenseur des pressions,}$$

$$\overline{\overline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} \end{pmatrix} \text{ le tenseur des contraintes visqueuses, et}$$

$$\overline{\overline{T}} = \overline{\overline{\tau}} - P\overline{\overline{I}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} - P_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} - P_{yy} \end{pmatrix} \text{ le tenseur des contraintes.}$$

Le tenseur des contraintes est symétrique [85]. La notation f' désigne la dérivée de la variable f par rapport à x . De même pour f'' et f''' qui représentent les dérivées secondes et troisièmes par rapport à x .

4.1.1.2 Hypotèses

L'équation de Navier-Stokes peut s'écrire de manière générale :

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \right] + \nabla \cdot \overline{\overline{P}} - \nabla \cdot \overline{\overline{\tau}} + \rho \nabla E_{\text{pot}} - \rho \mathbf{f} = 0$$

où ρ est la masse volumique du fluide, \mathbf{V} est le champ des vitesses, $\overline{\overline{P}}$ est le tenseur des pressions, et $\overline{\overline{\tau}}$ est le tenseur des contraintes visqueuses. E_{pot} représente l'énergie potentielle et \mathbf{f} est le champ des forces volumiques externes. L'incompressibilité des fluides donne lieu à :

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$$

Les hypothèses réalisées pour cette étude sont les suivantes :

1. Stationnarité : $\frac{\partial}{\partial t} = 0$
2. $Re \ll 1 \rightarrow (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} \sim 0$
3. Domination du cisaillement : $\tau_{xy} \gg \tau_{xx}, \tau_{yy}$
4. Approximation de lubrification : $\frac{\partial}{\partial y} \gg \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial u}{\partial y} \gg \frac{\partial v}{\partial x}$ et $\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \gg \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x}$

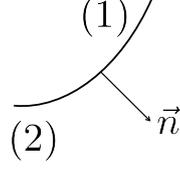


FIGURE 4.3: Convention pour les notations des conditions à l'interface.

5. $Bo \ll 1$, les forces de gravité sont négligées, $\mathbf{f} = \mathbf{0}$.

6. Le système n'est pas soumis à un potentiel extérieur, $E_{\text{pot}} = 0$.

Considérant toutes ces hypothèses, on retrouve finalement l'équation de Stokes :

$$\nabla \cdot \bar{\bar{P}} = \nabla \cdot \bar{\bar{f}}$$

qui peut être écrite pour les deux phases et pour les composantes axiales x et verticales y . On peut alors montrer que la composante verticale de la pression est constante dans chaque fluide (voir Annexe A). Pour relier les deux fluides, on écrit la continuité des contraintes à l'interface qui s'écrit :

$$\mathbf{n} \cdot [\bar{\bar{T}}_{(1)} - \bar{\bar{T}}_{(2)}] + 2\kappa\gamma\mathbf{n} + \nabla_S\gamma = \mathbf{0}$$

où κ est la courbure de l'interface (qui peut être écrite $\frac{h''}{(1+h'^2)^{3/2}}$), \mathbf{n} est la normale à l'interface, γ est la tension de surface et $\nabla_S\gamma$ est un gradient surfacique de tension de surface (Marangoni, dans le plan normal à \mathbf{n}) qui sera considéré comme nul. Tous les termes de l'équation sont évalués en $y = h(x)$. En considérant l'hypothèse 3 ($\tau_{xy} \gg \tau_{xx}, \tau_{yy}$) et la pression isotrope ($P_{yy} = P_{xx} \equiv P$), on retrouve la loi de Laplace pour les contraintes normales à l'interface (voir Annexe A) :

$$P^{(1)} - P^{(2)} = 2\kappa\gamma \quad (4.1)$$

En l'intégrant dans l'équation de Stokes et après quelques manipulations, on obtient finalement l'équation différentielle de l'épaisseur du film de lubrification h que nous cherchions à déterminer (voir Annexe A) :

$$\gamma h(H-h) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h''}{(1+h'^2)^{3/2}} \right) - h[\tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h)] + (H-h)[\tau_{xy}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(2)}(x, 0)] = 0 \quad (4.2)$$

Cette expression est bien la même que celle utilisée par Teletzke *et al.* [62] (équation (1) du papier). Pour dériver l'équation finale à résoudre, il faut d'abord calculer les champs de vitesse associés à cet écoulement pour pouvoir exprimer les contraintes visqueuses.

4.1.1.3 Champs des vitesses

Les vitesses dans les fluides 1 (phase interne) et 2 (phase externe) sont notées respectivement u_1 et u_2 . En considérant l'approximation de lubrification, l'équation de Stokes admet comme solution du champ des vitesses un profil parabolique. La dépendance des vitesses en x se fait à travers $h(x)$, le système admet donc deux variables, $h(x)$ et y . Les contraintes à respecter sont :

- Non glissement à la paroi :

$$u_2(h(x), 0) = -U \quad (4.3)$$

avec $U > 0$ pour le ménisque avant.

- Conservation du débit pour chaque phase dans la direction x :

$$\int_{h(x)}^H u_1(h(x), y) dy = \int_{h_\infty}^H u_1(h_\infty, y) dy \quad (4.4)$$

$$\int_0^{h(x)} u_2(h(x), y) dy = \int_0^{h_\infty} u_2(h_\infty, y) dy \quad (4.5)$$

- Symétrie en $y = H$:

$$\left(\frac{\partial u_1}{\partial y} \right)_H = 0 \quad (4.6)$$

- Continuité de la vitesse à l'interface $y = h(x)$:

$$u_2(h(x), h(x)) = u_1(h(x), h(x)) \quad (4.7)$$

- Continuité des contraintes de cisaillement à l'interface :

$$\mu_1 \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} \right)_{h(x)} = \mu_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} \right)_{h(x)} \quad (4.8)$$

En considérant les profils paraboliques, le système obtenu possède 6 équations indépendantes et 6 inconnues et peut donc être résolu exactement. La solution donnée dans l'article de Teletzke [62] présente quelques erreurs de calcul. Les corrections nécessaires sont présentées en Annexe A. Les solutions analytiques $u_1(x, y)$ et $u_2(x, y)$ dépendent de $h(x)$, de l'épaisseur de la cellule de Hele-Shaw $2H$, de l'épaisseur du film de lubrification h_∞ , de la vitesse de la paroi U et du rapport des viscosités $m = \mu_1/\mu_2$. Grâce aux expressions des champs de

vitesse utilisées dans l'équation 4.2, l'équation différentielle gouvernant l'évolution spatiale de l'épaisseur du film de lubrification $h(x)$ peut être établie (voir Annexe A) :

$$\gamma h(H-h) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h''}{(1+h'^2)^{3/2}} \right) + \frac{12U\mu_2(h_\infty-h)h(H-h)}{[4(H-h)^2+3mh(H-h)]h^3} \left\{ (H-h)^2 + \right. \\ \left. + m \left[\frac{3H^3h-3H^3h_\infty+H^2h_\infty^2+4Hhh_\infty^2-5H^2hh_\infty+9mH^2hh_\infty-6mHhh_\infty^2-h^2}{2(H-h_\infty)^2+3m[H^2-(H-h_\infty)^2]} - h^2 \right] \right\} = 0 \quad (4.9)$$

4.1.1.4 Adimensionnement de l'équation

Cette équation peut maintenant être adimensionnée de manière à conduire les expériences numériques. Les paramètres adimensionnés sont définis dans le tableau ci-dessous, ce qui donne pour l'équation différentielle (4.9) :

$$t'''t^3 + \frac{4(1-t)}{(1-εt)[4(1-εt)+3mεt]} \left\{ (1-εt)^2 + εm \left[\frac{3t-3+ε+4ε^2t-5εt+9mεt-6mε^2t}{2(1-ε)^2+3m(1-(1-ε)^2)} - εt^2 \right] \right\} = 0 \quad (4.10)$$

Paramètre dimensionné	Adimensionné	Relation
x	$X = \frac{x(3Ca)^{1/3}}{h_\infty}$	$x = \frac{Xh_\infty}{(3Ca)^{1/3}}$
h	$t = \frac{h}{h_\infty}$	$h = th_\infty$
H	$\epsilon = \frac{h_\infty}{H}$	$H = \frac{h_\infty}{\epsilon}$

TABLE 4.1: Paramètres du problème

On a défini pour cela le nombre capillaire basé sur la vitesse de la goutte U , la viscosité de la phase externe μ_2 et la tension de surface γ :

$$Ca = \frac{\mu_2 U}{\gamma} \quad (4.11)$$

4.1.2 Bretherton : cas des bulles

Dans un premier temps, l'équation précédente peut se ramener pour $m=0$ à l'équation classique de Bretherton [53].

$$t'''t^3 + \frac{4(1-t)}{(1-\epsilon t)4(1-\epsilon t)} \left\{ (1-\epsilon t)^2 \right\} = 0 \quad (4.12)$$

$$t'''t^3 = -(1-t) \quad (4.13)$$

Pour résoudre cette équation différentielle non linéaire, il faut se donner quatre conditions aux limites. Celles-ci sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} t(-\infty) = 1 \text{ car le film est d'épaisseur } h_\infty \text{ loin du ménisque } (x \rightarrow -\infty) \\ t'(-\infty) = 0 \\ t''(-\infty) = 0 \\ h''(\infty) = 1/H, \text{ la relation de fermeture en égalisant les courbures au ménisque statique.} \end{array} \right.$$

Ces conditions aux limites sont illustrées sur la figure 4.4 haut, notamment l'égalité des courbures entre le ménisque dynamique et le ménisque statique.

La relation de fermeture s'écrit aussi en adimensionnant la quatrième condition aux limites :

$$h_\infty = H (3Ca)^{2/3} t''(\infty) \quad (4.14)$$

La résolution numérique demande d'avoir des conditions aux limites à des distances finies, et celles-ci sont déterminées à partir de la linéarisation du problème. Cette démarche est expliquée dans la revue de Cantat [57]. Lorsque t est proche de 1 le problème peut être linéarisé en définissant un petit paramètre $\delta(X) = t(X) - 1$. L'équation (4.13) devient $\delta''' = \delta$ au premier ordre, qui admet des solutions de la forme $\delta = e^{KX}$, avec $K^3 = 1$. $K = 1$ est la seule racine ayant une partie réelle positive (de sorte que t tende vers 1 quand X tend vers $-\infty$) et ainsi la solution $t(X) = 1 + \delta_0 e^X$ peut servir à déterminer les conditions aux limites $t(0)$, $t'(0)$, et $t''(0)$ nécessaires à la résolution numérique. Un changement arbitraire de la valeur de δ_0 translate simplement la solution sur l'axe des X .

Le système numérique à résoudre est donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} t'''t^3 = t - 1 \\ t(0) = 1 + \delta_0 \\ t'(0) = \delta_0 \\ t''(0) = \delta_0 \end{array} \right.$$

La résolution numérique donne $t''(\infty) = 0.643$ (voir figure 4.4 bas) et ainsi le résultat classique de Bretherton est retrouvé :

$$h_\infty^{\text{sf}} = 0.643 H (3Ca)^{2/3} \equiv h_{\text{Breth}} \quad (4.15)$$

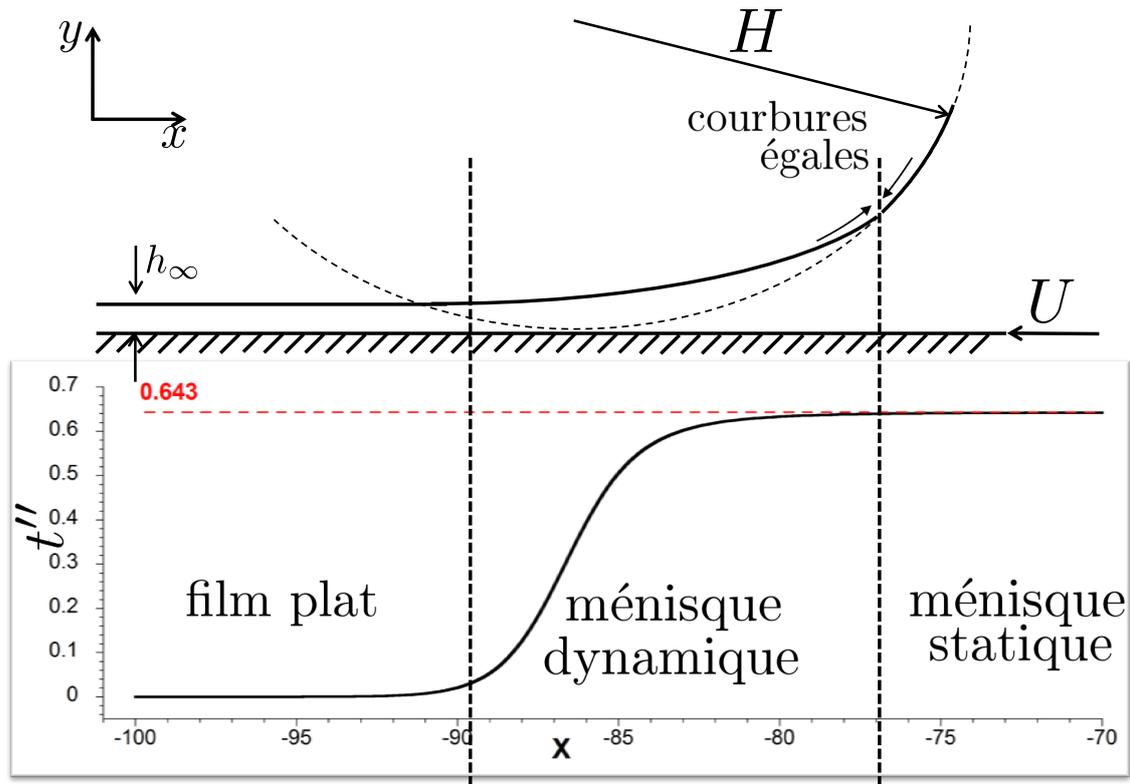


FIGURE 4.4: Haut : Schéma représentant les différentes zones le long du film de lubrification. Bas : Évolution de la dérivée seconde de l'épaisseur du film adimensionnée (t'') le long de l'interface de la bulle. Dans le film plat, elle a une valeur nulle. Pour des X plus grands, elle converge vers une constante $t''(\infty) = 0.643$.

On notera dans la suite de manière équivalente h_∞^{sf} ou h_{Breth} . Le profil de la dérivée seconde est monotone ce qui engendre un profil du film de lubrification monotone. La figure 4.5 représente le profil calculé du film de lubrification ainsi que le champ des vitesses associé dans le fluide externe. Le code couleur indique en chaque point l'intensité de la vitesse (bleu pour une vitesse nulle et rouge pour une vitesse élevée). L'intérieur de la bulle a été colorié de manière homogène par la couleur correspondant à sa vitesse. Le champ des vitesses est reconstruit à partir de l'expression de $u_2(x, y)$ (voir Annexe A) dérivée pour le cas $m = 0$. Ce calcul correspond donc au cas stress-free décrit dans le Chapitre 1 puisque la condition aux limites est la continuité des contraintes visqueuses avec une viscosité interne nulle. Il est clair sur cette figure que pour ce type de déplacement de bulle, il n'y a aucun écoulement dans le film. Cependant, la valeur de la vitesse à l'interface varie de 0 dans le film plat à une valeur maximale supérieure à U dans le ménisque dynamique. Toute la dissipation a donc lieu dans le ménisque dynamique et dans le fluide autour de la bulle.

La résolution peut aussi se faire pour les conditions aux limites de type rolling et sliding présentées dans le Chapitre 1. Les conditions aux limites dans le référentiel du laboratoire

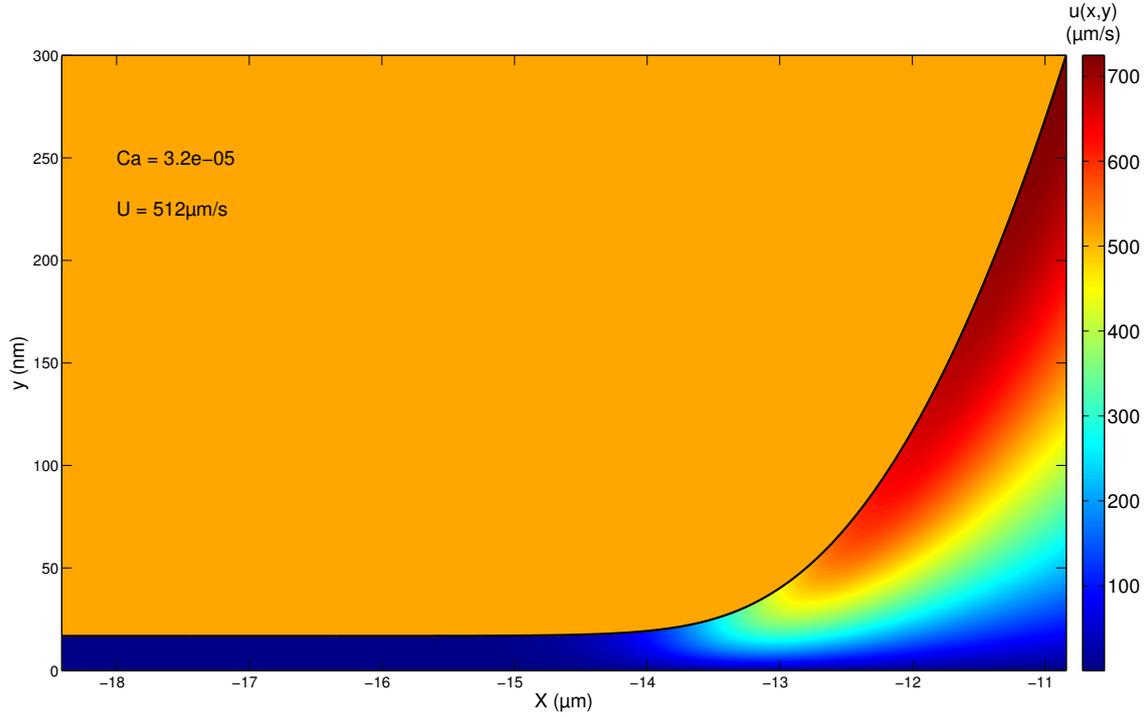


FIGURE 4.5: Profil d'épaisseur du film de lubrification et champ des vitesses associé au fluide extérieur pour une bulle. Cas stress free : $\partial_y u_2 = 0$.

sont alors $U_{\text{int}} = 0$ et $U_{\text{int}} = U$ respectivement. L'équation différentielle à résoudre reste la même moyennant un léger ajustement dans la définition des variables adimensionnées. D'après Cantat [57], $X_{\text{sli}} = x(6Ca)^{1/3}/h_\infty$ et $X_{\text{roll}} = x(12Ca)^{1/3}/h_\infty$. Ceci se traduit finalement sur la relation de fermeture :

$$h_\infty^{\text{sli}} = H (6Ca)^{2/3} t''(\infty) = 2^{2/3} h_\infty^{\text{sf}} \quad (4.16)$$

$$h_\infty^{\text{roll}} = H (12Ca)^{2/3} t''(\infty) = 4^{2/3} h_\infty^{\text{sf}} \quad (4.17)$$

Ainsi, les profils et les champs de vitesses peuvent être reconstruits (voir Annexe B pour les champs de vitesse). Les cas sliding et rolling sont illustrés sur les figures 4.6 et 4.7 respectivement. Ces deux cas diffèrent du précédent car la vitesse interfaciale est constante et prescrite sur toute l'interface et la topographie des écoulements associés est donc fondamentalement différente. Dans le cas sliding, un profil de vitesse s'établit dans le film plat. En imposant une vitesse à l'interface, les lignes de courant sont entraînées dans le film, avec pour conséquence un gradient de vitesse et donc une dissipation dans le film. Au contraire, dans le cas rolling, le film plat est immobile ainsi que toute l'interface. En conséquence, aucune dissipation visqueuse n'a lieu dans le film plat. Les conditions aux limites précédentes sont des cas théoriques simples mais on peut en réalité imposer à l'interface n'importe quelle vitesse

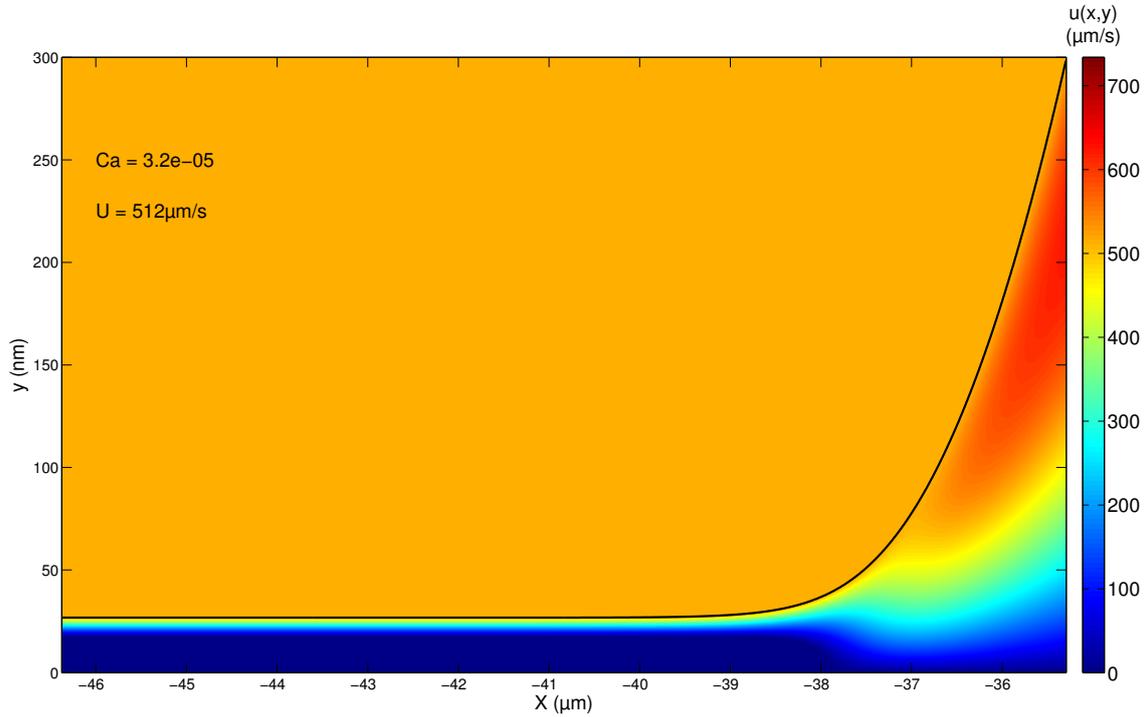


FIGURE 4.6: Profil d'épaisseur du film de lubrification et champ des vitesses associé au fluide extérieur pour une bulle et pour une condition aux limites sliding ($u_2(x, h) = U$ dans le référentiel du laboratoire).

entre ces deux extrêmes. Ces conditions aux limites vont mener à un continuum d'épaisseurs de films plat entre $2^{2/3} \cdot h_{\text{Breth}}$ et $4^{2/3} \cdot h_{\text{Breth}}$ où h_{Breth} est défini par l'équation (4.15).

Dans le cas d'une goutte visqueuse, l'égalité des contraintes tangentielles à l'interface force les solutions des champs de vitesse à rentrer dans la première catégorie, *i. e.* la vitesse interfaciale n'est pas constante partout le long de la goutte.

4.1.3 Cas d'une goutte visqueuse

Les écoulements biphasiques visqueux diffèrent du cas gaz car la viscosité de la phase interne n'est plus négligeable et modifie les topologies d'écoulement. Les résultats précédents ne sont plus tous valables.

4.1.3.1 Modèle développé

A partir de l'équation (4.10), la résolution numérique est possible moyennant l'utilisation d'une stratégie de shooting numérique puisque la valeur de $\epsilon = h_\infty/H$ dépend de la solution trouvée. Pour la résolution numérique, le travail se fait sur le vecteur f défini par :

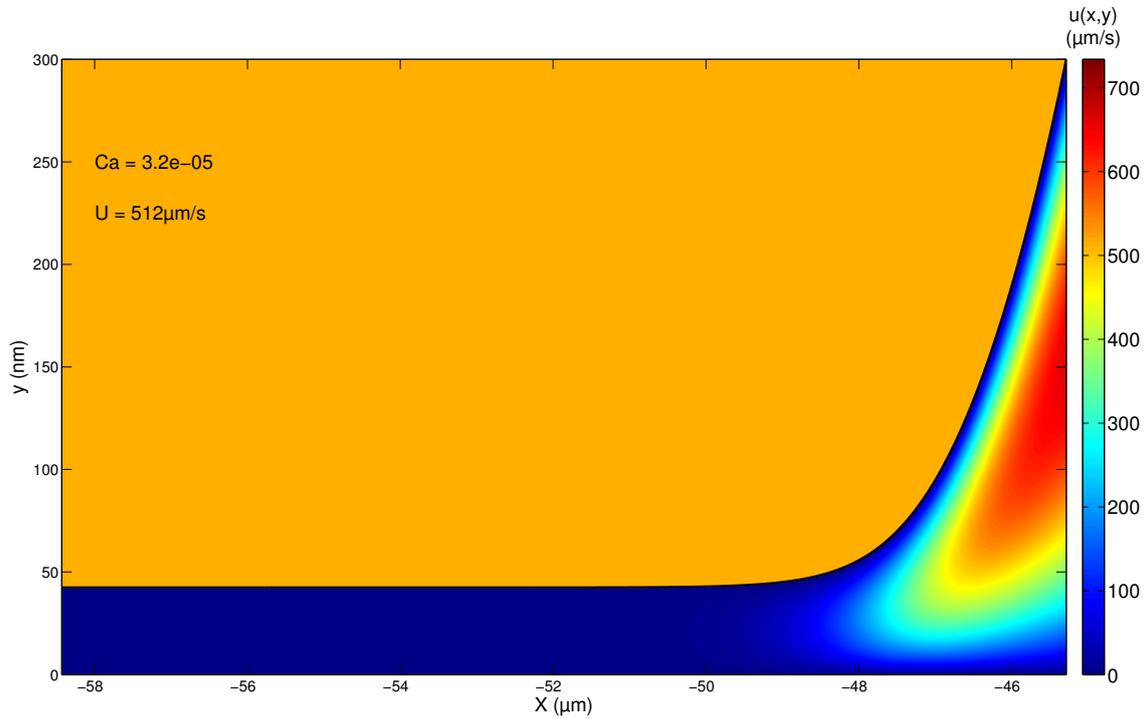


FIGURE 4.7: Profil d'épaisseur du film de lubrification et champ des vitesses associé au fluide extérieur pour une bulle et pour une condition aux limites rolling ($u_2(x, h) = 0$ dans le référentiel du laboratoire).

$$f = \begin{pmatrix} t \\ t' \\ t'' \end{pmatrix}$$

Sa dérivée df est donc :

$$df = \begin{pmatrix} t' \\ t'' \\ t''' \end{pmatrix}$$

Et finalement le système à résoudre peut se réécrire :

$$\begin{cases} df(1) = f(2) \\ df(2) = f(3) \\ df(3) = t''' \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} df(1) = f(2) \\ df(2) = f(3) \\ df(3) = \mathcal{H}(f(1)) \end{cases}$$

où $\mathcal{H}(X)$ est défini par l'équation différentielle établie plus haut :

$$\mathcal{H}(X) = \frac{4(X-1)}{(1-\epsilon X)[4(1-\epsilon X) + 3m\epsilon X]} \left\{ (1-\epsilon X)^2 + \epsilon m \left[\frac{3X - 3 + \epsilon + 4\epsilon^2 X - 5\epsilon X + 9m\epsilon X - 6m\epsilon^2 X}{2(1-\epsilon)^2 + 3m(1-(1-\epsilon)^2)} - \epsilon X^2 \right] \right\}$$

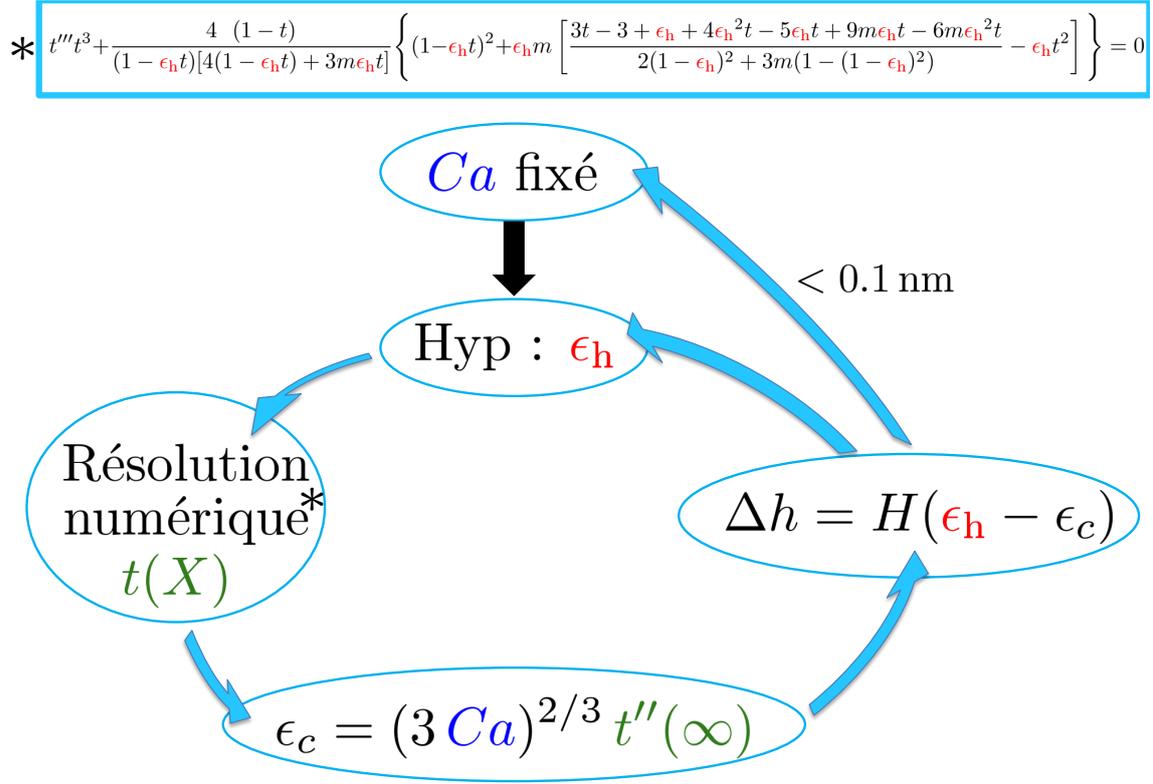


FIGURE 4.8: Schéma illustrant la stratégie mise en place pour la résolution numérique.

La résolution de ce problème doit amener à déterminer t et $t''(\infty)$ puisque celui-ci est lié à ϵ par la relation de fermeture (cf équation (4.14))

$$\epsilon = (3Ca)^{2/3} t''(\infty)$$

Le schéma numérique employé est illustré par la figure 4.8 et correspond à une succession d'étapes :

- Ca est fixé.
- Une valeur aléatoire de ϵ est fixée (shooting), appelée ϵ_h .
- Pour cette valeur de ϵ_h , l'équation différentielle est résolue et la valeur de $t''(\infty)$ est calculée et donc celle de $\epsilon_c = (3Ca)^{2/3} t''(\infty)$.
- $\Delta h = H(\epsilon_h - \epsilon_c)$ est calculé et si la valeur ne correspond pas au critère de convergence, ϵ_h est modifié jusqu'à satisfaire le critère.

Pour la résolution de l'équation différentielle, les conditions aux limites sont déterminées sur le même principe que pour le cas des bulles. En définissant le petit paramètre $\delta = t - 1$,

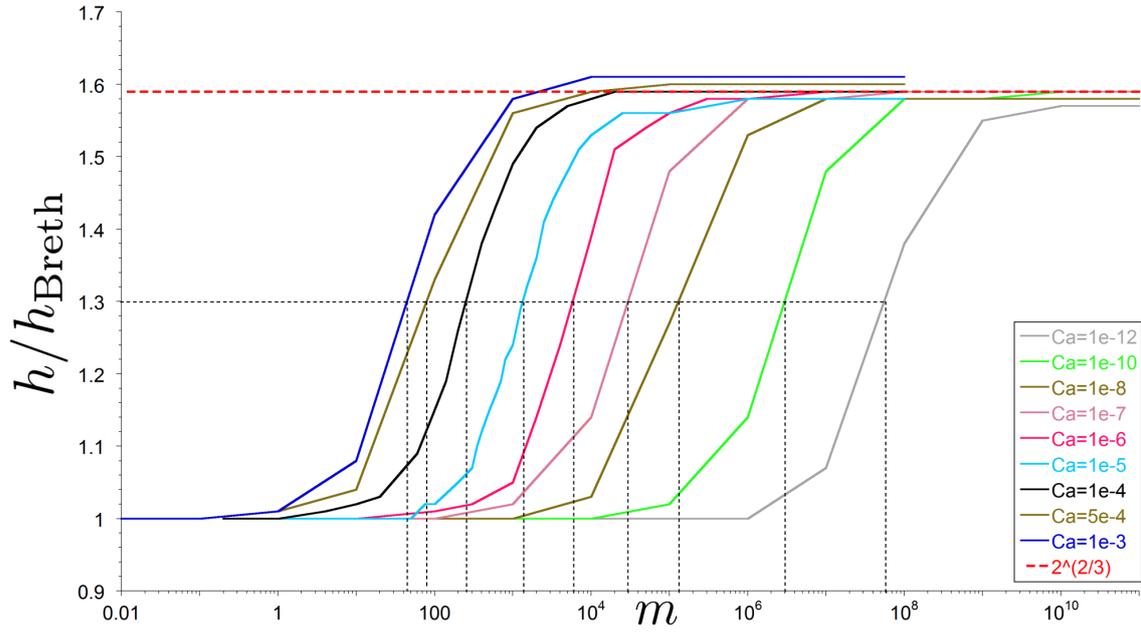


FIGURE 4.9: Facteur d'épaissement f en fonction du rapport des viscosités m pour différentes valeurs du nombre capillaire. Les lignes verticales symbolisent m^* .

l'équation différentielle à satisfaire est :

$$\delta''' = 4\delta \frac{-2 + 6\epsilon(1 - m) + \epsilon^2(-6 + 15m - 9m^2) + \epsilon^3(2 - 5m + 3m^2)}{(4 + \epsilon(3m - 4))(-2 + \epsilon(4 - 6m) + \epsilon^2(3m - 2))} \quad (4.18)$$

Cette équation admet aussi des solutions exponentielles et la racine possédant une partie réelle positive est notée K^+ . Celle-ci permet une convergence vers 0 pour le film plat ($X \rightarrow -\infty$). Les conditions initiales pour t deviennent en $X = 0$:

$$\begin{cases} t(0) = 1 + \delta_0 \\ t'(0) = \delta_0 K^+ \\ t''(0) = \delta_0 (K^+)^2 \end{cases}$$

La détermination de K^+ permet de donner au système des conditions aux limites physiques (des solutions qui tendent bien vers le film plat). Ainsi, le profil complet $t(X)$ du ménisque avant est déterminé pour différents Ca . Il faut noter que l'existence de K^+ est fortement dépendante de la valeur de ϵ et donc de la valeur donnée à $h_\infty^{sup} = H\epsilon_h$. Pour éviter une erreur lors de l'exécution du code, les valeurs supposées sont choisies entre h_{Breth} et $4^{2/3}h_{Breth}$ qui sont les valeurs limites liées à la physique du problème.

Afin de caractériser complètement l'effet de la viscosité dans ce modèle, la figure 4.9 présente les valeurs du facteur d'épaissement $f = h_\infty/h_{Breth}$ en fonction du rapport des viscosités m pour des nombre capillaires différents. La forme des courbes est la même pour tous les Ca : un plateau ($f = 1$) à bas rapports de viscosités, un plateau ($f = 2^{2/3}$) à

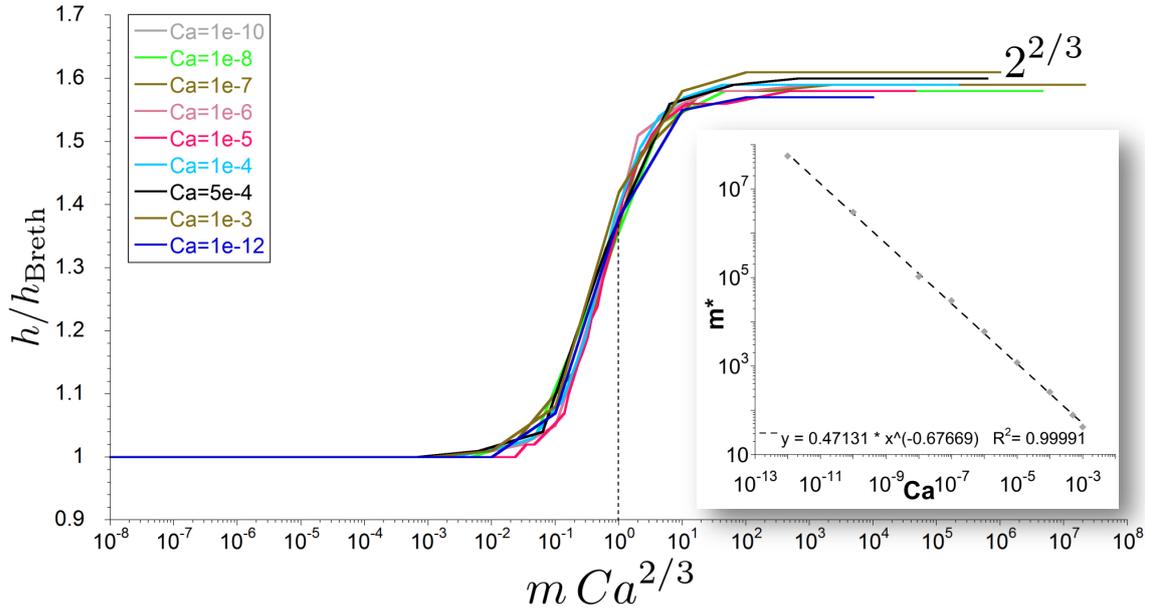


FIGURE 4.10: Facteur d'épaississement f en fonction de $m \cdot Ca^{2/3}$. Toutes les courbes se superposent sur une seule courbe maîtresse. Insert : dépendance de m^* avec le nombre capillaire.

grands rapports de viscosités et une transition sur environ deux décades. Cette transition est caractérisée par la grandeur m^* tel que $f(m = m^*) = 1 + (2^{2/3} - 1)/2 \sim 1.3$. Cette valeur est déterminée à partir des courbes résultants des simulations à différents nombres capillaires. Plus le nombre capillaire est grand, plus m^* est faible. Ceci implique que lorsque la vitesse est grande, l'effet de la viscosité se fera ressentir pour des m plus petits. L'insert de la figure 4.10 illustre la dépendance de m^* avec Ca dans un repère log-log. L'alignement des points montre qu'il existe une loi de puissance reliant les deux grandeurs : $m^* \propto Ca^{-2/3}$.

A partir de cette remarque, la grandeur en abscisse de la figure 4.9 peut être modifiée. La figure 4.10 montre la dépendance du facteur d'épaississement f en fonction de la nouvelle variable $m \cdot Ca^{2/3}$. Toutes les courbes se superposent sur une courbe maîtresse qui peut être modélisée par : $f = 1.3 + 0.3 \operatorname{erf}(0.5 \log(m \cdot Ca^{2/3}) + 0.3)$ comprise entre $f = 1$ et $f = 2^{2/3}$. La transition a lieu autour de $m \cdot Ca^{2/3} = 1$. Ainsi, tant que $Ca \ll m^{-3/2}$, les effets de la viscosité sur l'épaisseur du film de lubrification seront négligeables. Pour $m = 25$ (valeur typique expérimentale), cette condition revient à négliger les effets de la viscosité pour des nombres capillaires inférieurs à $Ca_{\min}^{\text{visc}} = 8 \cdot 10^{-3}$. Ainsi, pour des conditions expérimentales classiques en microfluidique on s'attend, d'après ce modèle, à négliger les effets de la viscosité puisque nous travaillons la plupart du temps à des nombres capillaires plus faibles. Le fait que toutes les solutions se superposent sur une courbe maîtresse montre que le problème ne dépend en fait que d'une seule quantité et non de deux (m et ϵ). On peut légitimement considérer ϵ comme un petit paramètre, mais la linéarisation de l'équation ne permet pas de résoudre

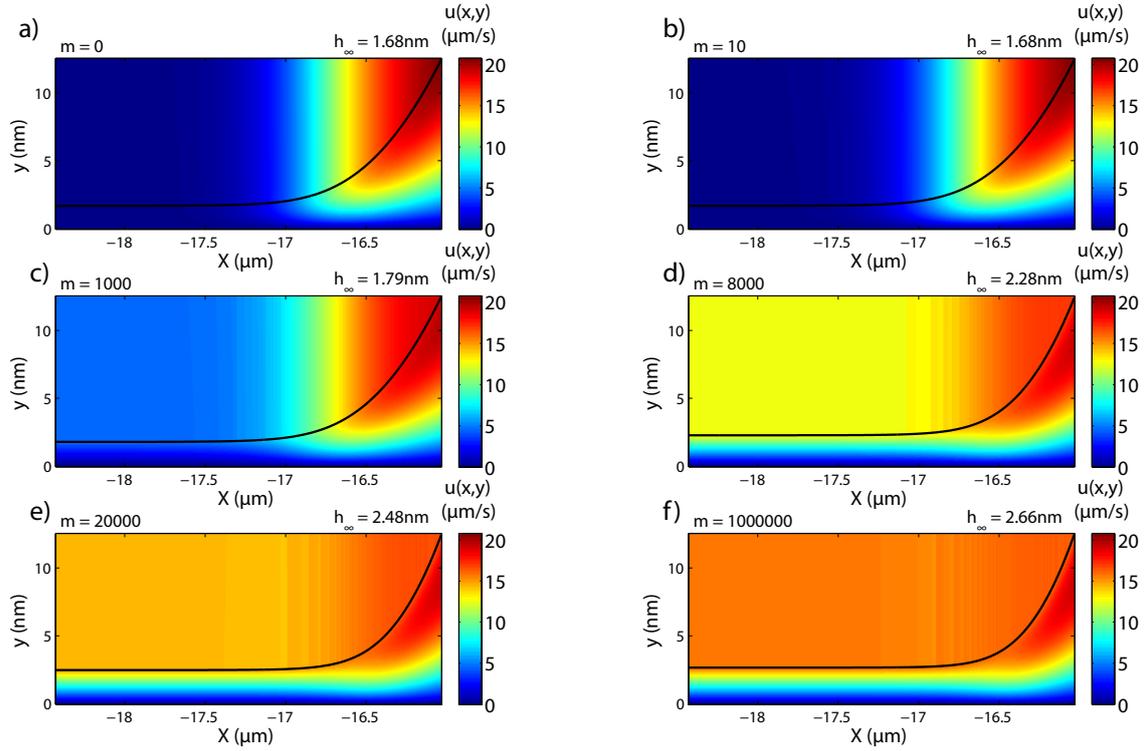


FIGURE 4.11: Champ de vitesses dans la phase interne et externe pour différentes viscosités. La vitesse de la goutte est $16 \mu\text{m/s}$. **a** : $m = 0$; **b** : $m = 10$; **c** : $m = 10^3$; **d** : $m = 8 \cdot 10^3$; **e** : $m = 20 \cdot 10^3$; **f** : $m = 10^6$.

le problème physique (détails en Annexe C) et on doit tout de même considérer l'équation complète. De manière notable sur la figure 4.10, le facteur d'épaissement maximal vaut $2^{2/3}$. Cette valeur est la même que celle trouvée dans le cas d'une bulle pour une condition aux limites de type sliding ($U_{\text{int}} = U$). Pour autant, dans le cas visqueux, seule la continuité des contraintes tangentielles est imposée alors que dans le cas bulle, la vitesse était imposée. On note cependant que le cas sliding est parfois appelé cas d'interface rigide. L'image qui y est associée est celle d'une bulle se comportant comme un objet solide, image qui correspond bien aussi au scénario d'une goutte très visqueuse. Cette vision permet de raccorder les résultats avec et sans viscosité.

Tout comme pour les bulles, le champ des vitesses pour les gouttes peut être calculé à partir des expressions données en Annexe A. La figure 4.11 présente les champs de vitesses internes et externes pour différents rapports de viscosités, pour $Ca = 10^{-6}$. A partir de $m = 1000$, un écoulement s'établit dans le film plat, et entraîne un épaissement du film. Les différentes sources de dissipation visqueuses dans le système permettent d'interpréter le changement de topologie de l'écoulement. On compte trois sources de dissipation visqueuse : les gradients de vitesse dans la goutte, dans le ménisque dynamique et dans le film plat. Dans la goutte, on considère la viscosité interne et comme échelle d'espace la hauteur du canal. Dans

le film et le ménisque, on considère la viscosité externe et la taille du film. A viscosité égale, il est nettement préférable de réaliser les gradients de vitesse dans la goutte puisque l'échelle caractéristique est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du film. Si le rapport des viscosités m augmente, la dissipation interne augmente. Au bout d'un moment, les gradients de vitesse vont se répartir entre la goutte et le film puis, pour des m très grands, les gradients se feront entièrement dans le film. Alors, l'écoulement dans la goutte ne présente plus de gradients de vitesse, et augmenter encore la viscosité interne ne changera plus la dissipation : le film plat a atteint une épaisseur maximale. La figure montre très bien ces répartitions de gradients des vitesses (changement de couleur) d'abord dans la goutte puis progressivement dans le film plat. Si l'on s'intéresse maintenant à l'écoulement au bord de l'interface, il passe d'une structure de type stress-free (voir figure 4.5) pour des faibles rapports de viscosité à une structure de type sliding pour des grands rapports de viscosité (voir figure 4.6).

Ainsi, le modèle présenté dans cette partie est capable de décrire l'écoulement dans le film de lubrification et dans le ménisque dynamique. Cependant, des structures d'écoulement peuvent se développer à une échelle supérieure et modifier les écoulements dans le film. Cette hypothèse est illustrée par la figure 4.12. En effet, dans le modèle exposé précédemment, l'hypothèse est faite que les vitesses sont paraboliques et ne peuvent donc s'inverser qu'une seule fois sur un profil à x fixé. Hors, le modèle d'intégrale de bord proposé par Hodges *et al.* [63] prévoit un écoulement plus complexe et notamment l'apparition d'un deuxième point de stagnation (figure 4.12.b-c) qui ne peut être prédit avec des vitesses paraboliques.

4.1.3.2 Modèle plus complet : Hodges *et al.*

En 2004, Hodges *et al.* [63] ont étudié de manière théorique l'évolution de l'épaisseur du film de lubrification pour différents rapports de viscosité. La résolution dans le film plat est faite, comme pour la résolution du problème de Bretherton, en considérant l'hypothèse de lubrification. Les auteurs modélisent l'écoulement interne par une méthode d'intégrale de bord bi-dimensionnelle. Cela leur permet de résoudre numériquement l'écoulement à l'intérieur de la goutte ainsi que la distribution des vitesses à l'interface. L'avantage de cette méthode de calcul est qu'elle permet de déterminer très précisément les contraintes mais sa formulation est complexe. Ainsi, les auteurs peuvent étudier précisément les régimes de viscosités intermédiaires (figure 4.13). Pour tous les rapports de viscosités testés, la proportionnalité entre h_∞ et $Ca^{2/3}$ est conservée mais le préfacteur est modifié. Dans le modèle précédemment exposé, le facteur d'épaississement $f = h_\infty/h_{\text{Breth}}$ variait de manière monotone entre 1 et $2^{2/3}$ (courbes en pointillés rouge sur la figure 4.13). En revanche, dans les travaux de Hodges *et al.*, les auteurs montrent que f passe par un maximum à $4^{2/3}$ pour $Ca^{-1/3} \ll m \ll Ca^{-2/3}$ avant de diminuer vers $f = 2^{2/3}$ lorsque m augmente encore plus. Cette condition sous entend que $Ca^{-2/3} \gg 100 \cdot Ca^{-1/3}$ (les deux termes sont séparés de deux ordres de grandeur) et donc que $Ca \ll 10^{-6}$. Le pic d'épaississement est ensuite d'autant moins prononcé que l'écoulement se fait à grand nombre capillaire.

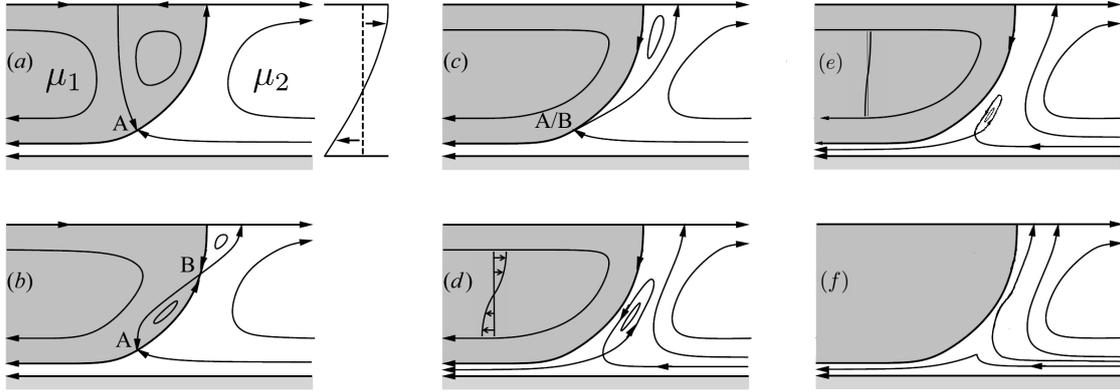


FIGURE 4.12: Schéma des lignes de courant lorsque le rapport des viscosités augmente. **a** : $m \ll 1$, il existe un seul point de stagnation A ; **b-c** : $1 \lesssim m \lesssim 100$, il existe un deuxième point de stagnation B qui se rapproche de A quand m augmente ; **d-e** : $100 \lesssim m \lesssim 1000$, les recirculations dans la goutte diminuent, le fluide commence à s'écouler dans le film ; **f** : $m \gg 1000$, il n'y a plus d'écoulement dans la goutte, le film plat est cisailé. Les cas **a**, **d** et **f** correspondent à des épaissements type stress-free, rolling et sliding respectivement. Adapté de [63].

Ce résultat peut s'interpréter à partir de la topographie de l'écoulement comme décrit à la figure 4.12. En effet, près du point de rebroussement, les gradients de vitesse le long de l'interface sont grands. Or, comme la divergence des vitesses à l'interface est nulle, les gradients de vitesses normales sont nécessairement grands. On peut identifier quatre zones de dissipation dans le problème et écrire leurs contraintes respectives. La vitesse caractéristique est prise égale à U . On rappelle que le fluide 1 est le fluide interne et le fluide 2 le fluide externe.

1. Poiseuille dans la goutte : échelle caractéristique H ; $\sigma_g = \mu_1 \frac{U}{H}$.
2. Film plat : échelle caractéristique $h_\infty \approx HCa^{2/3}$; $\sigma_f = \mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$.
3. Ménisque dynamique, fluide 1 : échelle caractéristique $HCa^{1/3}$; $\mu_1 \frac{U}{HCa^{1/3}}$.
4. Ménisque dynamique, fluide 2 : échelle caractéristique $HCa^{2/3}$; $\mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$.
5. Ménisque statique, fluide 1 : échelle caractéristique H ; $\mu_1 \frac{U}{H}$.
6. Ménisque statique, fluide 2 : échelle caractéristique H ; $\mu_2 \frac{U}{H}$.

Pour les points 3 et 4, l'extension horizontale du ménisque dynamique est $\propto HCa^{1/3}$ (voir zone II de la figure 1.10). La divergence de la vitesse interfaciale étant nulle, l'échelle caractéristique de la dissipation doit être la même dans les deux directions. Cependant, dans le point 4, on est limité par l'épaisseur du film et l'échelle caractéristique est donc ramenée à $HCa^{2/3}$. Les six schémas de la figure 4.12 peuvent alors s'expliquer comme suit, où P_{diss} est la puissance dissipée par le système :

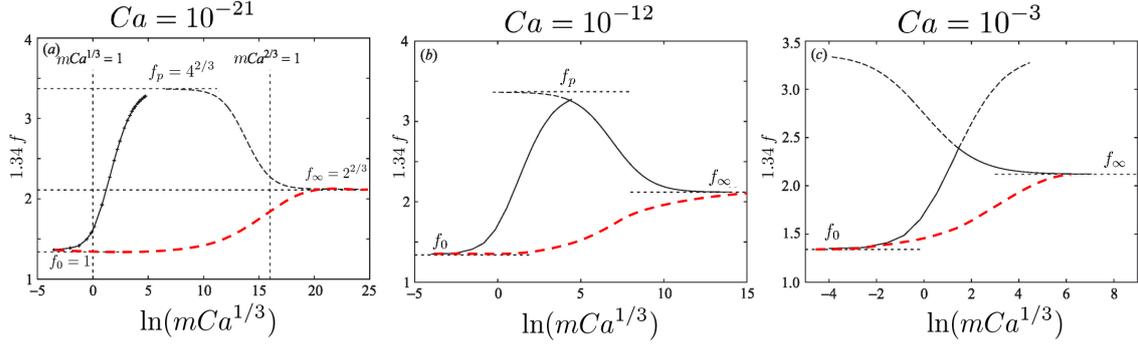


FIGURE 4.13: Préfacteur $f = h_\infty/h_{\text{Breth}}$ en fonction de $mCa^{1/3}$ pour trois nombres capillaires différents : (a) $Ca = 10^{-21}$; (b) $Ca = 10^{-12}$; et (c) $Ca = 10^{-3}$. Les asymptotes sont aussi représentées : $f_0 = 1$, $f_p = 4^{2/3}$ et $f_\infty = 2^{2/3}$. Les traits pointillés rouges représentent les valeurs obtenus avec le modèle exposé à la section 4.1.3. On voit que l'épaississement apparaît plus tard et est moins prononcé.

- μ_1 est très faible, recirculations à l'échelle du ménisque statique, analogie avec le stress-free : $P_{\text{diss}} \propto \mu_1 \frac{U}{H}$.
- μ_1 augmente, recirculations à l'échelle du ménisque dynamique : $P_{\text{diss}} \propto \mu_1 \frac{U}{HCa^{1/3}}$.
- les recirculations dans l'huile et l'eau sont comparables à l'échelle du ménisque dynamique : $\mu_1 \frac{U}{HCa^{1/3}} \sim \mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$; $m \sim Ca^{-1/3}$.
- Plus de recirculations dans la goutte (*i. e.* plus de point de stagnation), l'interface devient incompressible dans le ménisque dynamique : $P_{\text{diss}} \propto \mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$. L'absence de point de stagnation à l'interface permet une analogie avec le rolling.
- La dissipation dans la goutte (Poiseuille) est comparable à celle dans l'eau : $\mu_1 \frac{U}{H} \sim \mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$; $m \sim Ca^{-2/3}$
- Plus de dissipation dans la goutte, film plat cisailé, $P_{\text{diss}} \propto \mu_2 \frac{U}{HCa^{2/3}}$

Ces changements d'échelles caractéristiques liées à la dissipation visqueuse se traduisent quantitativement par les résultats numériques présentés dans la figure 4.13. Finalement, en fonction de la valeur de $mCa^{1/3}$ (et non plus de $m^* = mCa^{2/3}$), le préfacteur peut être évalué par un ajustement pour une gamme de paramètres telle que $\tilde{\lambda} = 2(6Ca)^{1/3}m/\pi$ soit plus petit que 100. En particulier, pour la gamme de Ca d'intérêts pour nos expériences ($10^{-6} < Ca < 10^{-3}$), si $m < 50$, ce modèle donne :

$$h_\infty = 1.34 Ca^{2/3} + 0.347 m Ca \quad (4.19)$$

Les raffinements mis en place dans cet article démontrent que la viscosité interne peut (dans certaines limites) mener à un épaississement important dont l'origine est non triviale. De plus, pour un nombre capillaire donné, un épaississement notable sera visible à des viscosités plus faibles qu'attendues lors de l'étude précédente où un effet d'épaississement visqueux était

attendu pour $m > 10^3$. Une fois de plus, il est notable que l'épaississement maximal obtenu dans ce cas soit $f = 4^{2/3}$ qui est le même que pour le cas bulle avec une condition de rolling à l'interface. Cependant, les auteurs ne dérivent pas le champ des vitesses dans ce cas et il est donc difficile de voir le parallèle entre les deux scénarios.

En conclusion, le modèle développé à partir des hypothèses de Teletzke est cohérent à basses viscosités et à très grandes viscosités. Pour des viscosités intermédiaires ($10^{-2} < m \cdot Ca^{1/3} < 10^3$), un facteur d'épaississement de type rolling peut être observé. Ceci dit, pour des conditions expérimentales classiques en terme de nombre capillaire ($10^{-3} > Ca > 10^{-6}$), l'épaississement maximal ne sera pas aussi important. Il devrait varier entre 12 et 25% du plateau à très grandes viscosités ($f = 2^{2/3}$) et être observé pour m entre 50 et 2000 (respectivement pour $Ca = 10^{-3}$ et $Ca = 10^{-6}$). La théorie précédente prévoyait elle un épaississement maximal limité à $2^{2/3}$ et observable pour m variant entre 10^4 et 10^6 . Les principaux résultats de cette étude théorique sont résumés dans le tableau 4.2.

Modèle	Condition à l'interface	Rapport des viscosités (m)	Résultat
Bretherton stress-free	$\mu_1 \partial_y u_1 = 0$	$m = 0$	$h_{\text{Breth}} = 1.34 H Ca^{2/3}$
Sliding	$U_{\text{int}} = U$	$m = 0$	$h_{\text{sli}} = 2^{2/3} h_{\text{Breth}}$
Rolling	$U_{\text{int}} = 0$	$m = 0$	$h_{\text{roll}} = 4^{2/3} h_{\text{Breth}}$
Teletzke modifié	$\mu_1 \partial_y u_1 = \mu_2 \partial_y u_2$	$m < Ca^{-2/3}$ $m > Ca^{-2/3}$	$h_{\infty} = h_{\text{Breth}}$ $h_{\infty} = h_{\text{sli}}$
Hodges	$\mu_1 \partial_y u_1 = \mu_2 \partial_y u_2$	$m < Ca^{-1/3}$ $Ca^{-1/3} < m < Ca^{-2/3}$ $Ca^{-2/3} < m < +\infty$	$h_{\infty} = h_{\text{Breth}}$ $h_{\text{Breth}} < h_{\infty} < h_{\text{roll}}$ $h_{\text{roll}} < h_{\infty} < h_{\text{sli}}$

TABLE 4.2: Résumé des résultats théoriques pour les différents modèles étudiés.

4.1.4 Effet de la pression de disjonction

Lorsque le nombre capillaire devient faible et pour des confinements micrométriques, l'épaisseur du film de lubrification peut atteindre quelques dizaines de nanomètres (par exemple pour $H = 20 \mu\text{m}$ et $Ca = 10^{-5}$, $h_{\infty} = 1.34 H Ca^{2/3} = 12 \text{ nm}$). A cette distance, il est indispensable de considérer dans le bilan des forces les interactions moléculaires (voir Chapitre 1 section 1.3.2). Celles-ci peuvent être de plusieurs types. La théorie DLVO prend

en compte les effets attractifs des forces de van der Waals ainsi que les forces électrostatiques (attractives ou répulsives). À ces composantes peuvent s'ajouter les forces stériques (répulsions de type sphères dures) et les forces supramoléculaires (dues à une structuration à une échelle supérieure). Le modèle présenté dans la suite prend en compte la partie électrostatique de ce potentiel. En effet, pour des expériences de microfluidique, les surfactants utilisés sont souvent chargés (voir Chapitre 1 section 1.3.1) et après adsorption aux interfaces créent une répulsion électrostatique entre les deux surfaces.

Comme son nom l'indique, cette force va être intégrée dans les équations comme une composante normale de la pression dans le film. Le terme $P^{(2)}$ se voit donc ajouter $\Pi(h)$ à la valeur $P_{yy}^{(2)}$.

À partir de l'équation (4.2), le terme lié à la pression de disjonction peut s'écrire :

$$h(H-h)\frac{\partial\Pi}{\partial x} = h(H-h)\frac{\partial\Pi}{\partial h}\frac{\partial h}{\partial x} \quad (4.20)$$

La pression de disjonction est considérée comme purement électrostatique, la forme exponentielle décroissante est donc retenue, avec une décroissance caractéristique sur une distance λ_D (longueur de Debye) telle que :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_m k_B T}{(8\pi n^0 e^2)}} \sim C^{-1/2}$$

où n^0 est la densité ionique, e la charge élémentaire, ϵ_m la constante diélectrique du milieu, T la température, k_B la constante de Boltzmann, et C la concentration en électrolyte (mol/L). Comme expliqué au Chapitre 1, la pression de disjonction peut s'écrire pour un potentiel de surface constant, faible et à grandes distances (après linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann) :

$$\Pi(h) = 64n^0 k_B T \tanh^2\left(\frac{e\Psi}{4k_B T}\right) e^{-\frac{h}{\lambda_D}} = \alpha e^{-\frac{h}{\lambda_D}}$$

avec Ψ le potentiel de surface. Un calcul d'ordre de grandeur donne : $\Psi \sim \pm 100$ mV, $n^0 \sim 10N_A$ mM et donc $\lambda_D \sim 1$ nm et $\alpha \sim 10^6$ Pa, avec $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ la constante d'Avogadro.

Après adimensionnement, le terme de pression de disjonction devient :

$$-h(H-h)\frac{\alpha}{\lambda_D} t'(3Ca)^{1/3} e^{-t\frac{h_\infty}{\lambda_D}}$$

Finalement, le terme $[\Pi]$ à ajouter dans l'équation (4.10) est :

$$[\Pi] = -\frac{\alpha h_\infty^2}{\gamma \lambda_D} t'(3Ca)^{-2/3} e^{-t\frac{h_\infty}{\lambda_D}} \quad (4.21)$$

En appliquant les mêmes méthodes de résolution numérique que précédemment, l'effet de la pression de disjonction peut être évalué. La figure 4.14 représente l'épaisseur du film de lubrification normalisée par la hauteur du canal en fonction du nombre capillaire pour

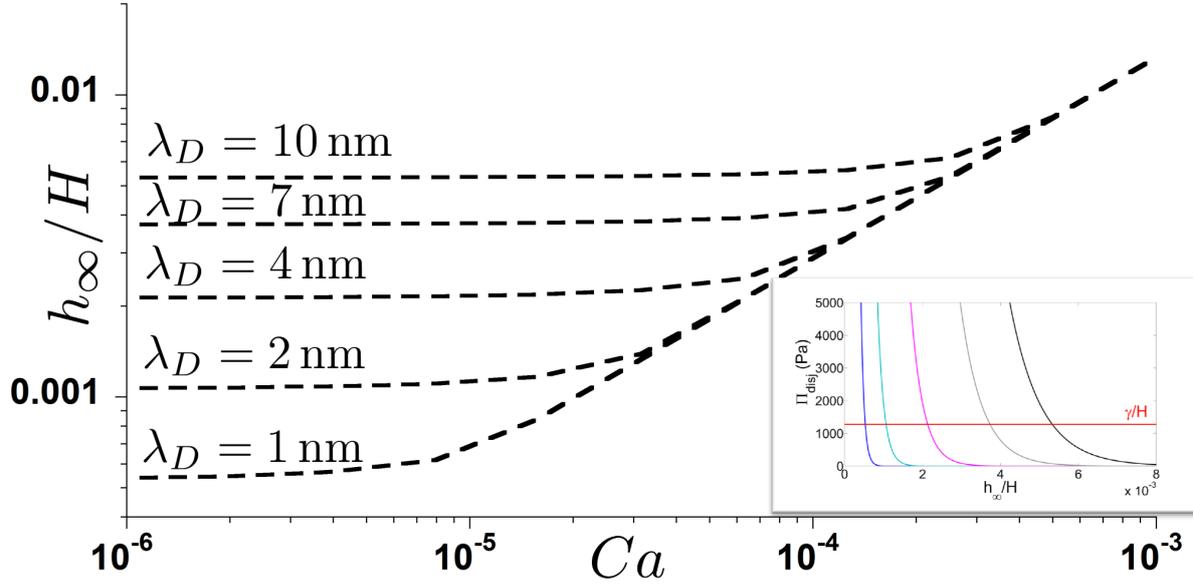


FIGURE 4.14: Épaisseur du film de lubrification normalisée par la hauteur de la cavité en fonction du nombre capillaire en considérant le modèle Teletzke modifié. La composante électrostatique de la pression de disjonction est prise en compte pour différentes longueurs de Debye. Insert : Isothermes électrostatiques pour différentes longueurs de Debye. De gauche à droite : 1, 2, 4, 7 et 10 nm. Le trait rouge représente la pression de Laplace γ/H . En statique, la pression de Laplace impose la pression dans la goutte qui équilibre la pression de disjonction. Le confinement impose donc la pression de disjonction. Les intersections entre les isothermes et le trait concordent bien avec les valeurs d'équilibre d'épaisseur de film.

différentes valeurs de la longueur de Debye. Ici, $\alpha = 10^6$ Pa et la viscosité est nulle. Comme dans le cas bulle, on retrouve à grand capillaires et pour toutes les courbes le comportement de Bretherton (asymptote en $Ca^{2/3}$). Dans la suite, ce régime sera appelé régime capillaire (RC). À bas nombre capillaire, l'épaisseur du film de lubrification tend vers une constante h_{Π} qui a des valeurs différentes pour des λ_D différents. Ce plateau sera nommé dans la suite régime de pression de disjonction (RPD). Pour des épaisseurs proches de la longueur de Debye, l'isotherme de pression de disjonction diverge (voir figure 4.14 insert) tandis que l'épaisseur du film tend vers une valeur asymptotique. En effet, à cause du confinement extrême, on peut considérer que l'épaisseur du film est négligeable devant la hauteur de la cavité. La pression à l'intérieur de la goutte peut s'écrire $P_{\text{bulk}} + \gamma/H$ et s'équilibre avec la pression dans le film. Dans le cas statique étudié au Chapitre 3, la pression dans le film était simplement la pression de disjonction Π_{disj} . Dans le cas dynamique, il faut y ajouter la surpression due à l'écoulement P_{hyd} (insert figure 4.15). Pour des nombres capillaires très faibles, $\Pi_{\text{disj}} \gg P_{\text{hyd}}$ et donc $\Pi_{\text{disj}} = \gamma/H$. Ainsi, l'épaisseur de film asymptotique h_{Π} est uniquement fixée par la géométrie. Dans ce cas, l'expérience numérique montre que $h_{\Pi} \propto \lambda_D$ ce qui, considérant

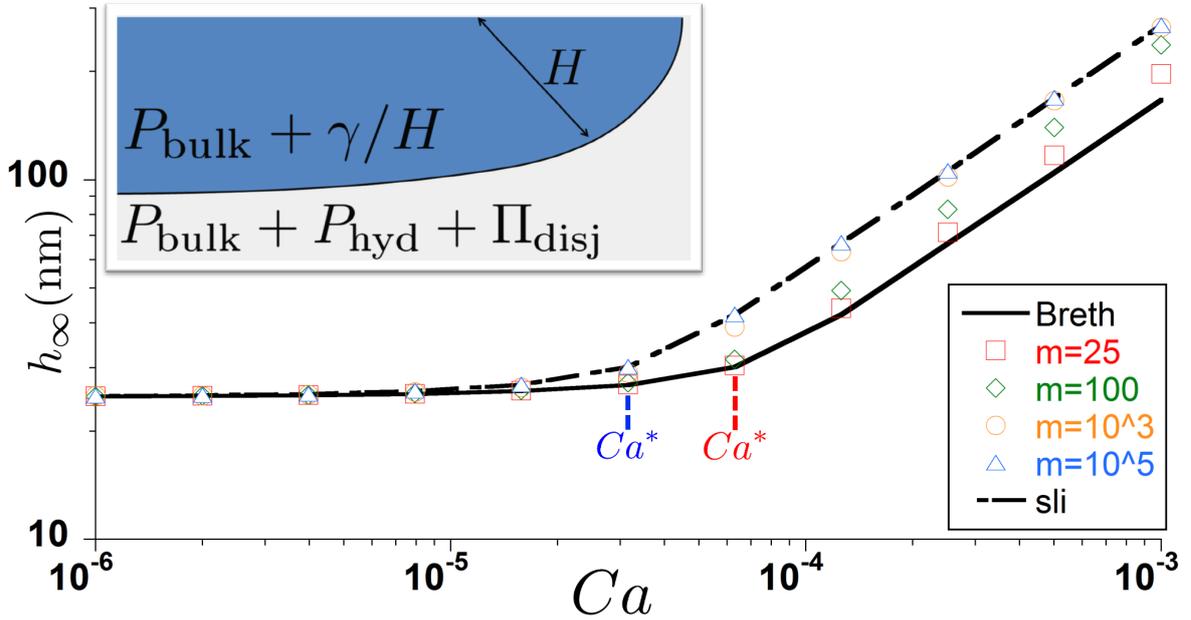


FIGURE 4.15: Épaisseur du film de lubrification en fonction du nombre capillaire. Les lignes représentent les cas stress-free (trait continu) et sliding (trait discontinu). Les points correspondent à différentes valeurs du rapport de viscosité m . La hauteur de la cavité vaut $H = 12.5 \mu\text{m}$. Le préfacteur vaut $\alpha = 4.27 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, la longueur de Debye $\lambda_D = 4.3 \text{ nm}$. Insert : Schéma représentant les différentes composantes de la pression dans la goutte et dans le film.

$\Pi_{\text{disj}} = \gamma/H = \text{cte}$, n'est pas surprenant (le rapport h_{Π}/λ_D est constant). La figure 4.15 présente l'effet de la pression de disjonction pour différents rapports de viscosité. Les lignes sont les cas extrêmes de viscosité nulle (cas bulle) et de viscosité infinie (cas solide) qui encadrent les valeurs trouvées numériquement pour différents rapports de viscosité (symboles vides). On peut alors définir Ca^* tel que $h_{\infty}(Ca^*) = 1.2 h_{\Pi}$. On observe alors que la transition entre RPD et RC se fait pour $Ca = Ca^*$. Le rapport des viscosités ne modifie pas l'allure des courbes à faible Ca (plateau $h = h_{\Pi}$) mais peut faire varier Ca^* .

4.2 Expériences

A partir des développements théoriques précédents, on peut vérifier et caractériser expérimentalement le comportement dynamique du film de lubrification. L'utilisation de la microfluidique permet de gérer et de contrôler précisément les écoulements à faibles nombres capillaires. Ceci est important car, comme noté par Hodges *et al.* [63], l'épaississement d'un film lié à la viscosité ne se fera que pour des nombres capillaires très faibles. De plus, si l'on veut caractériser l'influence des forces intermoléculaires, il est important que les épaisseurs

de film de lubrification atteintes soient inférieures à 100 nm. En utilisant $h_\infty = 1.34 H Ca^{2/3}$, pour $Ca \approx 10^{-5}$, il faut $H < 100 \mu\text{m}$. Le système utilisé pour les expériences suivantes et le protocole de fabrication sont présentés dans le Chapitre 2. La hauteur de la cellule de Hele-Shaw est de $2H = 25 \mu\text{m}$. Les gouttes d'huile générées ont un rayon $R = 55 \pm 2 \mu\text{m}$ avec une très bonne reproductibilité. Le rapport de confinement vaut alors $R/H = 4.4$ ce qui nous place dans les conditions théoriques quasi-2D. Le trou de sortie du système est directement percé dans la cavité pour éviter la déformation de la cavité qui a un rapport d'aspect de 100 (voir Chapitre 2). Les gouttes sont formées d'huile minérale (SIGMA 8042-47-5) dans de l'eau millipore avec du SDS (voir Chapitre 1) comme surfactant. Les viscosités sont $\mu_2 = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour la phase aqueuse (phase externe) et $\mu_1 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour l'huile minérale, avec une précision de $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Grâce à la présence des surfactants, les gouttes d'huile ne mouillent pas la paroi. Le débit de la phase externe est fixé par un pousse seringue (Nemesys) entre 2 et 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les vitesses de gouttes mesurées varient entre 50 et 5 000 $\mu\text{m}/\text{s}$. Les épaisseurs de films de lubrification sont mesurées en RICM (voir Chapitre 2) en prenant en compte la réflexion du plafond à 100%. La longueur d'onde utilisée est de $550 \pm 25 \text{ nm}$ et les indices optiques pour le modèle sont 1.515, 1.33, 1.467 et 1.412 respectivement pour la lamelle de verre, la solution aqueuse, l'huile minérale et le PDMS. Les vidéos sont enregistrées avec une caméra rapide (Photron Fastcam SA4) à une fréquence maximale de 1000 Hz. La résolution avec l'objectif RICM est de 0.6 μm par pixel et au maximum de vitesse le flou est de 6 pixels. On rappelle la définition du nombre capillaire : $Ca = \mu_2 U_d / \gamma$.

4.2.1 SDS, 0.6 CMC

Pour cette expérience, le débit varie entre 2 et 110 $\mu\text{L}/\text{min}$, ce qui permet d'explorer des nombres capillaires allant de $6 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-4}$. La concentration en SDS est fixée à 0.6 CMC (1.42 g/L). Les solutions sont préparées dans la journée de manière à éviter l'hydrolyse du SDS en dodécanol. La tension de surface mesurée à l'aide de la méthode de la goutte pendante vaut $\gamma = 15 \pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Les détails du traitement des données expérimentales pour les expériences en dynamique sont donnés en Annexe D

L'analyse en RICM (comme présentée au Chapitre 2 section 2.2) permet d'extraire avec une grande précision la topographie du film de lubrification, figure 4.16. Lorsque le débit varie, on peut alors explorer une large gamme de Ca et étudier aussi bien l'épaisseur moyenne que la topologie du film. Au dessus de $Ca \sim 7 \cdot 10^{-5}$, la topologie de l'interface évolue, passant d'un film homogène et d'épaisseur constante ($Ca < 7 \cdot 10^{-5}$, figure 4.16 gauche) à une forme tri-dimensionnelle plus complexe lorsque l'épaisseur moyenne mesurée au centre de la goutte augmente ($Ca > 7 \cdot 10^{-5}$, figure 4.16 droite). La forme de catamaran ainsi obtenue est étonnante et souligne la complexité du problème quant aux écoulements. L'épaisseur moyenne est toujours mesurée dans la partie centrale de la goutte comme indiqué sur les deux images de la figure 4.16.

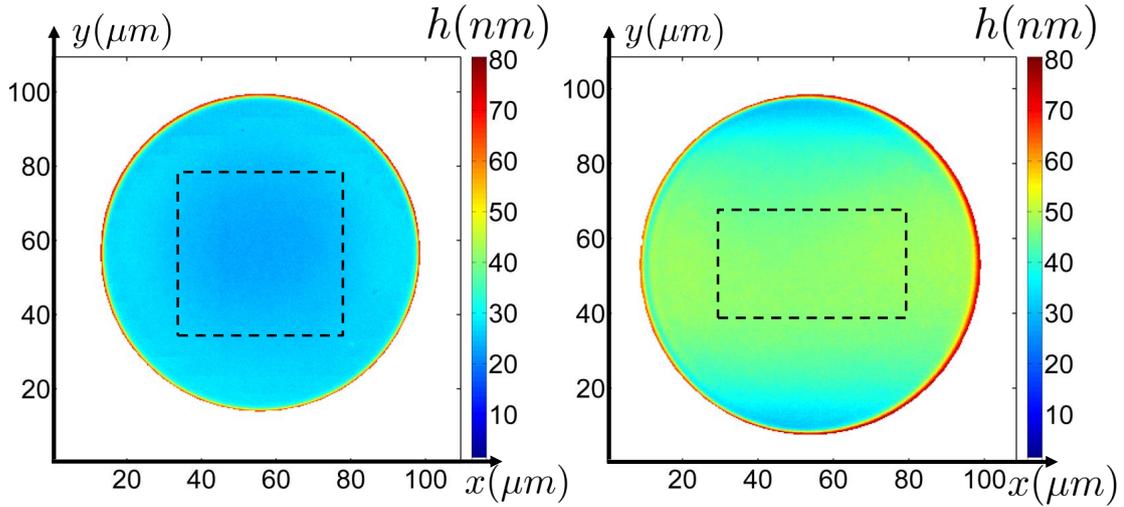


FIGURE 4.16: Gauche : topographie du film de lubrification pour $Ca = 3.1 \cdot 10^{-6}$. Droite : topographie du film de lubrification pour $Ca = 8.1 \cdot 10^{-5}$. Rectangles pointillés : zone sur laquelle l'épaisseur est moyennée pour obtenir h_{∞} .

Comme présenté dans la partie théorique, la courbe d'épaisseur de film de lubrification en fonction du nombre capillaire présente deux zones distinctes au dessus et au dessous d'un nombre capillaire critique Ca^* (figure 4.17). Au dessus de $Ca^* \sim 3 \cdot 10^{-5}$, l'épaisseur du film de lubrification augmente avec le nombre capillaire en se rapprochant du modèle de goutte visqueuse proposé par Hodges *et al.* [63]. En dessous de Ca^* , l'épaisseur reste constante en accord avec les prédictions du modèle de Teletzke *et al.* [62]. À grande vitesse, l'épaisseur du film est donnée par l'équilibre des forces visqueuses et de capillarité, le film étant assez épais pour que les interactions moléculaires soient négligeables. À l'inverse, pour des vitesses faibles, la force d'origine visqueuse diminue et l'épaisseur du film avec elle. Les forces intermoléculaires se font alors ressentir à travers la pression de disjonction Π_{disj} qui devient dominante et fixe l'épaisseur du film indépendamment de la vitesse de la goutte.

4.2.1.1 Faibles Ca

La valeur d'épaisseur du film de lubrification au plateau $h_{\text{II}} \sim 25$ nm est la même que celle mesurée lorsque la goutte est arrêtée. Comme $h_{\infty}/H \ll 1$, la courbure du ménisque statique vaut environ $1/H$ et donc la goutte est en surpression de γ/H par rapport au fluide externe (loi de Laplace). Dans le film plat, la pression de disjonction compense alors la surpression due au confinement γ/H . Comme démontré dans le Chapitre 3, la pression de disjonction est dominée par les effets électrostatiques dans nos conditions expérimentales. La courbe pointillée verte sur la figure 4.17 est le résultat des simulations numériques réalisées à partir du modèle Teletzke modifié en prenant en compte la valeur de la pression de disjonction trouvée expérimentalement au Chapitre 3, et en négligeant la viscosité. Comme expliqué dans la partie

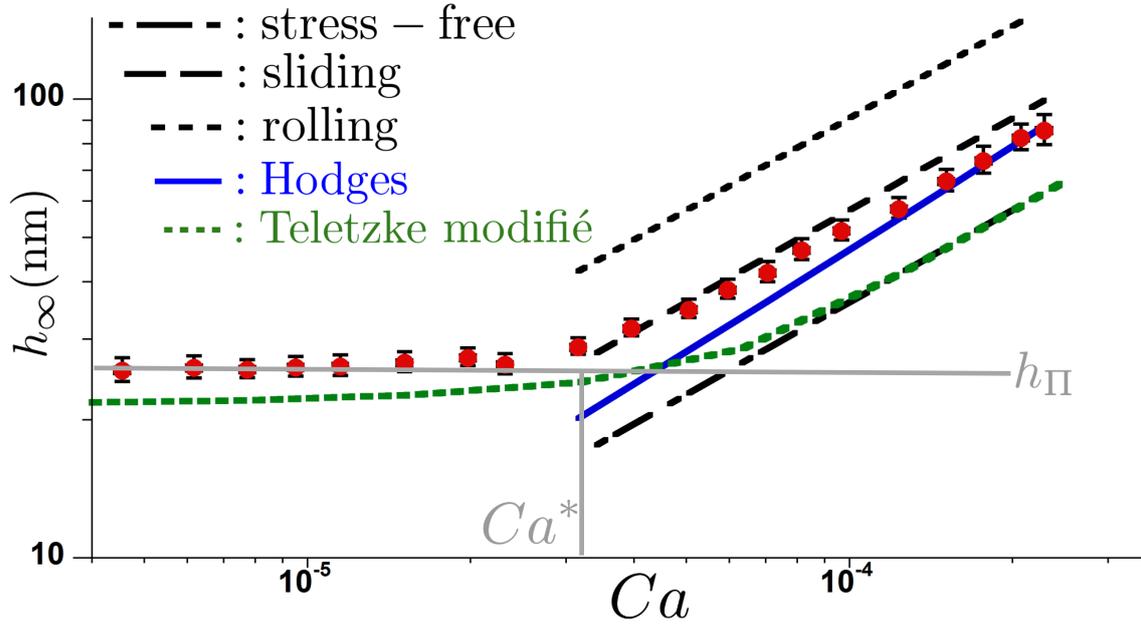


FIGURE 4.17: Épaisseur du film de lubrification en fonction du nombre capillaire. (•) : données expérimentales. Lignes : prédictions théoriques pour des conditions aux limites différentes (voir tableau 4.2). - - - : stress-free ; — : sliding ; ··· : rolling. — : continuité des contraintes interfaciales pour une goutte visqueuse ($\mu_d/\mu_f = 25$) [63] ; ··· : simulations numériques sans viscosité avec la pression de disjonction expérimentale. h_{II} = épaisseur du film statique.

théorique, on n'attend pas d'accord entre cette simulation et les valeurs expérimentales dans le régime capillaire. Cependant, on observe un bon accord en dessous de Ca^* et pour la valeur du nombre capillaire critique entre ces simulations et les résultats expérimentaux. Ceci illustre bien l'identification du phénomène physique menant à un plateau dans cette expérience : la pression de disjonction.

4.2.1.2 Grands Ca

Afin d'identifier les paramètres physiques importants du problème pour le régime capillaire ($Ca > Ca^*$), les données sont comparées aux prédictions théoriques dérivées pour les bulles (stress-free, sliding, rolling) et au modèle visqueux proposé par Hodges *et al.* [63]. Comme expliqué dans le Chapitre 1, les différentes conditions aux limites modifient seulement le préfacteur et conservent la loi de puissance du modèle de Bretherton $h_\infty \propto H Ca^{2/3}$. Cependant, pour le cas visqueux, le modèle prédit l'ajout d'un terme linéaire en Ca (voir tableau 4.2 et équation (4.19)). Ces différentes possibilités sont tracées et confrontées aux données sur la figure 4.17. On observe un très bon accord entre les données et la prédiction de Hodges ainsi qu'avec le sliding. Comme expliqué dans la partie théorique précédente, le régime de sliding ne devrait pas être observé avec un rapport des viscosités de 25 mais plutôt pour des rapports

supérieurs à 1000.

Après avoir étudié l'influence de la contribution électrostatique de la pression de disjonction, des expériences avec des concentrations supérieures à la cmc ont été réalisées. En effet, de manière à discriminer entre le modèle sliding et le modèle de Hodges, il est nécessaire de réaliser une mesure de la vitesse interfaciale, rendue possible par la présence des micelles dans la solution. Ces expériences sont discutées dans la section suivante.

4.2.2 SDS, 2 CMC

À 2 cmc, l'évolution de l'épaisseur du film avec le nombre capillaire est similaire à l'évolution à 0.6 cmc, mais la valeur de l'épaisseur au plateau est plus faible : $h_{\text{II}} \sim 20$ nm. En effet, lorsque l'on augmente la concentration en SDS, la longueur de Debye diminue et vaut alors 2.8 nm au lieu de 4.3 nm. La valeur trouvée pour le plateau est bien cohérente avec les expériences menées en faisant simplement varier la longueur de Debye (figure 3.7).

A grands nombres capillaires, on retrouve un comportement visqueux qui tend vers le modèle de Hodges *et al.*. Sans surprise, le nombre capillaire de transition Ca^* reste le même. La différence la plus flagrante avec les expériences à 0.6 cmc est qu'à la transition entre les deux régimes (RC et RPD) on observe la coexistence de deux épaisseurs h_{min} et h_{max} (figure 4.18.a).

4.2.2.1 Décomposition spinodale

Les motifs visibles sur les images de la figure 4.18.b sont caractéristiques d'une décomposition spinodale, phénomène souvent observé dans les problèmes liés à la pression de disjonction [26, 86]. Comme expliqué dans le Chapitre 1 section 1.3.2, une telle observation pour des systèmes micellaires est due à la nature oscillante de la pression de disjonction. L'isotherme associée est schématisée dans la figure 4.18.c [27, 34, 26]. Les oscillations d'épaisseur observées proviennent d'interactions stériques entre micelles concentrées dans le film et ont alors une période égale à la taille effective d'une micelle : son diamètre plus son environnement ionique aqueux. Dans cette expérience, $h_{\text{max}} - h_{\text{min}} \sim 6$ nm qui correspond bien à la taille de nos micelles ($r_{\text{mic}} \sim 2$ nm, $\lambda_D = 2.3$ nm)[27]. Ceci suggère que l'instabilité observée a lieu entre deux branches successives de l'isotherme. Cependant, comme $h_{\text{II}} > h_{\text{max}} - h_{\text{min}}$, il reste probablement des micelles confinées dans le film (contrairement au schéma simplifié proposé).

Les motifs observés étant caractéristiques d'une décomposition spinodale on peut se demander si une simple analyse de stabilité des équations permet de rendre compte de la taille des motifs observés.

On peut considérer dans un premier temps le cas d'un film de lubrification d'épaisseur h sous une bulle avec une condition aux limites stress-free. Dans ce cas, la vitesse dans le film peut s'écrire :

$$u_2 = \frac{1}{\mu_2} \partial_x P(y^2/2 - hy)$$

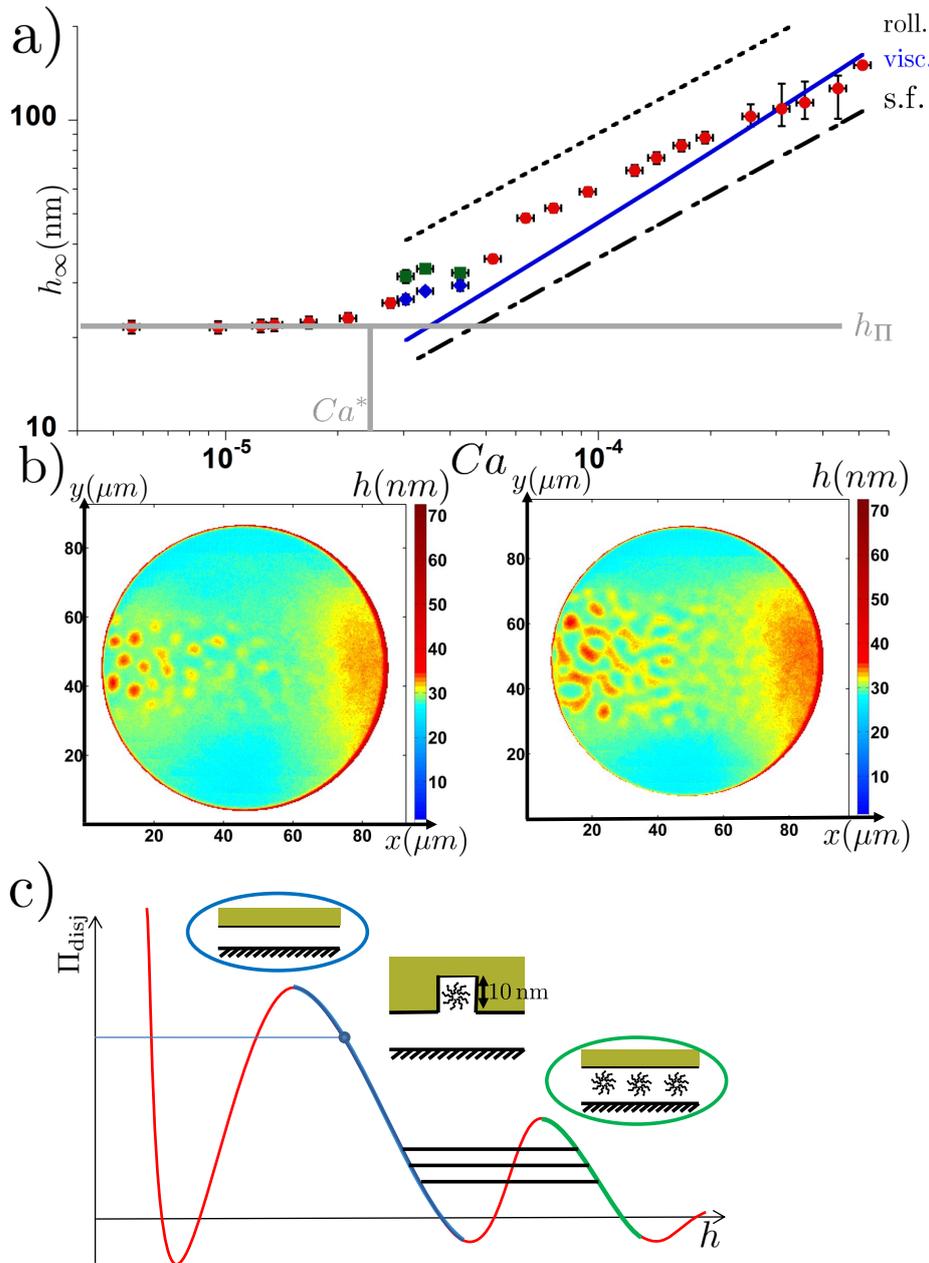


FIGURE 4.18: **a** : Épaisseur du film de lubrification. (•) : Données expérimentales pour 2 cmc. Pour $3 \cdot 10^{-5} < Ca < 5 \cdot 10^{-5}$, deux épaisseurs coexistent : (■) h_{\max} et (◆) h_{\min} . Lignes : voir Fig.4.17; **b** : Topographie du film de lubrification, pour deux nombres capillaires à la transition (gauche : $Ca = 3 \cdot 10^{-5}$; droite : $Ca = 3.4 \cdot 10^{-5}$). h_{\max} est dessiné en rouge h_{\min} en bleu clair; **c** : Schéma d'une isotherme de pression de disjonction oscillante (voir Chapitre 1 section 1.3.2). Les branches bleues et vertes correspondent aux points bleus et verts de la courbe **a**. Au dessus de chaque zone, un schéma illustre la structure du film en présence ou non de micelles. Les oscillations peuvent aussi avoir lieu entre des épaisseurs de film contenant $n + 1$ et n couches de micelles.

Un bilan de matière dans une tranche du film nous donne la relation $[Q(x) - Q(x + dx)]dt = dx[h(t + dt) - h(t)]$ soit $\partial_x Q = -\partial_t h$ où Q est le débit volumique. Celui-ci peut se calculer à partir de l'expression de la vitesse :

$$Q(x) = \int_0^{h(x)} u_2(y) dy = -\frac{h^3}{3\mu_2} \partial_x P$$

On peut considérer que le terme de pression comprend un terme de courbure et un terme de pression de disjonction : $\partial_x P = -\gamma \partial_x^3 h - \partial_x \Pi$. Ceci nous mène à l'équation différentielle régissant l'évolution du film :

$$\partial_t h + \frac{1}{3\mu_2} \partial_x [\gamma h^3 \partial_x^3 h + h^3 \partial_x \Pi] = 0 \quad (4.22)$$

On peut réaliser une analyse de stabilité linéaire en supposant que le film plat d'épaisseur h_0 est perturbé de $\epsilon(x, t) = \epsilon_0 \cos(kx) \exp(\omega t)$ avec $\epsilon_0 \ll h_0$. La pression de disjonction peut être linéarisée autour de la valeur de départ en écrivant $\partial_x(\Pi(h(x))) = \partial_h \Pi(h_0) \partial_x \epsilon(x, t)$ et on voit que les dérivées supérieures en x s'appliqueront seulement à ϵ . Les termes en h^3 s'écriront simplement h_0^3 . On peut alors réécrire l'équation au premier ordre en ϵ :

$$\partial_t \epsilon + \frac{\gamma h_0^3}{3\mu_2} \partial_x^4 \epsilon + \frac{h_0^3}{3\mu_2} \partial_h \Pi(h_0) \partial_x^2 \epsilon = 0$$

Si l'on remplace maintenant avec $\partial_t \epsilon = \omega \epsilon$, $\partial_x^2 \epsilon = -k^2 \epsilon$ et $\partial_x^4 \epsilon = k^4 \epsilon$, on obtient l'équation d'onde associée :

$$\omega = \frac{k^2 h_0^3}{3\mu_2} [\partial_h \Pi(h_0) - \gamma k^2] \quad (4.23)$$

On voit dans cette équation que $\partial_h \Pi(h_0) < 0$ donnera forcément des valeurs de pulsation négatives et donc quelque soit k les perturbations de l'interface seront stabilisées aux temps longs. Dans le cas d'une pression de disjonction électrostatique par exemple, ce sera le cas et on n'observe pas de déstabilisation du film. Dans les expériences à 2 cmc en revanche, la forme oscillante de la pression de disjonction permet d'avoir $\partial_h \Pi(h_0) > 0$ pour certains h_0 . Dans ce cas, la courbe $\omega(k)$ admettra un maximum positif en $k = k^*$. Cette fréquence spatiale est celle qui aura la croissance la plus rapide et c'est donc celle que l'on devrait observer dans les expériences où le film se déstabilise. On peut calculer théoriquement la longueur d'onde associée à cette décomposition :

$$\frac{d\omega}{dk}(k^*) = 0 \Rightarrow \lambda^* = 2\pi \sqrt{\frac{2\gamma}{\partial_h \Pi(h_0)}} \quad (4.24)$$

On voit bien que la valeur trouvée dépendra de la dérivée de l'isotherme de pression de disjonction dans la zone instable (dérivée positive) qui est la zone où l'on ne peut pas faire de mesure. En revanche, la mesure de la taille des motifs et de l'épaisseur du film en amont de ceux-ci nous donnera accès à la valeur de la dérivée dans cette zone de l'isotherme. L'erreur faite sur la mesure de l'épaisseur du film ne permet pas d'avoir accès aux paramètres des

isothermes de pression de disjonction. En effet, si l'on postule un modèle d'isotherme stratifiée (voir Chapitre 1), la valeur de la dérivée de la pression de disjonction peut être calculée pour différents h_0 en prenant $\Pi_0 = 2000 Pa$ (voir équation (1.20)). On trouve lorsque h_0 varie de 2-3 nm (qui est la limite de résolution de notre mesure), la valeur de la dérivée en ce point varie de 6 ordres de grandeur. On ne peut donc pas analyser raisonnablement les données expérimentales pour les confronter à ce modèle. Cette analyse nous a tout de même permis de présenter un cadre d'étude de la décomposition spinodale mais cette approche ne nous permet pas à l'heure actuelle de donner des informations quantitatives sur les modèles d'isotherme.

L'observation de ces motifs peut aussi être un moyen intéressant d'accéder à certaines des propriétés de l'interface.

4.2.2.2 Propriétés interfaciales

On peut mesurer la vitesse des motifs par rapport à la vitesse de la goutte et considérer ceux-ci comme des traceurs interfaciaux. Pour relier la vitesse interfaciale U_{int} à la vitesse des motifs mesurée U_{pat} , on peut écrire un modèle simple qui explique la propagation d'une bosse sur un film plat. Considérons un film plat d'épaisseur h_0 perturbé sur une zone d'épaisseur $h(x)$. Le débit dans une tranche d'épaisseur $h(x)$ s'écrit :

$$Q(x) = -\frac{h^3}{12\mu}\partial_x P + hU_{\text{int}}/2 = -\frac{\gamma h^3}{12\mu}h''' + hU_{\text{int}}/2$$

en considérant l'équation de Stokes, l'hypothèse de lubrification, les conditions aux limites $U(y=0) = 0$ et $U(y=h) = U_{\text{int}}$, et que le gradient de pression est dû à la courbure locale. En considérant que la différence d'épaisseur entre le film plat et le film perturbé vaut Δh et qu'elle se fait sur une distance caractéristique d , on peut comparer les valeurs des deux termes de droite. Le premier s'écrit en ordre de grandeur $\gamma h^3 \Delta h / 12\mu d^3$ et le second $hU_{\text{int}}/2$. En divisant par $h/2$, on peut alors comparer $\gamma h^2 \Delta h / 6\mu d^3$ et U_{int} . En prenant les valeurs typiques de l'expérience : $\gamma = 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$, $\mu = 10^{-3} \text{ Pa.s}$, $h=28 \text{ nm}$, $\Delta h = 6 \text{ nm}$ et $d = 3 \mu\text{m}$, on trouve $\gamma h^2 \Delta h / 6\mu d^3 \sim 0.3 \mu\text{m.s}^{-1}$. Ainsi, si $U_{\text{int}} \gg 0.3 \mu\text{m.s}^{-1}$, le terme lié à la courbure pourra être négligé. On a alors :

$$Q(x) = hU_{\text{int}}/2$$

qui donne

$$\partial_x Q = U_{\text{int}}\partial_x h/2 + h\partial_x U_{\text{int}}/2$$

On voit dans l'expérience que la vitesse des motifs est constante spatialement (lignes droites et de même angle sur le diagramme spatio-temporel de la figure 4.19.a) et on peut donc considérer que $\partial_x U_{\text{int}} = 0$. On a donc :

$$\partial_x Q = U_{\text{int}}\partial_x h/2$$

De plus, si l'on considère un élément de fluide d'épaisseur $h(x, t)$ et de largeur dx , la conservation de la masse impose que $[Q(x) - Q(x + dx)]dt = dx[h(t + dt) - h(t)]$ soit $\partial_x Q = -\partial_t h$. En reportant dans l'équation précédente, on obtient finalement que

$$-\partial_t h = \partial_x h U_{\text{int}}/2 \quad (4.25)$$

En considérant que les motifs se déplacent à une vitesse constante U_{pat} , on peut écrire que $h(x, t) = h(x - U_{\text{pat}}t)$ et donc l'équation (4.25) s'écrit $U_{\text{pat}}h' = h'U_{\text{int}}/2$. Ceci nous permet de récupérer la relation entre les deux vitesses :

$$U_{\text{int}} = 2U_{\text{pat}} \quad (4.26)$$

Afin de comparer la vitesse de la goutte et celle des motifs, on réalise un diagramme spatio-temporel le long d'une section de la goutte, dans la direction du déplacement de la goutte (figure 4.19). Ceci permet de mesurer la vitesse de la goutte U_d à partir de l'angle que fait le bord de la goutte avec l'horizontale, et la vitesse des motifs U_{pat} . La mesure donne $U_{\text{pat}} = 27 \mu\text{m.s}^{-1}$, *i.e.* $U_{\text{int}} = 54 \mu\text{m.s}^{-1}$: la vitesse interfaciale est bien plus grande que $0.3 \mu\text{m.s}^{-1}$; l'hypothèse faite dans le modèle précédent est donc valide. On remarque aussi qu'elle est plus faible que la vitesse de la goutte ($U_d = 345 \mu\text{m.s}^{-1}$). Cette information nous permet de valider le scénario visqueux puisqu'un scénario de type sliding suppose $U_{\text{int}} = U_d$, ce qui n'est pas le cas ici.

La mesure de la vitesse interfaciale nous renseigne aussi sur l'équilibre des contraintes à l'interface. De manière générale, on peut écrire l'équilibre des contraintes à l'interface en prenant en compte un effet Marangoni :

$$\partial\gamma/\partial x = \mu_1\partial u_1/\partial y - \mu_2\partial u_2/\partial y$$

En considérant un profil parabolique dans la goutte, un profil linéaire dans le film, et $h_\infty \ll H$, on trouve après intégration sur la longueur du film $2(R - H)$, pour $Ca = 3.45 \cdot 10^{-5}$:

$$\Delta\gamma_{\text{film}} = [\mu_1 U_{\text{int}}/h_\infty - 3\mu_2(U_d - U_{\text{int}})/H] \times 2(R - H) = 4 \cdot 10^{-6} \pm 3 \cdot 10^{-5} \text{N/m}$$

Les détails du calcul hydrodynamique sont donnés en Annexe F. Cette valeur très faible nous permet de négliger les effets de tension de surface sur la dynamique du film de lubrification (ce qui est cohérent avec un scénario purement visqueux). En supposant que $\Delta\gamma_{\text{film}} = 0$ pour la gamme de Ca explorée dans les expériences, on peut maintenant prédire la valeur de la vitesse interfaciale à partir de l'équilibre des contraintes visqueuses :

$$\frac{U_{\text{int}}}{U_d} = \frac{1}{1 + \frac{H}{3mh_\infty}} \quad (4.27)$$

Si l'on prend en compte les erreurs faites sur m ($\sim 10\%$) et H ($\sim 1\mu\text{m}$), on peut tracer les estimations hautes et basses de notre modèle sur la figure 4.19.b. Les points expérimentaux

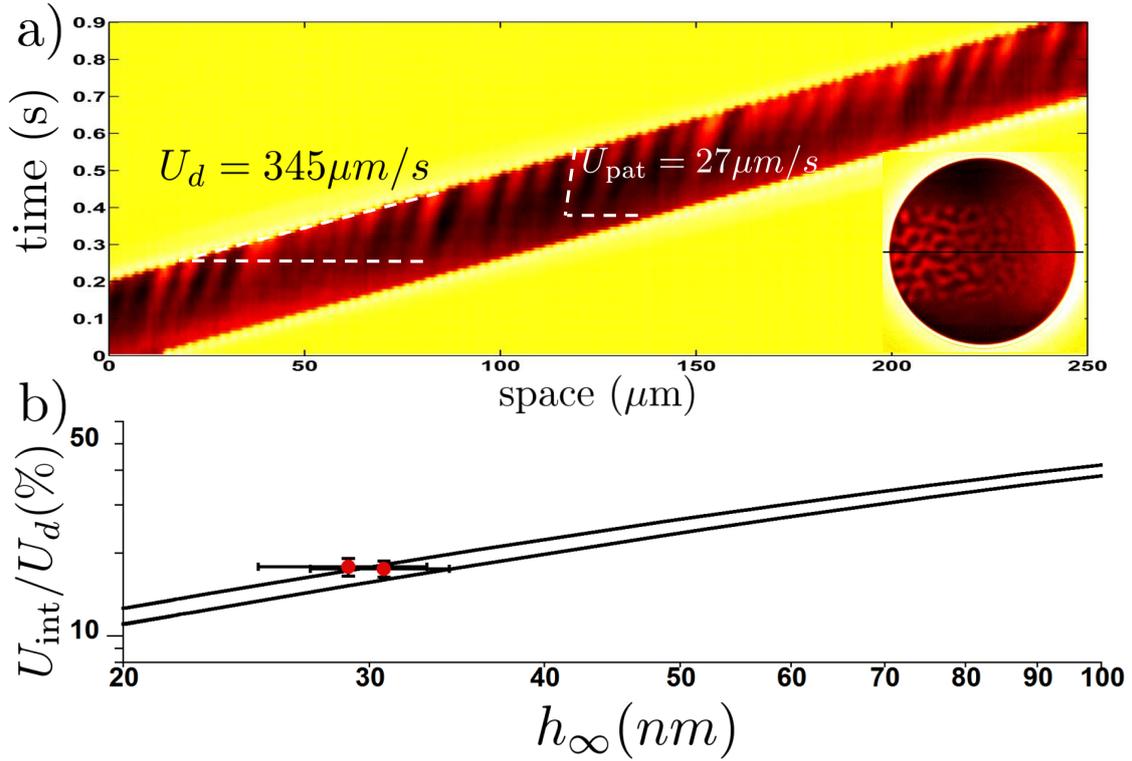


FIGURE 4.19: **a** : Diagramme spatio-temporel d'une coupe de la goutte (image interférentielle brute). La section est prise dans la direction du mouvement, comme illustré en insert. Les couleurs les plus claires correspondent aux plus grandes épaisseurs. La vitesse de la goutte et des motifs est mesurée à partir des angles formés par les traits pointillés blancs. $U_d = 345 \mu\text{m/s}$ et $U_{\text{pat}} = 27 \mu\text{m/s}$; **b** : Vitesse interfaciale normalisée, $(U_{\text{int}}/U_d) * 100$, en fonction de l'épaisseur du film de lubrification h_{∞} . (●) : Données expérimentales. — : estimations hautes et basses en supposant un modèle purement visqueux (équation (4.27)).

correspondants aux valeurs mesurées pour deux Ca autour de la transition se situent entre les deux courbes théoriques.

Ce travail expérimental a donné lieu à la publication d'un article [87] auquel est attaché une vidéo disponible à l'adresse : [<https://www.youtube.com/watch?v=bs1nHJ4NV80>]. De plus, un film de l'expérience à 2 cmc (où l'on peut observer la décomposition spinodale) est disponible à l'adresse [https://www.youtube.com/watch?v=KAFz40p_8YI].

4.3 Pour aller plus loin

4.3.1 Discussion

Cette partie nous a permis d'identifier au moins deux régimes au niveau expérimental et de les expliquer par des modèles existants. Le premier régime, gouverné par la pression de

disjonction (RPD), donne lieu à une valeur constante de l'épaisseur du film de lubrification h_{Π} en dessous d'un nombre capillaire critique Ca^* . Ce nouveau régime présente potentiellement plusieurs intérêts. La plupart d'entre eux sont liés au fait que la vitesse de la goutte est reliée (de manière non triviale) à l'épaisseur du film. Classiquement, plus le film est épais, plus la vitesse relative de la goutte est élevée ($\beta = U_d/U_f$). Dans un cas simple de type Bretherton, on peut montrer que $\beta \propto Ca^{1/3}$ lorsque $h_{\infty} \propto Ca^{2/3}$. De la même manière, si $h_{\infty} = cte$: $\beta = cte$. Il s'avère que cette relation est cruciale pour les théories d'interactions entre gouttes [88, 89, 90, 91]. En effet, pour pouvoir linéariser l'expression des vitesses, ces auteurs ont besoin de faire l'hypothèse de la proportionnalité entre vitesse de goutte et vitesse du fluide externe. Dans le régime capillaire, on voit bien que cette hypothèse n'est pas valable mais les données expérimentales des articles cités sont en très bon accord avec cette hypothèse. En effet, les expériences sont conduites avec des gouttes d'eau dans l'huile. Le film à considérer est donc un film d'huile et non plus d'eau. La composante électrostatique de la pression de disjonction a donc une portée beaucoup plus grande et pourra donc stabiliser des films bien plus épais. Ainsi, si le film stabilisé a une épaisseur de l'ordre de 100 nm, Ca^* sera de l'ordre de 10^{-4} . Les expériences présentées dans ces articles sont réalisées avec des vitesses donnant des nombres capillaires plus faibles. On peut alors comprendre pourquoi l'hypothèse de proportionnalité des vitesses est valide dans ce cas puisque les expériences sont réalisées dans le régime de pression de disjonction. Cependant, les théories d'interaction dipôle-dipôle développées ne seront pas valables, par exemple, dans le cas de notre étude de gouttes d'huile dans l'eau sauf à des Ca très faibles ($Ca^* = 2 \cdot 10^{-5}$). L'identification de la pression de disjonction et du confinement comme paramètres de contrôle de Ca^* est donc importante pour ce type de travaux. De plus, on peut imaginer assez facilement une goutte de grande taille à l'équilibre dans une cavité comportant par exemple un gradient de sel. Ce gradient de sel crée alors un gradient d'épaisseur du film (changement de longueur de Debye) et pourrait donc donner lieu à un gradient de pression entraînant la goutte vers les régions de plus haute salinité. De même, une texturation chimique de la surface de façon à modifier l'isotherme de pression de disjonction localement pourrait permettre des déplacements de gouttes sans écoulement externe. Enfin, l'observation de la décomposition spinodale à la transition dans le régime micellaire est un exemple où l'on a pu stabiliser (par la dynamique) un état fondamentalement instable. Ceci pourrait donner lieu à la caractérisation de ces phénomènes pour différents paramètres (taille de micelles, autres objets supramoléculaires, etc...) avec une grande précision.

Dans le régime capillaire, le modèle visqueux de Hodges *et al.* [63] propose une explication complète des observations expérimentales. Le rôle de la viscosité comme facteur d'épaississement du film est complexe et on a aussi pu montrer que contrairement aux nombreuses études sur les bulles ou les gouttes d'eau dans l'huile, l'influence des surfactants dans ce problème était moindre.

Finalement, le travail restant à accomplir pour établir une loi de vitesse prédictive pour des gouttes visqueuses est encore important. En effet, la taille de la goutte ne semble pas

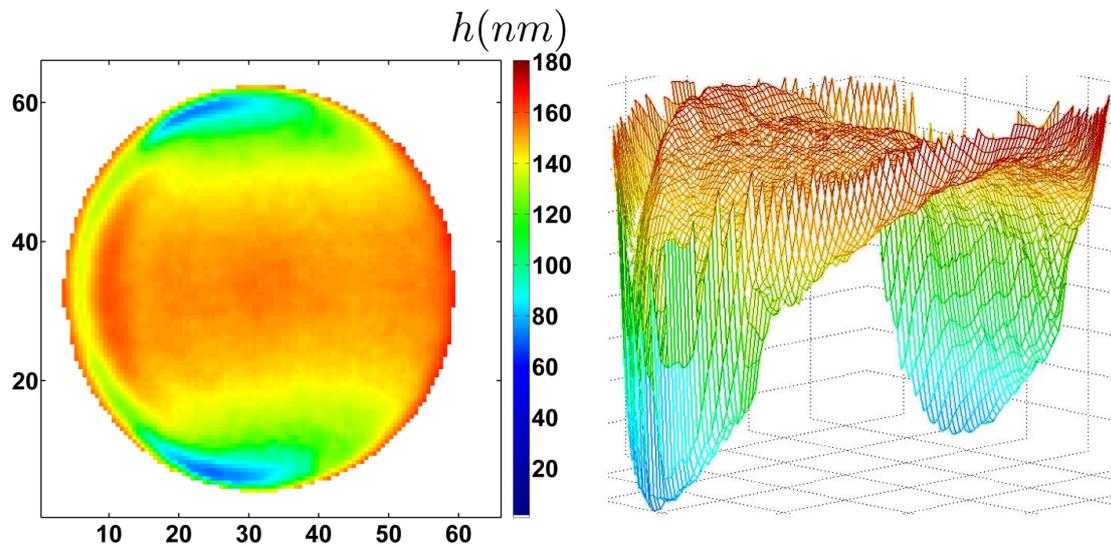


FIGURE 4.20: Topographie du film de lubrification pour une goutte avec $R/H \approx 2$ et $Ca = 3 \cdot 10^{-4}$

influencer l'épaisseur du film de lubrification (au moins dans la partie centrale) mais pour calculer la vitesse, la dissipation visqueuse prend en compte la topographie complète du film. Or, à grands Ca (ou confinement plus faible), le film est loin d'être homogène (voir figure 4.20), suggérant un réarrangement des écoulements non trivial.

4.3.2 Ouverture

L'étude de l'influence de la viscosité sur l'épaisseur du film déposé par le ménisque avant fait partie d'un grand ensemble de problèmes concernant les dépôts de films minces. Cette problématique se retrouve dans plusieurs configurations que l'on peut lister (voir figure 4.21) :

- Le tirage de plaque (configuration LLD, figure 4.21.a.1) ;
- Le tirage de fibre (configuration dip-coating, figure 4.21.a.2) ;
- Le tirage de film (configuration Frankel, figure 4.21.a.3) ;
- Le dépôt de film sous bulle (configuration Bretherton, figure 4.21.a.4) ;
- Le dépôt de film sous goutte (configuration Hodges, figure 4.21.a.4).

Tous ces problèmes proposent le même type d'équation (couplage courbure-lubrification) et vont donc différer par leurs conditions aux limites. Pour les cas LLD, dip-coating et Bretherton, la vitesse d'entraînement du film à la paroi U se fait sans glissement et la condition à l'interface est prise de manière classique en stress-free. Dans le cas Frankel, la vitesse aux interfaces est imposée par la vitesse de tirage U (cas rolling). Des schémas illustrant les différentes configurations sont présentées dans la figure 4.21 pour un facteur d'épaississement $f = 1$. La figure 4.22 présente elle les formes d'écoulement pour $f = 4^{2/3}$. On note que la configuration Frankel n'autorise pas $f > 1$.

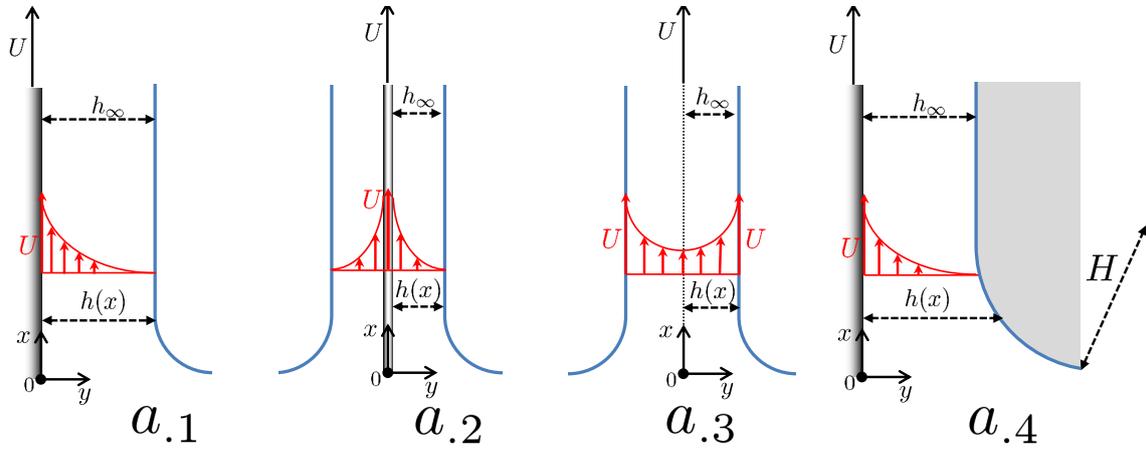


FIGURE 4.21: Différentes configurations de dépôts de film mince, pour un épaisseur $f = 1$. **a**.₁ : Tirage de plaque (LLD), stress-free; **a**.₂ : Tirage de fibre (dip-coating), stress-free; **a**.₃ : Tirage de film (Frankel), rolling; **a**.₄ : Goutte (Hodges) ou bulle (Bretherton), stress-free. Le champ des vitesses est représenté au niveau du ménisque dynamique ($h \neq h_\infty$).

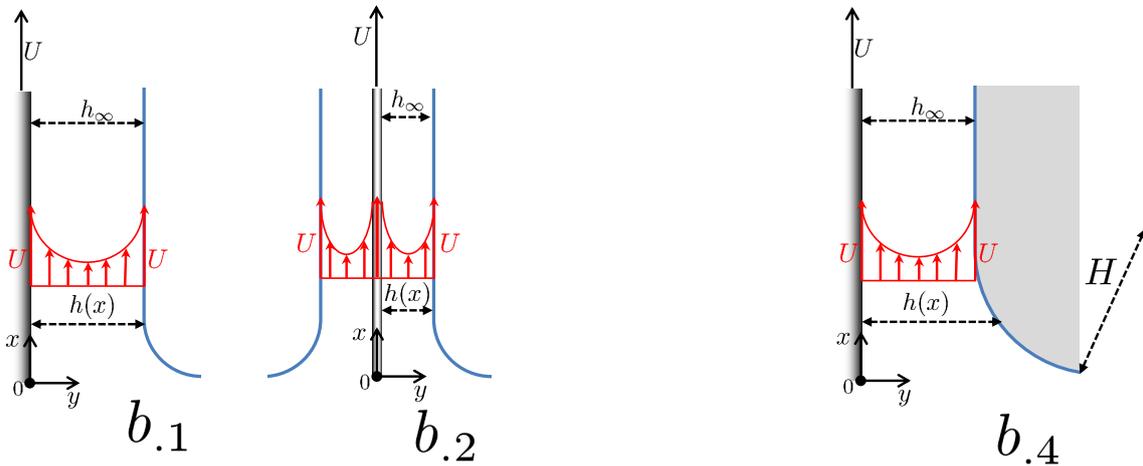


FIGURE 4.22: Différentes configurations de dépôts de film mince, pour un épaisseur $f = 4^{2/3}$. **b**.₁ : Tirage de plaque (LLD), rolling; **b**.₂ : Tirage de fibre (dip-coating), rolling; **a**.₄ : Goutte (Hodges) ou bulle (Bretherton), rolling. Le cas Frankel ne peut pas donner un facteur d'épaissement plus grand que 1.

La figure 4.23 illustre différents résultats de la littérature pour les géométries présentées précédemment. Il est frappant de voir que dans tous les cas, le facteur d'épaississement f passe dans un premier temps de 1 à $4^{2/3}$. Cette transition correspond au passage d'une condition au limite de type stress-free à une condition aux limites de type rolling (figure 4.21 à figure 4.22). Pour les cas de tirage (1, 2, 3), la condition aux limites rolling correspond à une interface qui se déplacerait en bloc à la vitesse de la plaque. Il est commun dans cette communauté de parler d'interface rigide mais nous préférons appeler ce cas incompressible pour éviter la confusion avec le sliding. Dans ces problèmes, la plaque (ou la tige) est infinie et la vitesse de l'interface à l'infini doit être celle de la plaque. En imposant cela, on se rend compte que le cas rolling est un cas limite et qu'une transition vers le sliding (interface incompressible mais vitesse différente de celle de la plaque) n'est pas envisageable. D'autre part, il est surprenant que dans le cas du tirage de fibre (figure 4.23.b), la valeur de f décroisse après être passée par un maximum. Il s'avère que la valeur atteinte est proche de $2^{2/3}$ mais cela est plutôt dû à une réminiscence de la viscosité de surface qu'à une transition vers le sliding (on devrait en fait retourner vers un cas stress-free). Les études théoriques faites en considérant des bulles se déplaçant dans une solution de surfactants montrent le même comportement (évolution monotone de $f = 1$ à $4^{2/3}$) pour des faibles concentrations (figure 4.23.e) [59] mais aussi pour les concentrations élevée (figure 4.23.f) [60]. Dans le premier cas, le nombre de Maragnoni $Ma = -d_{\Gamma}\gamma$ est le paramètre de contrôle et le modèle considère des adsorptions rapides et donc des gradients de concentration dans le volume. Dans le second cas, $M \propto Ma/K_{\text{ads}}$, où K_{ads} est un nombre relatif à l'adsorption des surfactants, est le paramètre de contrôle et le modèle considère que les échanges à l'interface sont limitants. Finalement, seul le modèle de Hodges prévoit un retour vers le cas sliding. Comme expliqué plus tôt, le fait d'introduire une dimension supplémentaire (l'épaisseur de la cellule de Hele-Shaw H) permet d'introduire une distance caractéristique de plus. On peut alors imaginer une façon de plus de réorganiser les écoulements : le cisaillement dans le film plat. On retrouverait le même comportement si on considérait un cas LLD avec un bain et une plaque de dimensions finies.

Enfin, au niveau expérimental, des mesures d'épaisseur de film pour des bulles ont été réalisées par Denkov *et al.* avec un surfactant très insoluble et les auteurs observent un épaississement de type sliding [95, 57]. On peut alors se demander s'il existe des conditions où la courbe prévue dans les cas e. et f. de la figure 4.23 finirait par diminuer vers $2^{2/3}$.

Considérons d'abord le cas stress-free pour une bulle et intéressons nous à sa validité. L'interface est créée au point de rebroussement, dans le ménisque dynamique, et pendant un intervalle de temps dt :

- le volume (2D) de liquide renouvelé au point de rebroussement est $U_d h_{\infty} dt$
- on amène donc une quantité de surfactants $U_d h_{\infty} dt \times C_{\text{bulk}}$
- la longueur d'interface créée est $U_d dt$
- et la quantité de surfactant à fournir est donc $U_d dt \times \Gamma_{\infty}$

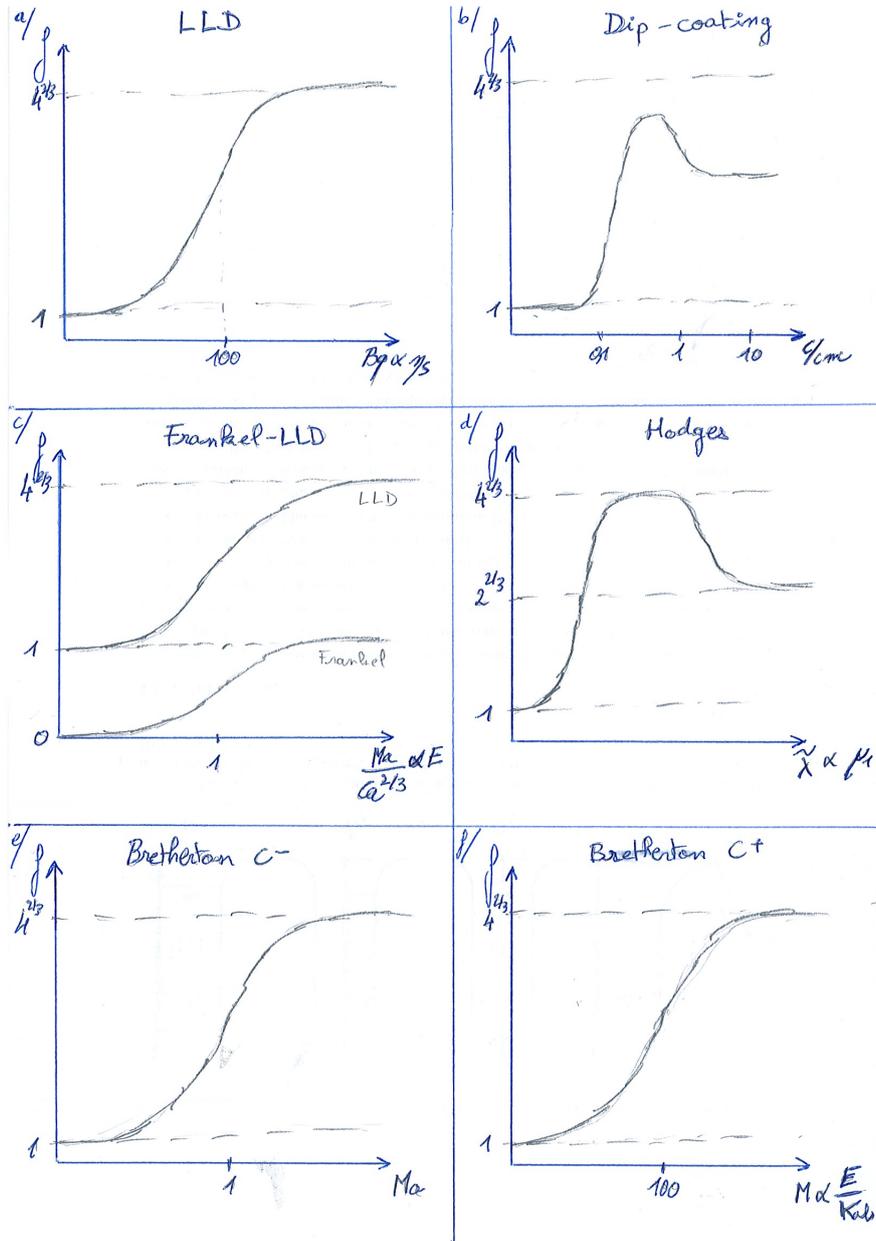


FIGURE 4.23: Facteur d'épaississement f pour différentes configurations. **a** : Tirage de plaque, simulations numériques où la viscosité interfaciale η_S varie [92]; **b** : Dip-coating, mesures expérimentales où la concentration en surfactant augmente. Le plateau à $4^{2/3}$ n'est pas tout à fait atteint. La valeur finale est réminiscente d'une viscosité interfaciale [93]; **c** : Comparaison théorique et expérimentale entre Frankel et LLD [94] où l'élasticité de surface augmente; **d** : Dépôt sous une goutte. Simulations théoriques où la viscosité interne augmente. Le facteur d'épaississement passe par $4^{2/3}$ avant de redescendre à $2^{2/3}$ [63]; **e** : Cas théorique d'une bulle où la concentration en surfactant est faible [59]; **f** : Cas théorique d'une bulle où la concentration en surfactant est forte [60]

Ici, C_{bulk} est la concentration de surfactants en volume et Γ_{∞} la concentration de surfactant en surface à l'équilibre. Tant que l'interface peut être peuplée, *i. e.* tant que la quantité de surfactants amenée est plus grande que la quantité de surfactant que l'on doit fournir, on reste dans le régime stress-free avec $f = 1$. La condition pour être en stress-free est donc :

$$U_d \Gamma_{\infty} \ll U_d h_{\infty} C_{\text{bulk}}$$

soit en prenant $h_{\infty} \sim H C a^{2/3}$:

$$\frac{\Gamma_{\infty}}{H C_{\text{bulk}}} \ll C a^{2/3} \quad (4.28)$$

Au delà de cette limite, le point de stagnation remonte le long de l'interface jusqu'à atteindre le nez de la bulle. A ce moment, le régime rolling est atteint. On peut maintenant, avec le même raisonnement, estimer la fin du régime rolling. L'interface est créée au nez de la bulle et pendant un intervalle de temps dt :

- le volume (2D) de liquide renouvelé au nez de la bulle est $U_d l_d dt$
- on amène donc une quantité de surfactants $U_d l_d dt \times C_{\text{bulk}}$
- la longueur d'interface créée est $U_d dt$
- et la quantité de surfactant à fournir est donc $U_d dt \times \Gamma_{\infty}$

Dans ce cas, l_d est une longueur de déplétion (couche de déplétion à l'avant de la bulle), l'adsorption à l'interface est rapide et on est limité par la diffusion. De manière générale, la longueur de déplétion peut s'écrire avec un coefficient de diffusion D :

$$l_d = \sqrt{\frac{D H}{U_d}}$$

En appliquant le même raisonnement que précédemment, et en définissant le nombre de Péclet qui compare les effets d'advection et de diffusion,

$$Pe = \frac{U_d H}{D}$$

on obtient le critère de d'existence du régime rolling :

$$\frac{\Gamma_{\infty}}{H C_{\text{bulk}}} \ll Pe^{-1/2} \quad (4.29)$$

Lorsque cette condition n'est plus respectée, la vitesse de création de l'interface au nez de la bulle (et donc de toute l'interface puisqu'elle est incompressible) diminue jusqu'à être nulle : c'est le cas sliding. Pour ce faire, il est nécessaire d'avoir une bulle de taille finie puisque le film plat va être cisailé (différence de vitesse entre l'interface et le mur). Ainsi, on peut proposer une courbe théorique où on ferait varier la quantité de surfactant adsorbé (par exemple en rajoutant du dodécanol à une solution de SDS) et ainsi on observerait le même genre de courbe que pour les gouttes et la viscosité (voir figure 4.24). Une condition d'existence du régime rolling est que $C a^{2/3} \ll Pe^{-1/2}$. Si on prend des ordres de grandeur de la microfluidique : $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $U_d \sim 10^{-4} \text{ m/s}$ et $H \sim 10^{-5} \mu\text{m}$, alors $Pe^{-1/2} \sim 1$ et comme $C a \sim 10^{-5}$, la condition semble être respectée. Il ne reste alors plus qu'à réaliser les expériences...

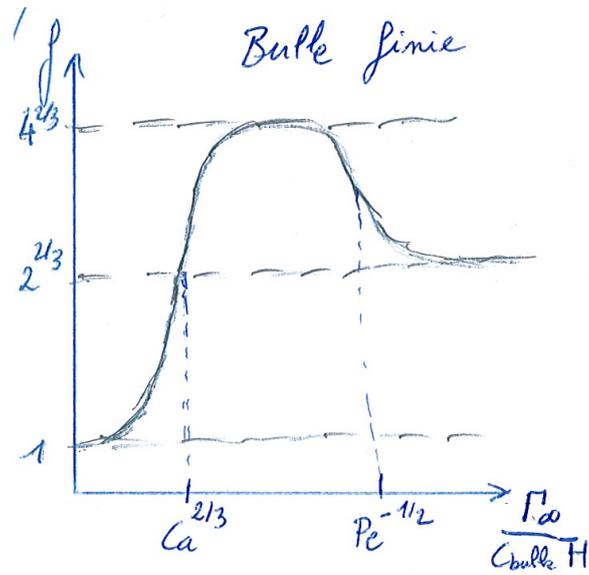


FIGURE 4.24: Facteur d'épaississement pour une bulle de taille fine.

Synthèse - Chapitre 4

Théorie :

Modèle	Condition	Rapport des viscosités	Résultat
Bretherton stress-free	$\mu_1 \partial_y u_1 = 0$	$m = 0$	$h_{\text{Breth}} = 1.34 H Ca^{2/3}$
Sliding =	$U_{\text{int}} = U_d$	$m = 0$	$h_{\text{sli}} = 2^{2/3} h_{\text{Breth}}$
Rolling	$U_{\text{int}} = 0$	$m = 0$	$h_{\text{roll}} = 4^{2/3} h_{\text{Breth}}$
Teletzke modifié	$\mu_1 \partial_y u_1 = \mu_2 \partial_y u_2$	$m < Ca^{-2/3}$ $m > Ca^{-2/3}$	$h_{\infty} = h_{\text{Breth}}$ $h_{\infty} = h_{\text{sli}}$
Hodges	$\mu_1 \partial_y u_1 = \mu_2 \partial_y u_2$	$m < Ca^{-1/3}$ $Ca^{-1/3} < m < Ca^{-2/3}$ $Ca^{-2/3} < m < +\infty$	$h_{\infty} = h_{\text{Breth}}$ $h_{\text{Breth}} < h_{\infty} < h_{\text{roll}}$ $h_{\text{roll}} < h_{\infty} < h_{\text{sli}}$

Expériences :

- Deux régimes pour h_{∞} en fonction de Ca :
 1. $Ca < Ca^*$: $h_{\infty} = h_{\text{II}}$, épaisseur fixée par la pression de disjonction (RP),
 2. $Ca > Ca^*$: l'épaisseur du film varie avec la vitesse (RC).
- Modèle de Teletzke valable pour RP.
- Modèle de Hodges valable pour RC.
- Prédominance des effets électrostatique de Π_{disj} pour $[\text{SDS}] = 0.6 \text{ cmc}$.
- Décomposition spinodale pour $Ca = Ca^*$ lorsque $[\text{SDS}] = 2 \text{ cmc}$.
- $\frac{U_{\text{int}}}{U_d} = \frac{1}{1 + \frac{H}{3mh_{\infty}}}$, mesure de U_{int} .

JOYSTICK MICROFLUIDIQUE

Ce chapitre présente un projet fédératif qui a été réalisé en collaboration avec un autre étudiant en thèse du laboratoire, Vincent Miralles, et deux stagiaires, Hannah Williams et Bastien Fournié. Il s'agissait de valoriser un principe montré au laboratoire, l'effet thermomécanique, avec des objectifs réalistes pour des stagiaires, orienté davantage vers des applications.

5.1 Introduction

5.1.1 Contexte

Les systèmes impliquant des matériaux biologiques basés sur la microfluidique en goutte, dite aussi microfluidique digitale, font l'objet de nombreuses études tant d'un point de vue académique qu'industriel. L'intérêt d'utiliser les gouttes comme vecteurs en microfluidique est multiple : les gouttes sont des entités de volume contrôlé, elles peuvent être utilisées comme microréacteurs pour le mélange. Le potentiel d'applications dans le domaine des biotechnologies est très vaste, on peut citer par exemple la PCR (amplification d'ADN) en goutte ou l'analyse de cellule unique. Le développement de cette microfluidique à gouttes nécessite de contrôler un certain nombre d'opérations élémentaires *in situ* telles que la production, la fusion, le déplacement, le stockage ou encore le tri de gouttes. La technologie la plus avancée est l'électro-mouillage sur diélectrique (EWOD) [96] qui consiste à appliquer un potentiel sur une partie de la ligne triple d'une goutte avec un substrat contenant des électrodes. La goutte est ainsi déplacée vers l'électrode. Il est alors possible de provoquer la migration de gouttes sur un substrat 2D via un réseau d'électrodes, et de leur faire subir un ensemble d'opérations : extraction, coalescence avec une autre goutte... Cette technologie est très puissante comme le démontrent les applications rapportées dans la littérature [97, 98] mais présente essentiel-

lement deux difficultés : le contact du contenu de la goutte avec le substrat peut générer des effets de pollution croisée sur le substrat et les tensions à appliquer sont élevées (de l'ordre de 50V). Dans le cas des gouttes non mouillantes (il y a toujours un film de lubrification), plusieurs publications [99, 100, 101, 102, 103] font état de technologies (diélectrophorèse, effets hydrodynamiques, électrocoalescence...) permettant d'effectuer une ou deux de ces opérations de manipulation de gouttes au sein d'une même puce mais n'ont aucune versatilité ; il faudrait intégrer plusieurs technologies sur une même puce pour garantir la possibilité de générer l'ensemble des fonctionnalités. Dans ce chapitre, nous présentons une technologie permettant de reproduire l'ensemble des opérations élémentaires accessibles par l'EWOD mais dans une configuration non mouillante, c'est-à-dire qu'il y a toujours un film de lubrification entre la goutte et le substrat, et ne requérant que quelques volts. Cette technologie est basée sur l'effet thermomécanique [104], qui consiste à déformer localement le matériau formant la cavité par l'application d'une contrainte thermique.

5.1.2 Effets thermiques

Nous nous intéressons ici à une méthode d'activation de gouttes en utilisant la température, plus précisément un gradient de température. Avant de présenter les résultats il est nécessaire de répertorier l'ensemble des mécanismes physiques permettant l'activation de gouttes par la présence d'un gradient de température, et de déterminer pour chaque mécanisme sa potentielle prédominance. Dans les travaux de Selva *et al.* [104], quatre mécanismes ont été identifiés (voir figure 5.1) dans le cas d'une bulle dans une solution aqueuse contenant du SDS (1.2 cmc) :

1. THERMOCAPILLAIRES - induit par la température. Le gradient de température génère un gradient de tension de surface des zones de faible tension de surface (région la plus chaude dans le cas des bulles) vers les zones de tension de surface plus élevée (vers le froid). Le gradient de tension de surface génère un écoulement interfacial dit de Marangoni, qui par continuité du champ de vitesse pompe le liquide des régions les plus chaudes vers les plus froides. Par conservation de la masse, la bulle est alors dirigée vers la région la plus chaude, ou dit autrement la bulle migre vers la région où son énergie interfaciale sera la plus faible. Migration de l'élément **vers la zone la plus chaude**.
2. SOLUTOCAPILLAIRES - advection du tensioactif le long de l'interface. Cet effet apparaît essentiellement pour des tensioactifs qui ont des cinétiques d'adsorption/désorption plus faibles que les temps caractéristiques de l'écoulement. Il en résulte une accumulation de tensioactif aux points d'arrêt le long de la bulle qui tendent à amoindrir le gradient de tension de surface générée par le gradient de température. Décroissance de la vitesse de migration.
3. THERMOSOLUTALS - concentration en tensioactif dépend de la température. Le potentiel chimique de chaque espèce dépend de la concentration de chaque espèce mais aussi

de la température. Lorsqu'un gradient de température est appliqué, il en résulte une migration des tensioactifs vers la région la plus froide (cas le plus général). A l'équilibre, la concentration en tensioactif n'est donc plus homogène dans la solution, il y a davantage de tensioactifs du côté froid que du côté chaud, générant ainsi un gradient de tension de surface solutal qui peut être responsable d'un écoulement Marangoni opposé à l'écoulement thermocapillaire. Migration de l'élément **vers la zone la plus froide**.

4. THERMOMÉCANIQUES - dilatation du matériau. Si le matériau formant la cavité est déformable, l'application d'une contrainte thermique provoque la déformation du matériau qui tend alors à réduire l'épaisseur de la cavité là où la température est la plus chaude. Il en résulte un gradient de pression de Laplace qui provoque le déplacement de la bulle vers la région la moins déformée, donc la plus froide. Migration de l'élément **vers la zone la plus froide**.

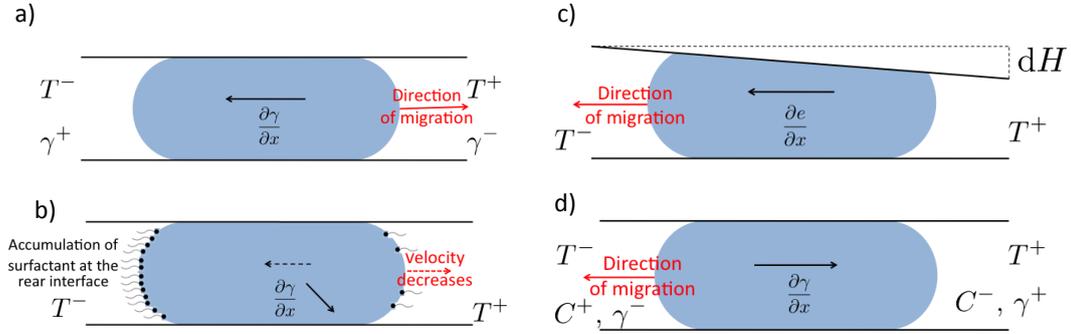


FIGURE 5.1: Mécanismes physiques impliqués lorsqu'un gradient de température est appliqué à une bulle. **a** : Thermocapillaire ; **b** : Solutocapillaire ; **c** : Thermomécanique ; **d** : Thermosolutal.

Dans les travaux de [104], il a été montré que la vitesse de migration est constante lors du déplacement de la bulle, ce qui permet d'exclure l'effet solutocapillaire. Par ailleurs, des calculs d'ordre de grandeur ont également permis d'écarter un scénario incluant l'effet thermosolutal. Il reste donc comme mécanisme de propulsion l'effet thermomécanique et l'effet thermocapillaire qui sont antagonistes. L'observation expérimentale, migration vers le froid, a permis de montrer que dans ce cas le mécanisme dominant est l'effet thermomécanique. Un modèle théorique prenant en compte cet effet a permis de reproduire les résultats expérimentaux.

Dans ce projet nous avons souhaité mettre à profit l'effet thermomécanique pour l'activation de gouttes dans l'objectif de développer des applications basées sur la microfluidique digitale. De manière à obtenir un système polyvalent, il s'agit dans ce cas de faire une activation locale (sur une échelle typique inférieure à la taille des gouttes) et non plus à l'échelle globale (taille supérieure à la taille des gouttes) comme présenté précédemment, voir figure 5.2. Le modèle développé dans Selva *et al.* [104] ne peut plus être appliqué à cette nouvelle

configuration *locale* d'activation puisque le gradient de température n'est plus constant mais a un profil de type fonction erreur. Le matériau déformable utilisé est du PDMS, et le couple de liquide utilisé est de l'huile minérale pour la phase dispersée et de l'eau (avec du SDS à 2 cmc) pour la phase continue. Dans cette configuration, le gradient de température est positif ($\partial_T \gamma = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ N/m/K}$), de sorte que l'effet thermocapillaire propulse la goutte vers le côté le plus froid. Les deux effets thermocapillaire et thermomécanique sont alors additifs et non plus antagonistes et nous verrons que cette particularité confère des propriétés favorables à la polyvalence de notre système, notamment pour la brisure de gouttes.

L'intégration de résistances de chauffe locale, en utilisant la technologie développée par Selva *et al.* [105], permet de reproduire un ensemble important de fonctionnalités (production, propulsion, tri, stockage, réarrangement de séquence) dont un résumé est présenté dans la section suivante. L'article publié dans Lab on a Chip sur ce projet est présenté en fin de chapitre. Le film disponible à l'adresse [<https://www.youtube.com/watch?v=g3f1GsEkz3M>] propose des vidéos des expériences réalisées.

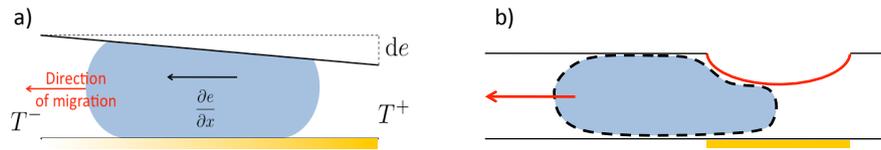


FIGURE 5.2: Principe de l'effet thermomécanique à l'échelle **a** : globale ; **b** : locale

5.2 Résultats

Nous avons essentiellement établi une preuve de concept prouvant que l'activation thermomécanique permet de reproduire l'ensemble des opérations élémentaires, et est par conséquent une technologie polyvalente.

Nous avons montré qu'un rail de résistances placé dans un microcanal permet d'obtenir : *i)* une fonction propulsion de gouttes lorsqu'il n'y a pas de flux de la phase externe par l'activation de résistances successives, figure 5.3.a ; *ii)* une fonction vanne à emplacement localisée lorsqu'il y a un flux de la phase externe, la déformation locale de la paroi génère une pression capillaire qui bloque la goutte. Nous avons pu établir un modèle simple permettant de prédire la puissance électrique d'activation critique en fonction du débit de phase continue permettant de garantir le fonctionnement de la vanne. Attention cependant, dans l'article il faut remplacer dans l'équation (5) le terme $h\chi$ par h/χ .

L'intégration de résistances locales permet également de générer une fonction de tri, figure 5.3.c. Sans actionnement, les gouttes empruntent naturellement la branche de moindre résistance hydrodynamique. En revanche, si une résistance est activée en regard d'une branche, la goutte est déviée vers celle-ci. Cette fonction de déviation peut également être utilisée pour

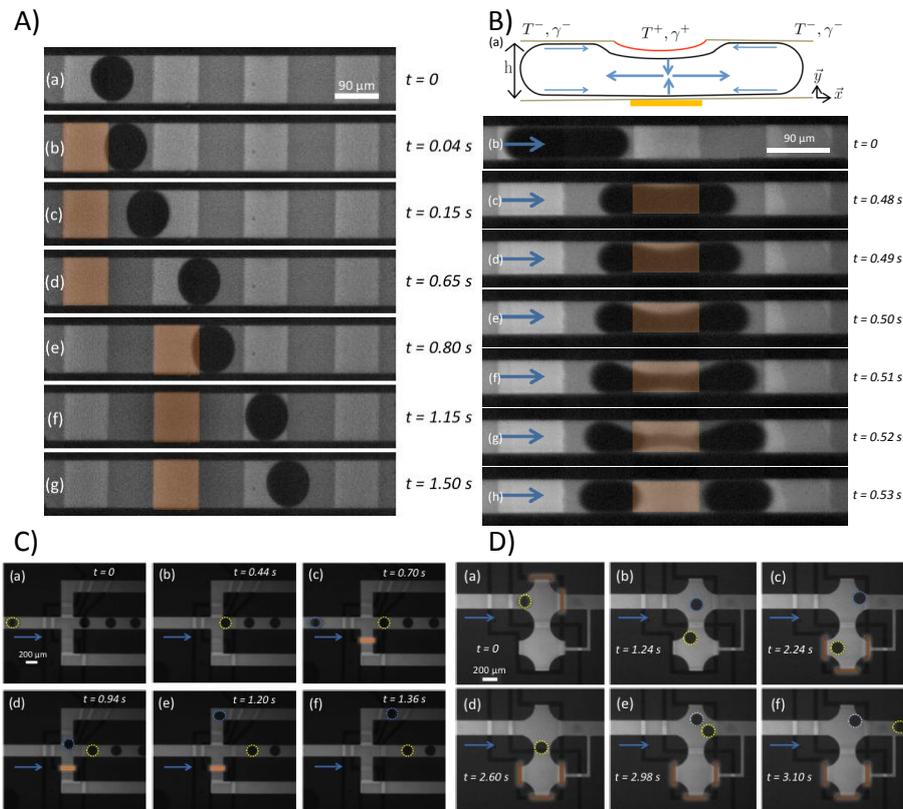


FIGURE 5.3: Preuve de concept de quelques fonctionnalités : **A** : Propulsion ; **B** : Brisure ; **C** : Tri et ; **D** : Stockage/réarrangement de séquence. La présence d'une flèche bleue indique un flux de phase continue.

stocker des gouttes dans une cavité annexe. De plus, en plaçant des résistances dans la cavité annexe, il est possible de relarguer les gouttes, figure 5.3.d. Cette géométrie permet donc : de stocker des gouttes, de les libérer, et par conséquent de modifier la séquence de gouttes.

Le chauffage local permet également de briser des gouttes, figure 5.3.b. Ce qui est remarquable dans cette situation est que la déformation thermomécanique ne peut expliquer à elle seule la brisure de la goutte. En effet, il a été montré que dans une géométrie confinée, une goutte se brise si la déformation (pincement) est au minimum de la moitié du plus petit rayon de courbure [106], ici la moitié de la hauteur de la cavité. Or nous savons que la déformation thermomécanique est de l'ordre de quelques microns et la cavité fait $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous supposons qu'un autre mécanisme entre en jeu que nous nommons pincement hydrodynamique induit thermiquement (figure 5.4). En effet, dans notre configuration, goutte d'huile minérale dans l'eau, la tension de surface augmente avec la température. Ceci génère un écoulement Marangoni surfacique des régions les plus froides vers les plus chaudes sur toute la surface de la goutte (figure 5.4, flèches orange). Par conservation de la masse, un écoulement en volume de la goutte se fait de la surface vers son centre (flèches bleu verticales), ce qui génère un

écoulement élongationnel de part et d'autre de la goutte (flèches bleu horizontales), favorable à sa brisure. Nous pensons que ce mécanisme de génération d'un écoulement élongationnel au sein d'une goutte micrométrique est tout à fait original et nécessitera des études ultérieures.

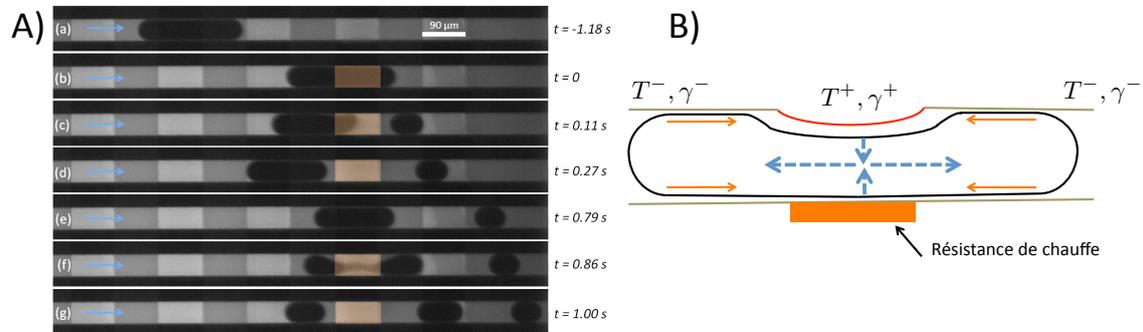


FIGURE 5.4: **A** : Brisure d'une goutte en trois gouttes filles par activation successive d'une résistance de chauffe; **B** : Schéma qualitatif du mécanisme de pincement hydrodynamique induit thermiquement. Les flèches en orange indiquent le flux surfacique de Marangoni, les flèches en bleu l'écoulement en volume au sein de la goutte.

Synthèse - Chapitre 5

- Utilisation de l'effet thermomécanique.
- Système polyvalent d'opérations sur des gouttes :
 1. Transport
 2. Tri
 3. Vanne
 4. Production
 5. Brisure
- Faible consommation électrique : $U < 5V$.
- Fonctionne aussi bien avec des gouttes d'huile dans l'eau ou d'eau dans l'huile.
- Pincement hydrodynamique induit thermiquement responsable de la brisure.

A versatile technology for droplet-based microfluidics: thermomechanical actuation[†]

Vincent Miralles,^{a‡} Axel Huerre,^{a‡} Hannah Williams,^a Bastien Fournié,^a and Marie-Caroline Jullien*^a

Received Xth XXXXXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXXXXX 20XX

First published on the web Xth XXXXXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

We report on a versatile technique for microfluidic droplet manipulation that proves effective at every step: from droplet generation to propulsion to sorting, rearrangement or break-up. Non-wetting droplets are thermomechanically actuated in a microfluidic chip using local heating resistors. A controlled temperature variation induces the local dilation of the PDMS wall above the resistor, which drives the droplet away from the hot (*i.e.* constricted) region¹. Adapted placing and actuation of such resistors thus allow us to push forward, stop, store and release, or even break up droplets, at the price of a low electric power consumption (< 150 mW). We believe this technically accessible method to provide a useful tool for droplet microfluidics.

1 Introduction

The rise of droplet-based microfluidics as a fruitful field for both technological and fundamental applications is evidenced by the number of recent reviews on the topic^{2–5}. Indeed, droplets are easily manipulated cargoes of controlled volume, that can be sorted, broken, mixed, or fused. Most of the literature focuses on actuating droplets separated from the wall by a lubrication film, for which a large variety of techniques has been reported, *e.g.* hydrodynamical droplet sorting⁶, droplet guiding via dielectrophoresis^{7–9}, pneumatic valves^{10,11}, or thermocapillarity^{12,13}, electrically-induced coalescence^{14,15} or capillary traps¹⁶. A second approach is to actuate the triple contact line when the droplets are wetting the substrate, via electrowetting on dielectrics (EWOD)^{17,18}, ultrasonic surface acoustic waves^{19,20} or thermocapillarity^{21,22}. This non-exhaustive list is witness to the wide array of solutions successful in controlling different aspects of droplet manipulation *in situ*. However, most of the reported methods are limited to only one or two functionalities. To the best of our knowledge, EWOD is, so far, the only technique that achieves a wide range of droplet operations, but is restricted to the case of wetting droplets (*i.e.* the droplet content is in contact with the substrate). In this work, we introduce a technique that allows for the comprehensive manipulation of droplets separated from the substrate by a lubrication film, from propulsion to sorting or break-up.

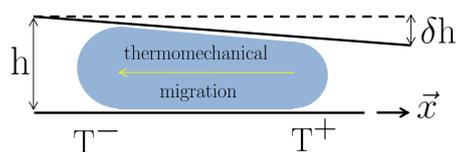


Fig. 1 Thermally-induced bending of a PDMS cell inducing the thermomechanical migration of a bubble or droplet¹.

Our approach is based on the so called thermomechanical actuation, which takes advantage of the slight ($\sim 1\%$) dilation Polydimethylsiloxane (PDMS) experiences under a temperature variation¹. A temperature gradient induces a variation in the thickness of a microfluidic PDMS cell, so that a droplet or bubble is driven away from the constriction, *i.e.* towards the low temperatures, see Fig.1(a) - and this whatever the sign of the Marangoni stress as the thermomechanical actuation overcomes thermocapillarity. Previous work made use of a temperature gradient much larger than the typical droplet size, and a low voltage (typically 3-5V) applied to a chromium heating resistor integrated to the microfluidic cell was enough to drive bubbles towards the thicker part of the cell at a predictable speed depending on the temperature gradient, surface tension, outer phase viscosity and geometrical parameters¹. We now propose a refinement of this technique relying on localized (*i.e.* smaller than the droplet size) heating resistors. We present a series of proof-of-concept experiments designed to demonstrate the versatility of this method, which gives access to a whole collection of functionalities, such as droplet production, breakup, migration, sorting, storage and release, and droplet sequence rearrangement, with or without a continuous flow (see examples in Supp. Mat).

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available.

^a MMN, UMR CNRS Gulliver 7083, PSL research University, ESPCI Paris-Tech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. Tel: +33 1 40 79 41 61; E-mail: marie-caroline.jullien@espci.fr

[‡] These authors contributed equally to this work.

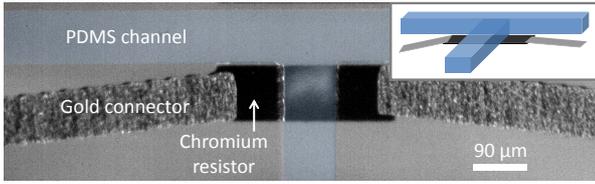


Fig. 2 PDMS channel (highlighted in blue for clarity) sealed above a heating resistor. Inset: 3D schematic.

2 Experimental setup and Characterisation of the thermomechanical effect

2.1 Experimental setup

The microfluidic chip is composed of a cell built in a single block of PDMS (RTV 615 at 70 °C for 2 hours, weight ratio 1/10 of crosslinker/polymer), using soft-lithography techniques standard in microfluidics²³. The cell thickness ranges from 20 to 25 μm . The substrate is a 700 μm -thick glass wafer over which are deposited two metal layers (thicknesses of 150 nm for the gold connectors and 15 nm for the chromium heating wires), which are etched at the desired pattern through S1818 photoresist. The resistor configuration is shown in Fig.2. The width of the wires has been optimized to achieve the necessary PDMS dilation using the low voltage provided by a standard battery. More precisely, using a 4.5 V battery and a 100 mW power supply requires a resistance of 200 Ω , *i.e.* a resistor width of 90 μm . The resistors are electrically insulated by a 27 μm thick spin coated PDMS layer. The wafer is placed on a 2 cm-thick aluminum block serving as heat sink²⁴, to guarantee a stationary heat balance despite the continuous application of heating power.

In the case of oil in water (o/w), the droplets are mineral oil (Sigma-Aldrich M5904) in deionized water with fluorescein (0.44 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and surfactant (Sodium Dodecyl Sulfate: SDS, Sigma-Aldrich L4509) at 2 CMC (critical micelle concentration). The surface tension of the water-oil interface is $\gamma = 13.2 \pm 0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ at 25 °C, measured using the pendant drop technique. The microfluidic cell is exposed to oxygen plasma for 45s to make it hydrophilic, and ensure the presence of a wetting film between the droplet and the walls.

In the case of water in oil (w/o), the droplets are deionized water with fluorescein (0.44 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in fluorinated oil (FC-72) with surfactant (PEG di-krytox at 2.0 wt%). The surface tension of the oil-water interface is $\gamma = 4.9 \pm 0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ at 25 °C, measured using the pendant drop technique. The microfluidic cell is exposed to oxygen plasma for 45s to seal the PDMS system to the substrate, and then put in the oven at 90°C to make it hydrophobic. This will also ensure the presence of a wetting film between the droplet and the walls in these conditions. The reason why we use fluorinated oil in-

stead of mineral oil for the outer phase is because mineral oil induces PDMS swelling²⁵, and thus inhibits the PDMS dilation due to the thermal actuation.

All the proofs of concept presented in the following will be performed with droplets of oil in water for the sake of simplicity and coherence, but all of them can be carried out with droplets of water in oil as well (efficiency proved for the thermomechanical valve and breakup - sections 4.1 and 5.1 - see Fig.8 and Supp. Mat.).

2.2 PDMS dilation characterisation

Thermomechanical actuation has previously proven successful in situations where the cell deformation is several (at least 5) times larger than the bubble/droplet size¹. In this work, we use heating resistors to perform a local actuation, at the scale of the droplet. We used a mechanical profilometer (Dektak 6M) to characterize the PDMS dilation. More precisely, we scanned a 1 mm thick PDMS surface heated by a 30 μm -wide resistor with a resistance of 330 Ω , under two different configurations, as the dilation strongly depends on the system geometry. In the first configuration, a PDMS film is simply deposited over the heating resistors, *i.e.* there are no channel walls and the PDMS is free to deform. Conversely, the second configuration attempts to reproduce the experimental conditions as accurately as possible, under the constraint that a mechanical profilometer cannot scan a closed channel. The glass substrate is approximated by two glass slides placed on the sides of the channel, in order to stiffen the channel walls while leaving the channel itself accessible to the profilometer tip, see Fig.3-a,b. In both cases, the maximal deformation d_{max} increases linearly with the heating power P , Fig.3-f. As anticipated, the deformation is lower when the walls are stiffened: $d_{\text{max}}/P = 200 \mu\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ in the first configuration while $d_{\text{max}}/P = 67 \mu\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ with stiffened walls. We thus expect the maximum deflexion in our experiments to be proportional to the power applied to the resistor, with an upper bound given by the second calibration (see section 4.1 for results obtained with a thermomechanical valve that refines this prediction).

3 Propelling droplets without an external flow

As mentioned above, the thermomechanical propulsion of bubbles without an external flow has previously been achieved by imposing a temperature gradient over a scale larger than the bubble size¹. We show here that local deformations of a PDMS channel can also induce droplet motion. Though the droplet velocity can be predicted in situations where the cell deformation is larger than the droplet size, such a model no longer holds for our localized actuation. Predicting the droplet velocity is not straightforward, and out of the scope of this paper. Rather, this section presents experimental proofs of

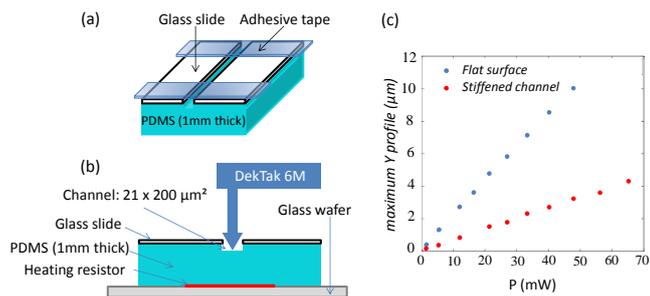


Fig. 3 Characterisation of the PDMS dilation. (a): Sketch of the stiffened PDMS used in profilometer scans. The two glass slides approximate the glass substrate in the experiments, while leaving the channel open for probing. (b): Sketch of mechanical profilometer scanning (*Dektak 6M*) used for the characterisation of the PDMS dilation. (c): Maximum deformation as a function of the electric power in two geometries; (red): PDMS channel stiffened by glass slides, see (a), and (blue): flat PDMS surface.

concept in which droplets are thermomechanically driven both along a straight channel and through a 2D microfluidic cell.

The most basic manipulation, *i.e.* propulsion along a straight channel, is achieved using a series of heating resistors actuated sequentially. Fig.4 presents successive snapshots of such a step by step propulsion (for clarity, the resistors are highlighted in orange when switched on). In this experiment the droplet velocity is $U_d = 270 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, which is the typical velocity that can be achieved. The droplet velocity and propulsion extension are both a function of the heating power and the channel-width-to-droplet-size ratio. On a side note, thermomechanical droplet propulsion is optimal in channels that are at the same time lower and wider than the droplet radius. Indeed, when a droplet is constrained by the four surrounding walls of a microfluidic channel, an additional pressure drop opposes droplet motion, due to dissipation in the dynamical menisci⁵. Consequently, optimizing propulsion requires to use channels of width larger than the droplet radius, but of lower height to retain sensitivity to the channel deformation.

In a similar fashion, 2D motion through a microfluidic chamber can be achieved by patterning the heating resistors accordingly. Fig.5 presents a basic example in which a droplet turns around a PDMS pillar in a 2D chamber, without flow of the continuous phase. Such elementary displacements were used as building blocks for a more complex configuration in which a droplet is successfully propelled through a 2D matrix, see the movie in the Supp. Mat.

Importantly, in both cases the droplet actuation is fully integrated, *i.e.* there is no flow in the continuous phase and the microfluidic cell can be sealed, disconnected from any syringe pump or pressure controller. The following sections demonstrate other functionalities in presence of an outer phase flow, for the sake of experimental simplicity. However, they could

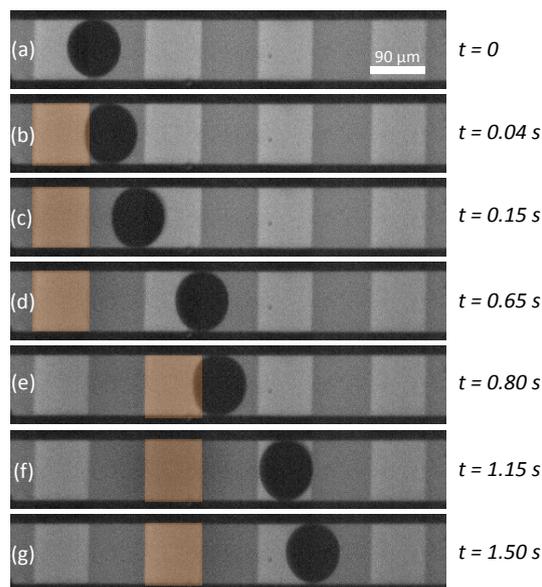


Fig. 4 Successive snapshots showing the thermomechanical propulsion of a droplet along a straight channel. Heating resistors are activated sequentially (activated resistors are highlighted in orange) to drive the droplet without outer flow. (a) Droplet at rest at $t=0$. (b)(c)(d) The highlighted resistor is switched on and induces droplet motion towards the second resistor. (e)(f)(g) The second resistor is switched on to propel the droplet further. In this experiment, the droplet velocity is $U_d = 270 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

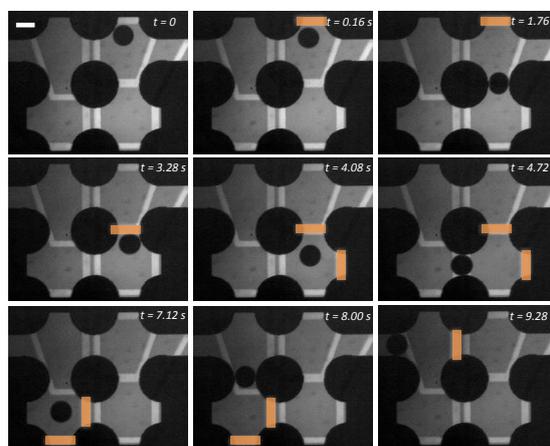


Fig. 5 Image sequence showing the 2D motion of a droplet induced by the activation of heating resistors. Scale bar is valid for the nine snapshots and represents $200 \mu\text{m}$.

be implemented within a fully thermomechanical actuation that would include basic propulsion and no outer flow.

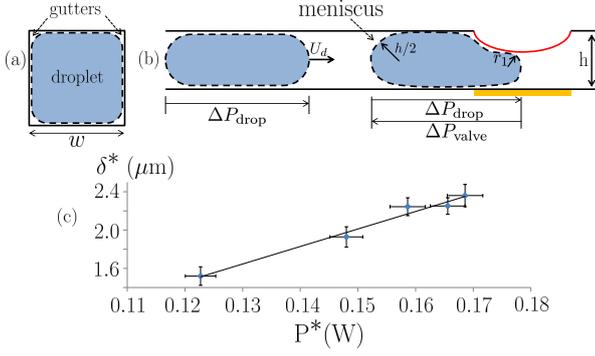


Fig. 6 Principle and calibration of the thermomechanical valve. (a): Channel cross-section showing the gutters. (b): Side view of the channel and thermomechanical valve, introducing the parameters and physical quantities of the model (h , r_1 , U_d , ΔP_{drop} , ΔP_{valve}). (c): Extrapolated PDMS deflexion δ^* as a function of the electric power P^* .

4 Directing droplets: stopping, sorting, rearranging

4.1 A thermomechanical valve

Under a continuous flow rate, the local dilation of PDMS can be used as a droplet valve, while allowing the continuous phase to flow through the gutters around the droplet, Fig.6-a and 7. For a given flow rate and applied power, the working range of the valve can be predicted by quantifying the pressures involved. The change in channel height imposes a difference in the radius of curvature between the front and rear of the droplet, see schematics in Fig.6-b. The pressure difference in the outer phase between the front and rear menisci is governed by the Laplace pressure, $\Delta P_{\text{valve}} = \gamma(1/r_1 - 2/h)$, where h is the channel height without deformation, and $2r_1$ is the channel height at the constriction. To successfully stop a droplet traveling at a velocity U_d , this pressure difference has to overcome the hydrodynamical pressure drop:

$$\Delta P_{\text{valve}} \geq \Delta P_{\text{drop}}, \quad (1)$$

where ΔP_{drop} can be written⁴ as $b \frac{\mu_d}{wh} L_d U_d + c_\lambda \frac{\gamma}{h} Ca^{2/3}$. In this expression, $b = 12/(1 - 0.63h/w)$, L_d is the droplet length, w is the channel width, $Ca = \mu_l U_d / \gamma$ is the capillary number, $\lambda = \mu_d / \mu_l$ is the viscosity ratio between the inner and outer phases, and c_λ is a dimensionless parameter^{4,26}. This leads to:

$$\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{2}{h} \right) \geq \frac{12\mu_d L_d U_d}{(1 - 0.63\frac{h}{w})wh} + c_\lambda \frac{\gamma}{h} Ca^{2/3} \quad (2)$$

$$\Leftrightarrow r_1 \leq \frac{h/2}{1 + f_\lambda(Ca, L_d)} \quad (3)$$

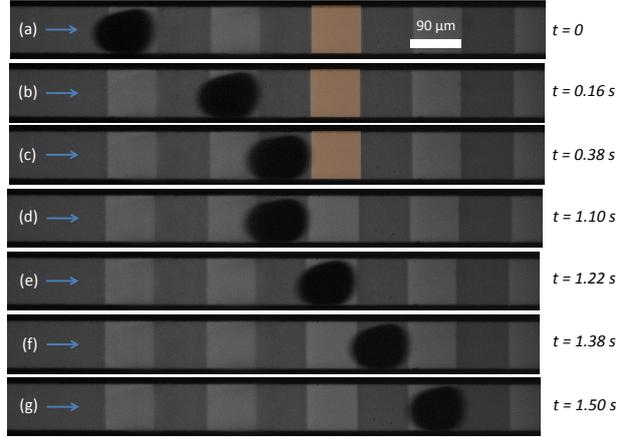


Fig. 7 Successive snapshots showing a droplet stopped by a thermomechanical valve. The heating resistor is highlighted in orange when switched on. (a-b): the droplet approaches the valve. (c): the droplet is stopped by the valve while the outer phase flows past the droplet. (d): first picture after switching off the heating resistor. (e-f-g): release of the droplet in the channel. The imposed flowrate is $Q_w = 25.2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, in the direction indicated by the blue arrow.

where $f_\lambda(Ca, L_d) = \frac{6CaL_d\lambda}{(1 - 0.63\frac{h}{w})w} + \frac{c_\lambda}{2} Ca^{2/3}$. This defines a critical radius of curvature at the front of the droplet for the valve to be efficient, $r_1^* = \frac{h/2}{1 + f_\lambda(Ca, L_d)}$. In the region where $r_1 = r_1^*$, the PDMS deformation satisfies $\delta^* = h - 2r_1^*$, which yields an expression for the threshold deflexion δ^* :

$$\frac{\delta^*}{h} = \frac{f_\lambda(Ca, L_d)}{1 + f_\lambda(Ca, L_d)} \quad (4)$$

In turn, the corresponding critical power P^* follows $P^* = \delta^* / \chi$, where χ is the deflexion per unit power, so that the working range of the valve is given by:

$$P \geq h\chi \frac{f_\lambda(Ca, L_d)}{1 + f_\lambda(Ca, L_d)}. \quad (5)$$

In our experiments, $\chi = 13.8 \mu\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$ was determined by measuring P^* for different flow rates and droplet lengths and calculating δ^* from Eq.4. This calibration, shown in Fig.6-c, brings a refinement to our results from section 2.2; the PDMS deflexion being expectedly smaller in the complete chip.

The valve is also proved efficient for water-in-oil droplets for the same electric power range, see Fig.8 and Supp. Mat.

4.2 Sorting

By placing the heating resistors in an appropriate manner, droplets can also be sorted at a microfluidic junction, as shown

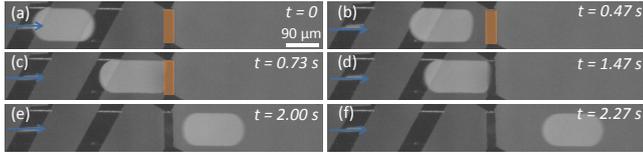


Fig. 8 Successive snapshots showing a water-in-oil droplet stopped by a thermomechanical valve. The heating resistor is highlighted in orange when switched on. (a-b): the droplet approaches the valve. (c): the droplet is stopped by the valve while the outer phase flows past the droplet. (d): first picture after switching off the heating resistor. (e-f): release of the droplet in the channel. The imposed flowrate is $Q_{oil} = 5.25 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, in the direction indicated by the blue arrow.

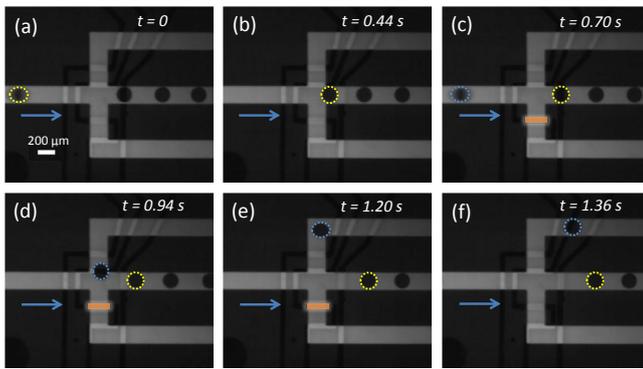


Fig. 9 Successive snapshots showing droplet sorting at a pitchfork junction. (a-b): the heating resistor is switched off and the droplet circled in yellow follows the path of lowest hydraulic resistance. (c-d-e-f): the resistor is switched on (highlighted in orange) so that the droplet circled in blue is directed towards the top channel. The imposed flowrate is $Q_w = 15.2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, in the direction indicated by the blue arrow.

in Fig.9. Indeed, a local thermomechanical actuation can be strong enough to force a droplet into the channel of interest, which may not be that of lowest hydrodynamic resistance at rest. Fig.9 shows successive snapshots at a pitchfork-like junction, where droplets naturally flow in the straight direction: in this experiment a droplet is deviated towards the upper outlet by actuating a resistor at the bottom of the junction. This minimal pitchfork geometry could be generalized to a larger number of multiplexed channels, as switching on a resistor at the entrance of any channel or branch would prevent droplet entrance.

4.3 Storage, release and sequence modification

Droplet storage and release, and thus droplet sequence rearrangement, can now be achieved by combining the previous basic droplet operations. A cavity is placed by the side of the

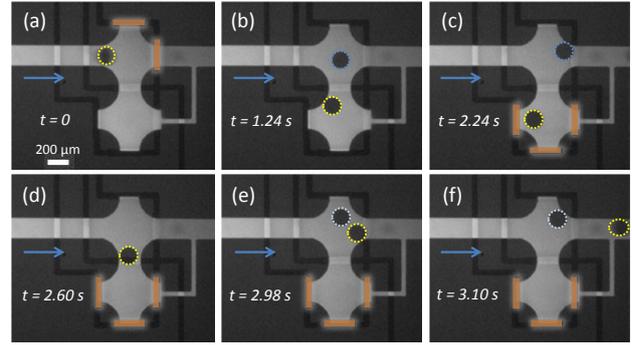


Fig. 10 Successive snapshots showing the storage and release of a droplet. (a-b): The droplet circled in yellow is directed into the storage cavity by switching on two heating resistors (highlighted in orange). (c-d-e-f): the droplet remains there until released by switching on a second set of resistors placed below the cavity. The imposed flowrate is $Q_w = 10.5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

main channel, with a bypass to let the continuous phase flow while the droplet is kept in the cavity, see Fig.10. The droplet is directed into the storage cavity using two resistors: a first resistor, perpendicular to the main channel, acts like a valve, while a second resistor placed in front of the storage cavity propels the droplet into it, Fig.10-a. Switching off the two resistors neither modifies the trajectory of the following droplets nor the flow in the main channel, Fig.10-b-c. To release the droplet, additional resistors along the cavity walls are used to propel the droplet back into the main channel, Fig.10-d-e-f.

5 Breaking up droplets: thermally-induced hydrodynamic pinching

5.1 Droplet breakup

Droplet breakup can be achieved by switching on a single resistor to pinch the droplet travelling above it, see Fig.11. The success of this operation can be surprising as it is well known that a droplet breaks as soon as the thickness at the neck becomes as small as half the diameter at the tip, $h/2^{27-29}$; while in our experimental conditions, the slight cell deformation is not sufficient to mechanically break the droplets (PDMS typically dilates over $2 \mu\text{m}$, whereas droplets would require a $12.5 \mu\text{m}$ constriction to break in our $25 \mu\text{m}$ high cell). Interestingly, thermocapillary flows play a significant role in this operation. Indeed, it is clear from Fig.11-(c-h) that there is a continuous phase flux towards the middle of the heating resistor, thus deforming the droplet by creating a neck. This accumulation of continuous phase thins the neck of the droplet down to the critical value for the droplet to break. This continuous phase flux stems from the local temperature gradient at the interface that generates a Marangoni stress, which in turn induces

a surface flow from tip to neck if $\partial_T \gamma > 0$ (as is the case here, $\partial_T \gamma = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$ measured by the pendant drop technique). Furthermore, to ensure mass conservation, this converging surface flow towards the neck leads to an elongational flow from the neck towards the droplet extremities in the bulk of the droplet, see schematics in Fig.11-a. Such an elongational flow drives the droplet extremities away from the heating zone, favoring the droplet to break up. The physical mechanism at play is thus rather a thermally-induced hydrodynamic pinching (Fig.11). Furthermore, it is admittedly fastidious to position a droplet at the saddle point of an elongational flow, while in the present mechanism this saddle point is within the droplet. As the physical mechanism is not purely thermomechanical, experiments using water-in-oil droplets were successfully performed to validate this functionality, see Supp. Mat.

On a side note, this experiment also provides us with an estimation for the transient time T over which the imposed temperature is established in the system, which corresponds to the heat diffusion time through the different materials (PDMS thin layer, water in the channel, PDMS above the channel). In the experiment showed in Fig.11, the resistor is switched on at $t = 0.48 \text{ s}$ and the actuation is functional at $t = 0.53 \text{ s}$, which gives an upper estimate of $T \sim 50 \text{ ms}$.

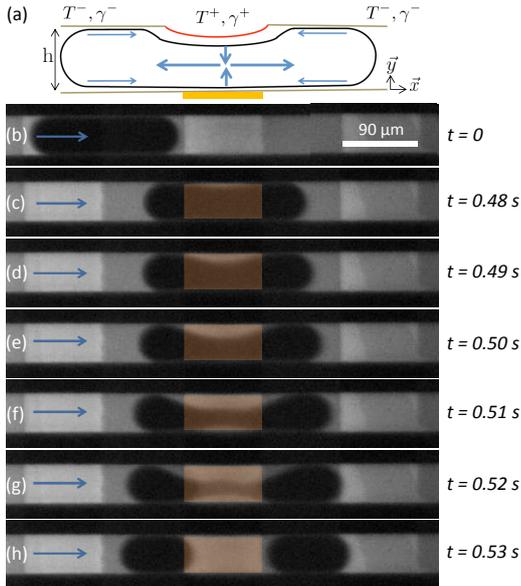


Fig. 11 (a) Sketch of the thermally-induced hydrodynamic pinching (side view). (b) Droplet coming above the central heating resistor (top view). (c-h): Image sequence showing a top view of the droplet breakup due to the thermally-induced hydrodynamic pinching. The operation can be performed several times on the same droplet if it is long enough. The outer phase flowrate is set equal to $Q_w = 5.7 \mu\text{L.min}^{-1}$, indicated by the blue arrow.

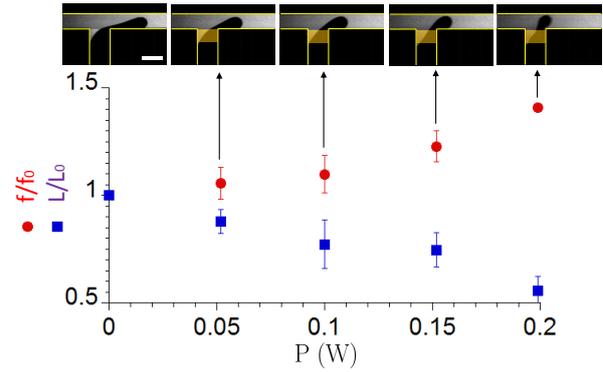


Fig. 12 Thermally-tuned droplet production. The red and blue curves correspond respectively to the normalized production frequency (f/f_0) and normalized length (L/L_0) of the droplets generated at the T-junction, as a function of the electric power applied to the heating resistor. L_0 and f_0 refer respectively to the length and frequency of a droplet generated when the heating resistor is switched off. For each value of the applied power, the corresponding snapshot is the last picture taken before the droplet breaks up. The scale bar is valid for the five snapshots and represents $90 \mu\text{m}$. For each experiment, $Q_w = 15.7 \mu\text{L.min}^{-1}$ and $Q_{oil} = 0.99 \mu\text{L.min}^{-1}$.

5.2 Droplet production

Though the above sections have focused on actuating droplets that had been previously generated by conventional methods (e.g. flow-focusing), droplet production can also be ensured thermomechanically. To tune the size or the frequency of the droplets, most state-of-the-art strategies rely on modifying the flow rates of both phases or the geometry of the channels, which can be inconvenient for versatility purposes³. Conversely, our technique allows us to tune both the size and the frequency of generated droplets without changing the channels or flowrates. Droplet delivery at a T-junction is controlled via a resistor placed at the entrance of the junction, see Fig.12. Increasing the applied power without changing the flow rates leads to an increase in the production frequency and a decrease in the droplet size. The evolution of droplet frequency and size (normalized by their value f_0 and L_0 without thermomechanical actuation, at $P = 0 \text{ W}$) with the applied power is presented in Fig.12 for given flowrates; we find that these parameters can be respectively increased or decreased by 50% with a very small power input. Note that in this case, droplet production takes place in the dripping regime, for which no formal model exists to rationalize the droplet size and generation frequency^{30,31}; we may expect the mechanisms at play to be a non trivial combination of the droplet production in the dripping regime enhanced by a thermally-induced hydrodynamic pinching, as described in section 5.1.

6 Conclusion

By integrating heating resistors to a microfluidic chip, we are able to generate droplets, propel them with or without an outer-phase flow, and direct them towards specific locations or in specific arrangements. A full collection of functionalities have been achieved based on two mechanisms: thermomechanical effect and thermally-induced hydrodynamic pinching, for both water-in-oil and oil-in-water droplets. We believe our technique thus constitutes a very useful and versatile tool, all the more so since it is very technically accessible: the chip is easy to fabricate as it needs a single layer of conductive metal, and the actuation is low power consuming. We hope the thermomechanical actuation opens a new route towards fully portable and integrated assays. In this sense, our versatile technology constitutes a building block for low-cost and built-in *lab on chips*.

Acknowledgments

This work has been patented under the reference PCT/EP2014/079337, and supported by CNRS, Direction Générale des Armées (DGA), IPGG Equipex ANR-10-EQPX-34, ESPCI ParisTech, Dim-NanoK région Ile de France, and ANR under the grant 13-BS09-0011-01. We acknowledge valuable discussions with Marine Bezagu and Marie Leman.

References

- 1 B. Selva, I. Cantat and M.-C. Jullien, *Phys. Fluids*, 2011, **23**, 052002.
- 2 A. A. Darhuber and S. M. Troian, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2005, **37**, 425–455.
- 3 R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl and S. Herminghaus, *Rep. Prog. Phys.*, 2012, **75**, 016601.
- 4 C. N. Baroud, F. Gallaire and R. Dangla, *Lab Chip*, 2010, **10**, 2032.
- 5 A. Huerre, V. Miralles and M.-C. Jullien, *Soft Matter*, 2014, **10**, 6888–6902.
- 6 L. Mazutis and A. D. Griffiths, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 204103.
- 7 K. Ahn, C. Kerbage, T. P. Hunt, R. Westervelt, D. R. Link and D. Weitz, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 024104–024104–3.
- 8 J.-C. Baret, O. J. Miller, V. Taly, M. Ryckelynck, A. El-Harrak, L. Frenz, C. Rick, M. L. Samuels, J. B. Hutchison, J. J. Agresti, D. R. Link, D. A. Weitz and A. D. Griffiths, *Lab Chip*, 2009, **9**, 1850–1858.
- 9 W. Wang, C. Yang, Y. Liu and C. M. Li, *Lab Chip*, 2010, **10**, 559–562.
- 10 J.-H. Choi, S.-K. Lee, J.-M. Lim, S.-M. Yang and G.-R. Yi, *Lab Chip*, 2010, **10**, 456–461.
- 11 N. R. Beer, K. A. Rose and I. M. Kennedy, *Lab Chip*, 2009, **9**, 841–844.
- 12 C. N. Baroud, M. Robert de Saint Vincent and J.-P. Delville, *Lab Chip*, 2007, **7**, 1029.
- 13 T. H. Ting, Y. F. Yap, N.-T. Nguyen, T. N. Wong, J. C. K. Chai and L. Yobas, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 234101.
- 14 M. Chabert, K. D. Dorfman and J.-L. Viovy, *Electrophoresis*, 2005, **26**, 3706–3715.
- 15 D. J. Im, J. Noh, D. Moon and I. S. Kang, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 5168–5174.
- 16 P. Abbyad, R. Dangla, A. Alexandrou and C. N. Baroud, *Lab Chip*, 2011, **11**, 813–821.
- 17 F. Mugele, *Soft Matter*, 2009, **5**, 3377.
- 18 S. K. Chung, K. Rhee and S. K. Cho, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 2010, **11**, 991–1006.
- 19 P. Brunet, M. Baudoin, O. B. Matar and F. Zoueshtiagh, *Phys. Rev. E*, 2010, **81**, 036315.
- 20 L. Y. Yeo and J. R. Friend, *Biomicrofluidics*, 2009, **3**, 012002.
- 21 A. A. Darhuber, J. P. Valentino, S. M. Troian and S. Wagner, *J. Microelectromech. Syst.*, 2003, **12**, 873–879.
- 22 A. A. Darhuber, J. P. Valentino and S. M. Troian, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1061.
- 23 Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, **28**, 153–184.
- 24 B. Selva, J. Marchalot and M.-C. Jullien, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, **19**, 065002.
- 25 R. Dangla, F. Gallaire and C. N. Baroud, *Lab on a Chip*, 2010, **10**, 2972–2978.
- 26 S. Hodges, O. Jensen and J. Rallison, *Journal of fluid mechanics*, 2004, **501**, 279–301.
- 27 A. M. Leshansky and L. M. Pismen, *Phys. Fluids*, 2009, **21**, 023303.
- 28 M.-C. Jullien, M.-J. T. M. Ching, C. Cohen, L. Ménétrier and P. Tabeling, *Phys. Fluids*, 2009, **21**, 072001.
- 29 A. M. Leshansky, S. Afkhami, M.-C. Jullien and P. Tabeling, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 264502.
- 30 M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse and H. Stone, *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, **595**, 141–161.
- 31 A. Gupta and R. Kumar, *Microfluidics and Nanofluidics*, 2010, **8**, 799–812.

CONCLUSION

En associant la microfluidique à une technique d'optique interférométrique, nous avons pu caractériser de manière quantitative les épaisseurs de film de lubrification ainsi que les effets subtils des interactions moléculaires aux échelles nanométriques. Plus largement, nous avons pu explorer et rendre compte des différents modèles envisageables dans le but de prédire la vitesse d'une goutte dans un canal microfluidique. En guise de conclusion, nous synthétisons ci-dessous les apports réalisés et les perspectives associées chapitre par chapitre.

Ce travail repose avant tout sur une avancée technologique. En effet, nous avons pu adapter la méthode de RICM aux systèmes microfluidiques. Ceci s'est fait essentiellement en deux étapes : la validation des modèles optiques utilisés en prenant comme référence de normalisation les intensités de réflexion à l'interface verre-eau et à l'interface eau-PDMS ; et la prise en compte pour des systèmes de moins de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur de la réflexion supplémentaire à l'interface eau-PDMS. La mesure sous différents angles et/ou différentes longueurs d'onde augmente la précision et permet de réaliser une mesure d'épaisseur absolue avec une précision de 2 nm environ. Ce nouveau système optique nous permet de mesurer précisément l'épaisseur de films nanométriques et les utilisations potentielles sont nombreuses : films sous des solides ou sous des nageurs auto-propulsés, étude du 'layering' de nano-particules, comportement du film dans des géométries plus complexes, etc...

Ce dispositif nous a permis par exemple de mettre au point deux outils de caractérisation de la pression de disjonction pour des cas solide-liquide-liquide. Le premier système, dit de 'Bike Wheel' consiste à approcher une interface d'une surface en contrôlant la pression appliquée sur le film piégé avec du matériel de microfluidique classique. Malgré la simplicité de ce système, la nécessité de le laisser brancher le temps du drainage du film le rend peu pratique pour une utilisation régulière. Le deuxième système consiste simplement à créer des gouttes dans des cavités de hauteurs différentes. En tirant partie du fort confinement qui impose la pression dans la goutte, la pression dans le film est contrôlée très précisément et la mesure d'épaisseur peut se faire précisément en utilisant l'amélioration apportée au dispositif RICM. Le système pouvant être débranché une fois les gouttes créées, cette technologie est très prometteuse pour l'étude des films solide-liquide-liquide. Les techniques de microfabrication pourraient même permettre des confinements plus élevés que ceux utilisés ici et ainsi atteindre des pressions encore plus élevées. Grâce à ces deux outils, nous avons pu caractéri-

ser l'isotherme de pression de disjonction dans le cas verre-eau/SDS (0.6cmc)-huile minérale. Cette configuration est d'intérêt pour les systèmes microfluidiques de transport de gouttes et montre la prédominance des effets électrostatiques dans ce cas.

Nous nous sommes ensuite penchés sur les aspects dynamiques de ces films de lubrification. Après avoir analysé et revu des modèles classiques prédisant l'évolution de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de la bulle, nous avons présenté un modèle prenant en compte la viscosité. Ce modèle prévoit un comportement similaire aux bulles tant que le rapport des viscosités n'excède pas $Ca^{-2/3}$. Un modèle plus raffiné prévoit lui un effet de la viscosité à partir du moment où le rapport des viscosités est plus grand que $Ca^{-1/3}$. La microfluidique nous permettant à la fois d'obtenir des gouttes de manière extrêmement reproductible et de gérer avec précision les écoulements à faible nombre capillaire, nous avons pu réaliser des expériences. Une fois de plus, l'adaptation de la RICM aux systèmes microfluidiques nous a permis tout en faisant varier la vitesse des gouttes de pouvoir mesurer les épaisseurs de film de lubrification. Le modèle de Hodges *et al.* [63] se révèle être le plus proche des résultats expérimentaux sans aucun paramètre d'ajustement. De manière intéressante, en dessous d'une certaine vitesse, l'épaisseur du film devient constante et indépendante de la vitesse. Ce comportement traduit la prédominance à très faibles épaisseurs de la pression de disjonction. Enfin, lorsque l'on concentre la solution en surfactant, l'isotherme de pression de disjonction présente des parties instables qui mènent à un phénomène de décomposition spinodale. L'étude du déplacement de ces motifs interfaciaux nous renseigne quant aux écoulements à l'interface et viennent renforcer la validité du modèle visqueux de Hodges.

Finalement, dans une dernière partie nous avons présenté un système appliqué de microfluidique digitale. Nous avons tiré partie d'un effet identifié au laboratoire MMN précédemment que nous nommons 'effet thermomécanique'. Le PDMS couramment utilisé a la possibilité de gonfler lorsqu'il est exposé à une augmentation de température. L'action de ces déformations sur les gouttes nous a permis de déplacer celles-ci, de les trier, de les arrêter dans un flux, de les briser. Ce système simple et basse consommation est très prometteur pour des applications en toxicologie ou plus généralement dans le domaine pharmaceutique.

Perspectives : Ce travail de thèse a permis de mettre au point un nouvel outil d'investigation des films de lubrification en microfluidique digitale. Il a permis de caractériser les isothermes de pression de disjonction lorsque les gouttes sont arrêtées et d'étudier la dynamique de ces films. Le système de caractérisation de pression de disjonction n'a été utilisé que pour un cas assez simple mais sa simplicité d'utilisation promet encore de nombreuses expériences d'intérêt pour des problématiques de microfluidique, de matière molle ou de mouillage. Enfin, la richesse de la dynamique des films pose évidemment de nombreuses questions. L'impact de la viscosité sur l'épaisseur des films semble compris mais comment se répercute-t-il à l'échelle de la goutte ? Dans le cas étudié ici, le modèle visqueux suggère un effet négligeable des surfactants mais dans le cas des bulles, cette expérience pourrait permettre de mieux

comprendre les effets Marangoni associés. En effet, la complexité des modèles de la littérature et le manque de données expérimentales justifient un travail expérimental dans cette direction. Finalement, on peut aussi se demander comment la dynamique complexe des épaisseurs de film va se répercuter sur la vitesse des gouttes. Une étude préliminaire a montré que le plateau de pression de disjonction identifié dans ce travail avait une signature claire dans les études de dynamique de gouttes. Le reste du travail consiste maintenant à comprendre l'effet subtil de la viscosité sur la topologie des écoulements à l'échelle de la goutte. Au vu des effets sur les épaisseurs de films, la viscosité va sûrement modifier les modèles classiques de manière non triviale.

ARTICLES ET BREVET

Ce travail de thèse a pu être valorisé par quatre publications. Deux de plus sont en cours d'écriture, l'une sur le principe de la mesure en microfluidique (fin du Chapitre 2) et l'autre sur le travail de caractérisation de la pression de disjonction du Chapitre 3.

- Axel Huerre, Olivier Theodoly, Isabelle Cantat, Alexander Leshansky, Marie-Pierre Valignat, and Marie-Caroline Jullien, *Droplets in microchannels : Dynamical properties of the lubrication film*, Physical Review Letters, *in press*.
- Axel Huerre, Vincent Miralles, Hannah Williams, Bastien Fournié, and Marie-Caroline Jullien, *A versatile technology for droplet-based microfluidics : thermomechanical actuation*, Lab on a Chip **15** (2015), 2133-2139.
- Axel Huerre, Vincent Miralles, and Marie-Caroline Jullien, *Bubbles and foams in microfluidics*, Soft Matter **10** (2014), 6888-6902.
- Axel Huerre, Vincent Miralles, Florent Malloggi, and Marie-Caroline Jullien, *A review of heating and temperature control in microfluidic systems : techniques and applications*, Diagnostics **3** (2013), 33-67.

Le travail sur le joystick microfluidique exposé au Chapitre 5 a aussi permis le dépôt d'un brevet :

- Brevet n° **27166FR**, déposé en décembre 2013, extension PCT demandée.

DÉVELOPPEMENTS THÉORIQUES

A.1 Equation de Stokes

On rappelle ici l'équation de Stokes

$$\nabla \cdot \bar{\bar{P}} = \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}}$$

qui peut être écrite pour les deux phases et pour les composantes axiales x et verticales y .

$$\nabla \cdot \bar{\bar{P}} = \begin{pmatrix} \partial_x P_{xx} \\ \partial_y P_{yy} \end{pmatrix}$$

Avec l'hypothèse 3 ($\tau_{xy} \gg \tau_{xx}, \tau_{yy}$), on obtient :

$$\nabla \cdot \bar{\bar{\tau}} = \begin{pmatrix} \partial_y \tau_{xy} \\ \partial_x \tau_{xy} \end{pmatrix}$$

Fluide 1 :

$$\begin{cases} \frac{\partial P_{xx}^{(1)}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}^{(1)}}{\partial y} & \text{(a)} \\ \frac{\partial P_{yy}^{(1)}}{\partial y} = \frac{\partial \tau_{xy}^{(1)}}{\partial x} \sim 0 & \text{(b)} \end{cases}$$

Fluide 2 :

$$\begin{cases} \frac{\partial P_{xx}^{(2)}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}^{(2)}}{\partial y} & \text{(c)} \\ \frac{\partial P_{yy}^{(2)}}{\partial y} = \frac{\partial \tau_{xy}^{(2)}}{\partial x} \sim 0 & \text{(d)} \end{cases}$$

L'intégration de (a) sur y entre $h(x)$ et H mène pour le fluide 1 à ¹ :

$$\int_h^H \frac{\partial P_{xx}^{(1)}}{\partial x} dy = \int_h^H \frac{\partial \tau_{xy}^{(1)}}{\partial y} dy$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_h^H P_{xx}^{(1)} dy + h' P_{xx}^{(1)}(x, h) - \tau_{xy}^{(1)}(x, H) + \tau_{xy}^{(1)}(x, h) = 0 \quad \text{(a.1)}$$

De même pour (c) entre 0 et $h(x)$ qui conduit pour le fluide 2, c'est à dire pour le film de lubrification, à :

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_0^h P_{xx}^{(2)} dy - h' P_{xx}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(2)}(x, h) + \tau_{xy}^{(2)}(x, 0) = 0, \quad \text{(c.1)}$$

Finalement, l'intégration de (b) et (d) entre y et $h(x)$ donne

$$P_{yy}^{(1)}(x, y) = P_{yy}^{(1)}(x, h^+), \quad \text{(b.1)}$$

$$P_{yy}^{(2)}(x, y) = P_{yy}^{(2)}(x, h^-), \quad \text{(d.1)}$$

A.2 Relation à l'interface

La relation à l'interface peut s'écrire de manière générale :

$$\mathbf{n} \cdot [\bar{\bar{T}}_{(1)} - \bar{\bar{T}}_{(2)}] + 2\kappa\gamma\mathbf{n} + \nabla_S\gamma = 0$$

où κ est la courbure de l'interface, γ est la tension de surface et $\nabla_S\gamma$ est un gradient surfacique de tension de surface (Marangoni) qui sera considéré comme nul (tous les termes sont évalués en $y = h(x)$).

$$1. \int_{a(x)}^{b(x)} \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) dy = \frac{\partial}{\partial x} \int_{a(x)}^{b(x)} f(x, y) dy + a'(x)f(x, a(x)) - b'(x)f(x, b(x))$$

Le vecteur normal peut s'écrire de manière générale :

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} h'(x) \\ -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1 + h'(x)^2}}$$

Pour plus de lisibilité, la matrice $\overline{T}_{(1)} - \overline{T}_{(2)}$ sera notée \overline{D} . Le terme concerné par la relation à l'interface devient alors ² :

$$\mathbf{n} \cdot \overline{D} = \frac{1}{\sqrt{1 + h'(x)^2}} [(h'(x)D_{xx} - D_{xy})\mathbf{e}_x + (h'(x)D_{xy} - D_{yy})\mathbf{e}_y]$$

De là, la condition aux limites en x et en y s'écrit :

$$h'(x)[\tau_{xx}^{(1)} - \tau_{xx}^{(2)} + P_{xx}^{(2)} - P_{xx}^{(1)}] - \tau_{xy}^{(1)} + \tau_{xy}^{(2)} = -2h'(x)\kappa\gamma, \quad (\mathbf{e.1}) \text{ sur } x \text{ et,}$$

$$h'(x)[\tau_{xy}^{(1)} - \tau_{xy}^{(2)}] - \tau_{yy}^{(1)} + \tau_{yy}^{(2)} - P_{yy}^{(2)} + P_{yy}^{(1)} = 2\kappa\gamma, \quad (\mathbf{e.2}) \text{ sur } y.$$

En considérant les mêmes hypothèses que précédemment : $\tau_{xy} \gg \tau_{xx}, \tau_{yy}$

$$h'(x)[P_{xx}^{(2)} - P_{xx}^{(1)}] - \tau_{xy}^{(1)} + \tau_{xy}^{(2)} + 2h'(x)\kappa\gamma = 0, \quad (\mathbf{e.3})$$

$$h'(x)[\tau_{xy}^{(1)} - \tau_{xy}^{(2)}] - P_{yy}^{(2)} + P_{yy}^{(1)} - 2\kappa\gamma = 0 \quad (\mathbf{e.4})$$

La pression étant isotrope, $P_{yy} = P_{xx}$ dans les deux fluides et en substituant (e.4) dans (e.3) l'équation devient :

$$h'(x)[h'(x)[\tau_{xy}^{(1)} - \tau_{xy}^{(2)}] - 2\kappa\gamma] - \tau_{xy}^{(1)} + \tau_{xy}^{(2)} + 2h'(x)\kappa\gamma = 0$$

$$[h'(x)^2 - 1][\tau_{xy}^{(1)} - \tau_{xy}^{(2)}] = 0$$

$$\tau_{xy}^{(1)} = \tau_{xy}^{(2)}, \quad (\mathbf{e.5}) \text{ pour } y = h(x).$$

La substitution dans (e.4) mène à :

$$\boxed{P_{yy}^{(1)} - P_{yy}^{(2)} = 2\kappa\gamma} \quad (\mathbf{e.6})$$

qui est aussi connue sous le nom de loi de Laplace.

2. Produit entre un vecteur et une matrice :

$$\mathbf{a} \cdot \overline{A} = (a_x A_{xx} + a_y A_{yx})\mathbf{e}_x + (a_x A_{xy} + a_y A_{yy})\mathbf{e}_y$$

A.3 Équation maîtresse

L'équation (b.1) peut se réécrire :

$$\int_h^H P_{yy}^{(1)}(x, y) dy = \int_h^H P_{yy}^{(1)}(x, h) dy = P_{yy}^{(1)}(x, h)(H - h)$$

qui peut être dérivée par rapport à x . La soustraction de l'équation (a.1) donne :

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_h^H (P_{yy}^{(1)} - P_{xx}^{(1)}) dy - h'(x)P_{xx}^{(1)}(x, h) + \tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h) = \frac{\partial P_{yy}^{(1)}(x, h)}{\partial x} (H - h) - h'P_{yy}^{(1)}(x, h)$$

De plus, la pression étant isotrope ($P_{yy} = P_{xx}$), la simplification de l'expression précédente est possible :

$$\tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h) - \frac{\partial P_{yy}^{(1)}(x, h)}{\partial x} (H - h) = 0, \quad (\mathbf{f.1})$$

Le même calcul est réalisé en partant de l'équation (d.1) : intégration de 0 à $h(x)$, dérivation par rapport à x et soustraction de (c.1). Ceci mène à :

$$\tau_{xy}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(2)}(x, 0) - h \frac{\partial P_{yy}^{(2)}(x, h)}{\partial x} = 0, \quad (\mathbf{f.2})$$

La combinaison $h \cdot (\mathbf{f.1}) + (h - H) \cdot (\mathbf{f.2})$ permet d'écrire :

$$h(H - h) \frac{\partial}{\partial x} \left[P_{yy}^{(2)}(x, h) - P_{yy}^{(1)}(x, h) \right] + h \left[\tau_{xy}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h) \right] + h \left[\tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(2)}(x, 0) \right] + H \left[\tau_{xy}^{(2)}(x, 0) - \tau_{xy}^{(2)}(x, h) \right] = 0 \quad (\mathbf{A.1})$$

Finalement, en utilisant la loi de Laplace, la relation générale s'écrit :

$$\gamma h(H - h) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} \right) - h[\tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h)] + (H - h)[\tau_{xy}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(2)}(x, 0)] = 0 \quad (\mathbf{A.2})$$

A.4 Champs de vitesses

Les vitesses dans les fluides 1 (phase interne) et 2 (phase externe) sont notées respectivement u_1 et u_2 . En considérant l'approximation de lubrification, l'équation de Stokes admet comme solutions des vitesses aux profils paraboliques. La dépendance des vitesses en x se fait à travers $h(x)$, le système admet donc deux variables, $h(x)$ et y .

Les champs de vitesse peuvent s'écrire :

$$u_1(y) = C_1 \frac{(H - y)^2 - (H - h)^2}{2\mu_1} + u_2(h) \quad (\mathbf{A.3})$$

et

$$u_2(y) = -C_2 \frac{H^2 - (H - y)^2}{2\mu_2} - (C_1 - C_2) \frac{(H - h)y}{\mu_2} - U \quad (\text{A.4})$$

où

$$C_1 = \frac{6U\mu_1}{h} \left\{ \frac{3(h - h_\infty) - 2h + 3C_3}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} \right\} \quad (\text{A.5})$$

$$C_2 = \frac{6U\mu_2}{h^3} \left\{ \frac{2(H - h)^2(h_\infty - h) + 3mh(H - h)(2h_\infty - h)}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} - C_3 \frac{2(H - h)^2 + 6mh(H - h)}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} \right\} \quad (\text{A.6})$$

$$C_3 = \frac{m(3H - h_\infty)h_\infty^2}{2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]} \quad (\text{A.7})$$

et le rapport des viscosités m est défini par $m = \frac{\mu_1}{\mu_2}$

A.5 Établissement de l'équation différentielle

Grâce aux expressions des champs de vitesse u_1 (eq. A.3) et u_2 (eq. A.4) utilisées dans l'équation A.2, l'équation différentielle gouvernant l'évolution spatiale de l'épaisseur du film de lubrification $h(x)$ peut être établie. Les contraintes peuvent ainsi être évaluées :

$$\tau_{xy}^{(1)}(x, y) = \mu_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} = C_1(y - H) \quad (\text{A.8})$$

$$\tau_{xy}^{(2)}(x, y) = \mu_2 \frac{\partial u_2}{\partial y} = C_2(y - H) - (C_1 - C_2)(H - h) \quad (\text{A.9})$$

A partir de ces expressions, les différents termes de l'équation A.2 peuvent être évalués :

$$\tau_{xy}^{(1)}(x, H) = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\tau_{xy}^{(1)}(x, h) = C_1(h - H) \quad (\text{A.11})$$

$$\tau_{xy}^{(2)}(x, h) = C_1(h - H) \quad (\text{A.12})$$

$$\tau_{xy}^{(2)}(x, 0) = C_1(h - H) - hC_2 \quad (\text{A.13})$$

ce qui donne finalement :

$$\boxed{-h[\tau_{xy}^{(1)}(x, H) - \tau_{xy}^{(1)}(x, h)] + (H - h)[\tau_{xy}^{(2)}(x, h) - \tau_{xy}^{(2)}(x, 0)] = h(H - h)(C_2 - C_1)} \quad (\text{A.14})$$

La grandeur $C_2 - C_1$ peut-être déterminée :

$$\frac{6U\mu_2}{h^3} \left\{ \frac{2(H - h)^2(h_\infty - h) + 3mh(H - h)(2h_\infty - h)}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} - C_3 \frac{2(H - h)^2 + 6mh(H - h)}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} \right\} - \frac{6U\mu_1}{h} \left\{ \frac{3(h - h_\infty) - 2h + 3C_3}{4(H - h)^2 + 3m(H - h)h} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Pour plus de clarté, le dénominateur commun sera noté $D = 4(H - h)^2 + 3mh(H - h)$. L'expression précédente se réduit donc à :

$$C_2 - C_1 = \frac{6U\mu_2}{Dh^3}(A_1 + mA_2)$$

qui mène à :

$$A_1 = 2(H - h)^2(h_\infty - h) \quad (\text{A.16})$$

De plus, en considérant l'équation A.7, la variable C_3 peut s'écrire $C_3 = mC_4$; ce qui donne pour A_2 :

$$A_2 = 3h(H - h)(2h_\infty - h) - 2C_4(H - h)^2 - 6C_4mh(H - h) - 3h^2(h - h_\infty) + 2h^3 - 3mh^2C_4 \quad (\text{A.17})$$

où

$$C_4 = \frac{(3H - h_\infty)h_\infty^2}{2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]} \quad (\text{A.18})$$

Les termes de l'équation A.17 sont réduits au même dénominateur $D_2 = 2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]$:

$$D_2A_2 = \left[2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2] \right] \left[3h(H - h)(2h_\infty - h) - 3h^2(h - h_\infty) + 2h^3 \right] + (3H - h_\infty)h_\infty^2 \left[-2(H - h)^2 - 6mh(H - h) - 3mh^2 \right]$$

qui peut être factorisé en :

$$D_2 A_2 = -2(h - h_\infty) \left[3H^3 h - 3H^3 h_\infty - 2H^2 h^2 + H^2 h_\infty^2 - 2h^2 h_\infty^2 + 3mh^2 h_\infty^2 + 4Hhh_\infty^2 + 4Hh^2 h_\infty \right. \\ \left. - 5H^2 hh_\infty - 6mHh^2 h_\infty + 9mH^2 hh_\infty - 6mHhh_\infty^2 \right]$$

et finalement, après isolement des termes en h^2 , l'expression de A_2 est :

$$A_2 = -2(h - h_\infty) \left[\frac{3H^3 h - 3H^3 h_\infty + H^2 h_\infty^2 + 4Hhh_\infty^2 - 5H^2 hh_\infty + 9mH^2 hh_\infty - 6mHhh_\infty^2}{2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]} - h^2 \right] \quad (\text{A.19})$$

L'expression du terme non lié à la courbure (eq. A.14) est donnée par :

$$\frac{12U\mu_2(h_\infty - h)h(H - h)}{[4(H - h)^2 + 3mh(H - h)]h^3} \left\{ (H - h)^2 + \right. \\ \left. + m \left[\frac{3H^3 h - 3H^3 h_\infty + H^2 h_\infty^2 + 4Hhh_\infty^2 - 5H^2 hh_\infty + 9mH^2 hh_\infty - 6mHhh_\infty^2}{2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]} - h^2 \right] \right\} \quad (\text{A.20})$$

Finalement, l'équation différentielle gouvernant l'évolution spatiale de l'épaisseur du film de lubrification $h(x)$ est donnée par :

$$\boxed{\gamma h(H - h) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{h''}{(1 + h'^2)^{3/2}} \right) + \frac{12U\mu_2(h_\infty - h)h(H - h)}{[4(H - h)^2 + 3mh(H - h)]h^3} \left\{ (H - h)^2 + \right.} \\ \left. + m \left[\frac{3H^3 h - 3H^3 h_\infty + H^2 h_\infty^2 + 4Hhh_\infty^2 - 5H^2 hh_\infty + 9mH^2 hh_\infty - 6mHhh_\infty^2}{2(H - h_\infty)^2 + 3m[H^2 - (H - h_\infty)^2]} - h^2 \right] \right\} = 0} \quad (\text{A.21})$$

CHAMPS DE VITESSES POUR UNE BULLE

Pour les trois conditions aux limites type, on peut dériver le champ des vitesses dans le référentiel de la bulle.

B.1 CL stress-free

- Non glissement à la paroi :

$$u_2(h(x), 0) = -U \quad (\text{B.1})$$

avec $U > 0$ pour le ménisque avant.

- Conservation du débit dans la direction x :

$$\int_0^{h(x)} u_2(h(x), y) dy = \int_0^{h_\infty} u_2(h_\infty, y) dy \quad (\text{B.2})$$

- Contraintes nulles à l'interface :

$$\mu_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} \right)_h = 0 \quad (\text{B.3})$$

On obtient alors :

$$u_2(x, y) = -\frac{3U(h(x) - h_\infty)y^2}{2h(x)^3} + \frac{3U(h(x) - h_\infty)y}{h(x)^2} - U \quad (\text{B.4})$$

B.2 CL sliding

- Non glissement à la paroi :

$$u_2(h(x), 0) = -U \quad (\text{B.5})$$

avec $U > 0$ pour le ménisque avant.

- Conservation du débit dans la direction x :

$$\int_0^{h(x)} u_2(h(x), y) \, dy = \int_0^{h_\infty} u_2(h_\infty, y) \, dy \quad (\text{B.6})$$

- Vitesses nulle à l'interface :

$$u_2(h(x), h(x)) = 0 \quad (\text{B.7})$$

On obtient alors :

$$u_2(x, y) = -\frac{3U(h(x) - 2h_\infty)y^2}{h(x)^3} + \frac{2U(2h(x) - 3h_\infty)y}{h(x)^2} - U \quad (\text{B.8})$$

B.3 CL rolling

- Non glissement à la paroi :

$$u_2(h(x), 0) = -U \quad (\text{B.9})$$

avec $U > 0$ pour le ménisque avant.

- Conservation du débit dans la direction x :

$$\int_0^{h(x)} u_2(h(x), y) \, dy = \int_0^{h_\infty} u_2(h_\infty, y) \, dy \quad (\text{B.10})$$

- Vitesses de la paroi à l'interface :

$$u_2(h(x), h(x)) = -U \quad (\text{B.11})$$

On obtient alors :

$$u_2(x, y) = -\frac{6U(h(x) - h_\infty)y^2}{h(x)^3} + \frac{6U(h(x) - h_\infty)y}{h(x)^2} - U \quad (\text{B.12})$$

LINÉARISATION POUR UNE GOUTTE

Le fait que toutes les solutions se superposent sur une courbe maîtresse montre que le problème ne dépend en fait que d'un seul paramètre et non de deux (m et ϵ). Ceci ne semble pas évident au premier abord en considérant l'équation différentielle (4.10). Cependant, en considérant ϵ comme un petit paramètre, la linéarisation de l'équation mène au système simplifié suivant qui ne dépend plus que d'un seul paramètre $\chi = m\epsilon$:

$$t'''t^3 + (1-t)\left[1 + \epsilon m \frac{3}{4}(t-2)\right] = 0 \quad (\text{C.1})$$

Si on considère que $\epsilon = h_\infty/H \sim Ca^{2/3}$ alors, $\chi = mCa^{2/3}$ est le seul paramètre indépendant de l'équation comme trouvé après la résolution numérique complète. Cependant, l'étude du système simplifié ne permet pas de bien capturer la complexité du problème.

En effet, après linéarisation de l'équation (C.1) et en introduisant $\delta = t - 1$, on trouve l'équation au premier ordre en δ :

$$\delta''' - \delta(1 - 0.75\chi) = 0 \quad (\text{C.2})$$

Cette équation admet des solutions exponentielles $\delta \propto \exp(KX)$ et l'équation polynomiale caractéristique associée est :

$$K^3 = 1 - 0.75\chi \quad (\text{C.3})$$

Cette équation admet une racine réelle positive ($0 < \chi < 1.25$), ou alors deux racines complexes conjuguées avec une partie réelle positive ($\chi > 1.25$). Dans le cas des racines complexes conjuguées, la solution de l'équation linéarisée en $\delta = t - 1$ s'écrit $\delta = \delta_0 \exp(X\Re(K)) \cos(\Im(K) + \Phi)$ où Φ peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 2π et où $\Re(K)$ et $\Im(K)$ représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de K . Il manque donc une donnée au

problème pour pouvoir le résoudre dans le cas $\chi > 1.25$ puisque Φ peut être quelconque. Ce genre de problème est rencontré dans le cas d'une bulle pour l'équation du ménisque arrière. Le système est fermé en imposant que l'épaisseur du film plat soit la même que celle du ménisque avant (condition physique) [57]. Or, dans notre cas, ce problème existe pour le ménisque avant qui se déplace dans le fluide et on ne peut pas imposer de condition supplémentaire. Il est donc clair que la condition restrictive pour nos solutions ($0 < \chi < 1.25$) n'est pas physique. Ainsi, la simplification du problème en linéarisant en ϵ n'apporte pas de solution au problème et il faut donc considérer l'équation comportant tous les termes d'ordres supérieurs (équation (4.10)). En effet, ces termes d'ordres supérieurs en ϵ permettent de toujours trouver une racine réelle positive pour l'équation polynomiale associée à nos conditions aux limites.

TRAITEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

- DYNAMIQUE

D.1 Mesure de la vitesse

Pour mesurer la vitesse des gouttes, on réalise un diagramme spatio-temporel d'une coupe de goutte. La mesure de l'angle donne directement accès à la vitesse comme illustré sur la figure D.1

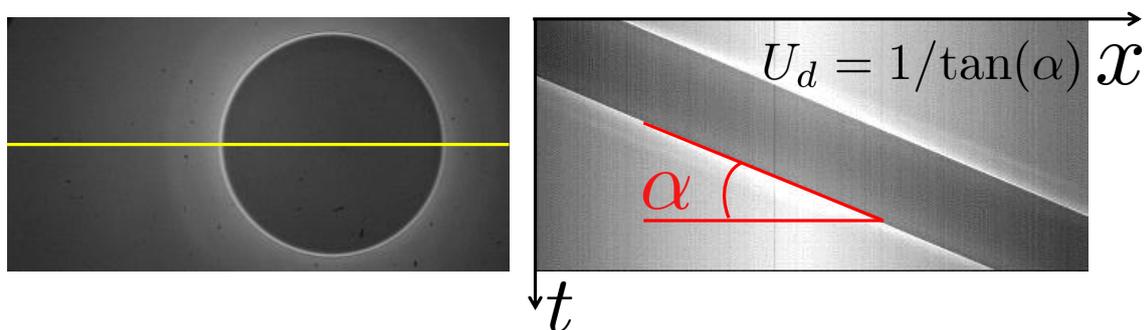


FIGURE D.1: Gauche : ligne de coupe de la goutte. Droite : diagramme spatiotemporel, les lignes de coupes sont mises les unes à côté des autres. L'angle que fait le bord de la goutte avec l'horizontale est relié à la vitesse via $U_d = 1/\tan(\alpha)$.

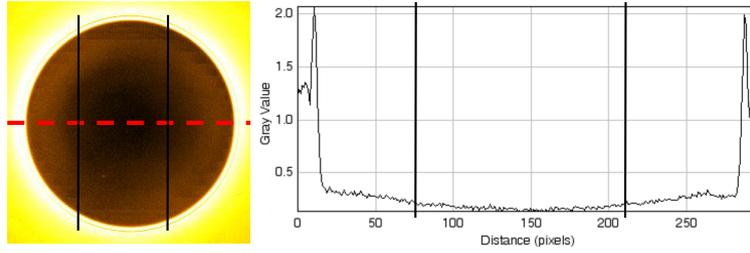


FIGURE D.2: Influence des ménisques de la goutte sur la valeur des intensités. La mesure pour être correcte doit être réalisée dans la zone centrale.

D.2 Mesure de l'épaisseur du film

Pour rappel, la RICM permet de reconstruire avec précision la topographie complète du film de lubrification. Les données expérimentales sont normalisées de manière à être comparées à un modèle théorique reliant l'épaisseur du film de lubrification à l'intensité normalisée. Le modèle optique est sensible aux indices optiques, à la longueur d'onde et à l'ouverture numérique. Les indices optiques sont précis à la deuxième décimale, la longueur d'onde à ± 10 nm et l'ouverture numérique à $\pm 2^\circ$. D'après les simulations optiques, l'erreur systématique liée à ces paramètres ne dépasse pas 3% dans notre cas. Cependant, elle est calculée pour chaque Ca et sera notée δh_{th} . L'autre source d'erreur possible vient du calcul de l'intensité. Lorsque la fréquence d'enregistrement est un peu élevée, la variation temporelle d'intensité de la lampe est visible. Pour palier à ce problème, on enregistre un film d'une trentaine d'images pour les deux références. On moyenne ensuite ces images temporellement pour obtenir une référence correcte. Une fois ces deux images construites, on peut créer le film normalisé de la goutte en calculant pour chaque image $P^N = \frac{P_{XP} - \langle P_{PDMS} \rangle}{\langle P_{eau} \rangle - \langle P_{PDMS} \rangle}$ où P_{XP} est l'image du film où on voit une goutte, $\langle P_{PDMS} \rangle$ est l'image moyennée temporellement du PDMS et $\langle P_{eau} \rangle$ est l'image moyennée temporellement de l'eau. Ensuite, l'intensité au centre de la goutte I^N et l'écart type δ associé sont mesurés pour chaque image du film. Les films possèdent au moins 50 images. Comme illustré sur la figure D.2, la présence des ménisques au bord de la goutte modifie la valeur de l'intensité sur une distance environ égale à son rayon de courbure (ici environ $R/2$). Il est donc nécessaire de ne mesurer l'intensité qu'au centre de la goutte. Finalement, la valeur expérimentale utilisée pour remonter à l'épaisseur du film de lubrification est la moyenne $\langle I^N \rangle$ sur toutes les images du film et son erreur $\langle \delta \rangle$ définie comme la moyenne des écarts types δ . Le principe de la mesure est illustré sur la figure D.3. En reportant ces valeurs sur la courbe théorique de l'intensité normalisée en fonction de l'épaisseur du film, on obtient finalement la valeur de l'épaisseur du film de lubrification pour différentes vitesses h_∞ et l'erreur associée $dh = \langle \delta \rangle + \delta h_{th}$.

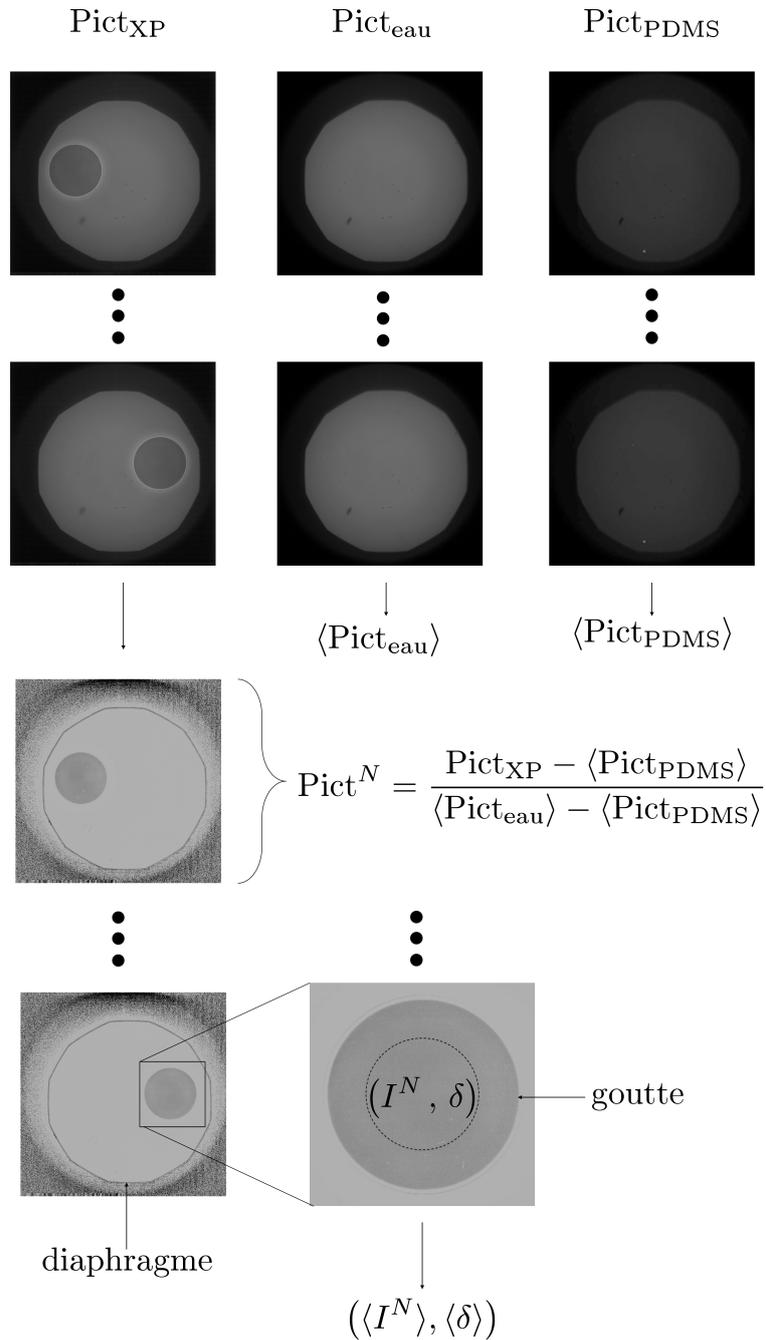


FIGURE D.3: Illustration du principe de traitement des données. Des images moyennées temporellement des deux références sont calculées : $\langle \text{Pict}_{PDMS} \rangle$ et $\langle \text{Pict}_{\text{eau}} \rangle$. On calcule ensuite les images normalisées $\text{Pict}^N = (\text{Pict}_{XP} - \langle \text{Pict}_{PDMS} \rangle) / (\langle \text{Pict}_{\text{eau}} \rangle - \langle \text{Pict}_{PDMS} \rangle)$ dans lesquelles on mesure I^N et δ qui sont finalement moyennés sur toutes les images du film pour aboutir au couple de données $(\langle I^N \rangle, \langle \delta \rangle)$

CONCENTRATION EN SDS

Lorsque l'on rajoute du sel dans une solution aqueuse de SDS, la cmc change. En se basant sur les courbes de Williams *et al.* [19], on réalise pour notre expérience les solutions avec différentes concentrations en SDS de manière à rester à 0.6 CMC et à faire varier la longueur de Debye. Les concentrations utilisées sont réunies dans le tableau E.1.

TABLE E.1: Concentrations et longueurs de Debye utilisées pour l'expérience

λ_D (nm)	[SDS] (mM)	[NaCl] (mM)
0.48	0.35	400
0.78	0.64	150
1.01	0.93	90
1.23	1.25	60
1.49	1.60	40
1.82	1.98	26
1.95	2.33	22
2.36	2.57	14
2.54	2.77	11.6
2.77	3.03	9
3.01	3.20	7
3.26	3.38	5.3
3.64	3.58	3.4
3.83	3.81	2.5
4.05	4.13	1.5
4.34	4.91	0

CALCUL DU GRADIENT DE TENSION DE SURFACE

F.1 Vitesse dans le film

La vitesse dans le film s'écrit $u(y) = Ay + B$. Les conditions aux limites sont $u(0) = 0$ et $u(h) = U_{\text{int}}$ dans le référentiel du laboratoire. Ceci donne finalement

$$u(y) = U_{\text{int}}y/h \quad (\text{F.1})$$

$$\partial_y u(h) = U_{\text{int}}/h \quad (\text{F.2})$$

F.2 Vitesse dans la goutte

On considère ici que $H \gg h(x)$ et donc que les conditions aux limites en h seront assimilées à des conditions aux limites au mur. La vitesse dans la goutte s'écrit $v(y) = Ay^2 + By + C$. Les conditions aux limites sont $v(0) = U_{\text{int}}$, $\partial_y v(H) = 0$ et $\int_0^{2H} v(y) dy = U_d$. Ce qui donne :

$$v(y) = -\frac{3}{2} \frac{U_d - U_{\text{int}}}{H^2} y^2 + 3 \frac{U_d - U_{\text{int}}}{H} y + U_{\text{int}} \quad (\text{F.3})$$

$$\partial_y v(h) = -3h \frac{U_d - U_{\text{int}}}{H^2} + 3 \frac{U_d - U_{\text{int}}}{H} \sim 3 \frac{U_d - U_{\text{int}}}{H} \quad (\text{F.4})$$

CARACTÉRISATION DES SURFACES DE VERRE

Lorsqu'on cherche à caractériser les films de lubrification nanométriques avec une bonne précision, une question vient naturellement : quelle est la rugosité de la lamelle de verre ? En effet si celle-ci est de quelques nanomètres, la précision des mesures d'épaisseurs de films de quelques dizaines de nanomètres pourrait en pâtir. Afin de répondre à cette question, nous avons caractérisé les lamelles à l'aide d'un AFM en collaborant avec Pierre-Henri Puech (LAI, Marseille). L'appareil utilisé est un AFM de JPK Instruments, Nanowizard I + Zeiss Colibri, qui a une résolution en force de 10 pN.

La figure G.1 montre trois images de surfaces après reconstruction par l'AFM. Celle de gauche représente une lame de mica (atomiquement plate) et représente donc la limite de résolution basse de l'AFM. On voit que la surface est très homogène et que la rugosité associée vaut 196 pm. L'image du milieu est celle associée à une lamelle de verre sortie directement de la boîte. Celle-ci est aussi très plate, avec une rugosité de 225 pm, à peine plus élevée que celle du mica. Enfin, l'image de gauche est celle d'une lame traitée au Pyranha pendant 5 minutes. La lame est encore très plate (différence de hauteur maximale de 1.16 nm) mais on voit tout de même apparaître des domaines étendus spatialement (plusieurs centaines de nanomètres) avec des hauteurs différentes. L'état de surface du verre est un peu altéré mais la rugosité est finalement mesurée à 0.3 nm. Ainsi, la précision de nos mesures de film n'est pas entachée par une trop grande rugosité.

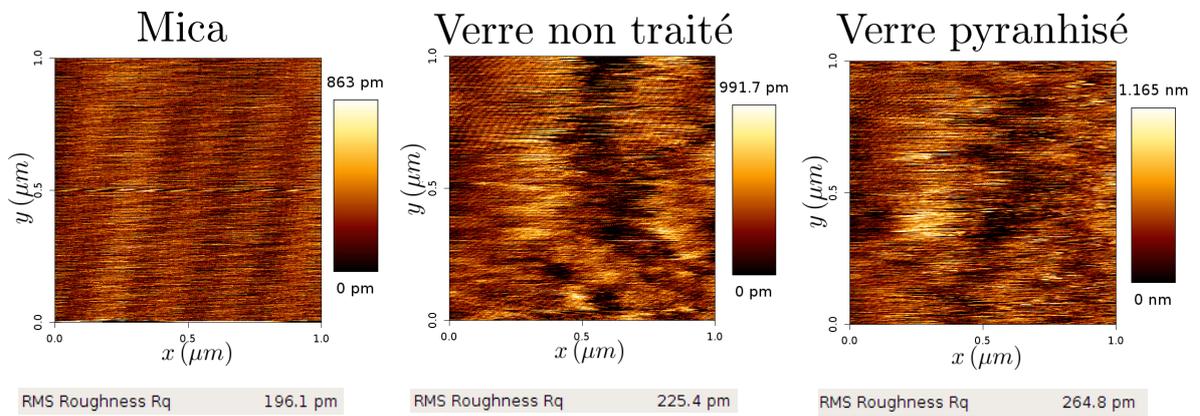


FIGURE G.1: Images de plusieurs surfaces par AFM. Gauche : lame de mica servant de référence. Centre : lame de verre non traitée. Droite : lame de verre après passage au Pyranha pendant 5 minutes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Taylor and P.G. Saffman. A note on the motion of bubbles in a Hele-Shaw cell and porous medium. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 12(3) :265–279, January 1959.
- [2] H.S. Hele-Shaw. The flow of water. *Nature*, 1898.
- [3] S. Tanveer. The effect of surface tension on the shape of a Hele-Shaw cell bubble. *Physics of Fluids*, 29(11) :3537–3548, November 1986.
- [4] A.R. Kopf-Sill and G.M. Homsy. Bubble motion in a Hele-Shaw cell. *Physics of Fluids*, 31(1) :18–26, January 1988.
- [5] S.A. Pabit and S.J. Hagen. Laminar-flow fluid mixer for fast fluorescence kinetics studies. *Biophysical journal*, 83(5) :2872–2878, 2002.
- [6] G.E.M. Karniadakis, A. Beskok, and M. Gad-el Hak. Micro flows : fundamentals and simulation. *Applied Mechanics Reviews*, 55 :76, 2002.
- [7] G.M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101) :368–373, 2006.
- [8] P. Tabeling. *Introduction to microfluidics*. Oxford University Press, 2010.
- [9] H. Bruus. *Theoretical microfluidics*. New York : Oxford University Press, 2008.
- [10] E.K. Sackmann, A.L. Fulton, and D.J. Beebe. The present and future role of microfluidics in biomedical research. *Nature*, 507(7491) :181–189, 2014.
- [11] S.E. Chung, W. Park, S. Shin, Seung A. Lee, and S. Kwon. Guided and fluidic self-assembly of microstructures using railed microfluidic channels. *Nature materials*, 7(7) :581–587, 2008.
- [12] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, Paris, 2002.
- [13] W. Wick. *A drop of water : A book of science and wonder*. Scholastic, 1997.

- [14] P.S. Laplace. *Traité de mécanique céleste/par PS Laplace... ; tome premier [-quatrième]*, volume 4. de l'Imprimerie de Crapelet, 1805.
- [15] W.C. Griffin. Hydrophilic-lipophilic balance. *J Soc Cosmet Chem*, 1 :311–326, 1949.
- [16] M. Kahlweit and R. Strey. Phase behavior of ternary systems of the type h₂o-oil-nonionic amphiphile (microemulsions). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(8) :654–668, 1985.
- [17] P. Kékicheff, C. Grabielle-Madelmont, and M. Ollivon. Phase diagram of sodium dodecyl sulfate-water system. *Journal of Colloid And Interface Science*, 131(1) :112–132, 1989.
- [18] J. Thomson. A drop of water : A book of science and wonder. *Philosophical Magazine*, 10 :330–333, 1855.
- [19] R.J. Williams, J.N. Phillips, and K.J. Mysels. The critical micelle concentration of sodium lauryl sulphate at 25° c. *Transactions of the Faraday Society*, 51 :728, 1955.
- [20] J.B Hayter and J. Penfold. Self-consistent structural and dynamic study of concentrated micelle solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(8) :1851–1863, 1981.
- [21] B.V. Derjaguin and E. Obuchov. Ultramicrometric analysis of solvate layer and elementary expansion effects. *Acta Physicochimica URSS*, 5(1), 1936.
- [22] B.V. Derjaguin and L. Landau. The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Physicochimica URSS*, 14 :633–52, 1941.
- [23] E.J.W. Verwey and J.T.G. Overbeek. Theory of stability of lyophobic solids, 1948.
- [24] Y. Zhang and V. Sharma. Domain expansion dynamics in stratifying foam films : experiments. *Soft matter*, 11(22) :4408–4417, 2015.
- [25] J. Perrin. La stratification des lames liquides. In *Les Annales de Physique*, volume 10, page 21, 1918.
- [26] A.D Nikolov and D.T. Wasan. Ordered micelle structuring in thin films formed from anionic surfactant solutions : I. experimental. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133(1) :1–12, November 1989.
- [27] V. Bergeron and C.J. Radke. Equilibrium measurements of oscillatory disjoining pressures in aqueous foam films. *Langmuir*, 8(12) :3020–3026, December 1992.
- [28] P.A. Kralchevsky and N.D. Denkov. Analytical expression for the oscillatory structural surface force. *Chemical Physics Letters*, 240(4) :385–392, 1995.

-
- [29] D.T. Wasan, A.D. Nikolov, P.A. Kralchevsky, and I.B. Ivanov. Universality in film stratification due to colloid crystal formation. *Colloids and surfaces*, 67 :139–145, 1992.
- [30] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces : revised third edition*. Academic press, 2011.
- [31] A.J. De Vries. Foam stability : Part v. mechanism of film rupture. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 77(5) :441–461, 1958.
- [32] A. Scheludko. Sur certaines particularités des lames mousseuses. *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wet. B*, 65 :86–99, 1962.
- [33] E. Terriac, F. Artzner, C. Moréac, A. and Meriadec, P. Chasle, J.-C. Ameline, J. Ohana, and J. Emile. Structure of liquid films of an ordered foam confined in a narrow channel. *Langmuir*, 23(24) :12055–12060, 2007.
- [34] V. Bergeron. Forces and structure in thin liquid soap films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(19) :R215, May 1999.
- [35] C. Stubenrauch and R. von Klitzing. Disjoining pressure in thin liquid foam and emulsion film : new concepts and perspectives. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(27) :R1197, July 2003.
- [36] J.-P. Raven and P. Marmottant. Periodic microfluidic bubbling oscillator : Insight into the stability of two-phase microflows. *Physical Review Letters*, 97(15) :154501, October 2006. 00031.
- [37] P. Garstecki, I. Gitlin, W. DiLuzio, G.M. Whitesides, E. Kumacheva, and H.A. Stone. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2649–2651, September 2004. 00351.
- [38] M. Hashimoto, B. Mayers, P. Garstecki, and G.M. Whitesides. Flowing lattices of bubbles as tunable, self-assembled diffraction gratings. *Small*, 2(11) :1292–1298, 2006. 00034.
- [39] P. Garstecki, M.J. Fuerstman, H.A. Stone, and G.M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction : scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6(3) :437, 2006.
- [40] J.H. Xu, S.W. Li, Y.J. Wang, and G.S. Luo. Controllable gas-liquid phase flow patterns and monodisperse microbubbles in a microfluidic t-junction device. *Applied Physics Letters*, 88(13) :133506, March 2006. 00061.

-
- [41] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, and H.A. Stone. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic t-shaped junction. *Journal of Fluid Mechanics*, 595 :141–161, 2008. 00235.
- [42] V. van Steijn, C.R. Kleijn, and M.T. Kreutzer. Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic t-junctions. *Lab on a Chip*, 10(19) :2513, 2010. 00070.
- [43] P. Garstecki, M.J. Fuerstman, and G.M. Whitesides. Nonlinear dynamics of a flow-focusing bubble generator : An inverted dripping faucet. *Physical Review Letters*, 94(23) :234502, June 2005. 00094.
- [44] S.L. Anna, N. Bontoux, and H.A. Stone. Formation of dispersions using flow focusing in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364–366, January 2003. 01245.
- [45] P. Guillot, A. Colin, A.S. Utada, and A. Ajdari. Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds numbers. *Physical Review Letters*, 99(10) :104502, September 2007. 00123.
- [46] W. van Hoeve, B. Dollet, J.M. Gordillo, M. Versluis, L. van Wijngaarden, and D. Lohse. Bubble size prediction in co-flowing streams. *EPL*, 94(6) :64001, June 2011.
- [47] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Reports on Progress in Physics*, 75 :016601, 2012.
- [48] T.M. Squires and S.R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77(3) :977–1026, October 2005. 02149.
- [49] C.N. Baroud, F. Gallaire, and R. Danga. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10(16) :2032, 2010.
- [50] A. Huerre, V. Miralles, and M.-C. Jullien. Bubbles and foams in microfluidics. *Soft Matter*, 10(36) :6888–6902, August 2014.
- [51] P. Marmottant and J.-P. Raven. Microfluidics with foams. *Soft Matter*, 5(18) :3385, 2009. 00018.
- [52] V. Miralles, A. Huerre, H. Williams, B. Fournié, and M.-C. Jullien. A versatile technology for droplet-based microfluidics : thermomechanical actuation. *Lab on a Chip*, 15(9) :2133–2139, 2015.
- [53] F.P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(02) :166–188, 1961.

- [54] L.D. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica URSS*, 17 :42, 1942. 00000.
- [55] C.-W. Park and G.M. Homsy. Two-phase displacement in hele shaw cells : theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 139 :291–308, February 1984.
- [56] N.D. Denkov, S. Tcholakova, K. Golemanov, V. Subramanian, and A. Lips. Foam-wall friction : Effect of air volume fraction for tangentially immobile bubble surface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 282 :329–347, July 2006.
- [57] I. Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids (1994-present)*, 25(3) :031303–031303–21, March 2013.
- [58] D. Burgess and M.R. Foster. Analysis of the boundary conditions for a hele-shaw bubble. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 2(7) :1105–1117, July 1990. 00017.
- [59] J. Ratulowski and H.-C. Chang. Transport of gas bubbles in capillaries. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 1(10) :1642–1655, October 1989. 00143.
- [60] K.J. Stebe and D. Barthès-Biesel. Marangoni effects of adsorption-desorption controlled surfactants on the leading end of an infinitely long bubble in a capillary. *Journal of Fluid Mechanics*, 286 :25–48, March 1995. 00064.
- [61] A.Q. Shen, B. Gleason, G.H. McKinley, and H.A. Stone. Fiber coating with surfactant solutions. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(11) :4055–4068, October 2002.
- [62] G.F. Teletzke, H.T. Davis, and L.E. Scriven. Wetting hydrodynamics. *Revue de Physique Appliquée*, 23(6) :989–1007, 1988.
- [63] S.R. Hodges, O.E. Jensen, and J.M. Rallison. The motion of a viscous drop through a cylindrical tube. *Journal of Fluid Mechanics*, 501 :279–301, 2004.
- [64] E.J. Soares and R.L. Thompson. Flow regimes for the immiscible liquid-liquid displacement in capillary tubes with complete wetting of the displaced liquid. *Journal of Fluid Mechanics*, 641 :63–84, December 2009. 00015.
- [65] B.V. Derjaguin. Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying. *Acta Physicochimica URSS*, 20 :349, 1943. 00000.
- [66] J.-D. Chen. Measuring the film thickness surrounding a bubble inside a capillary. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2) :341–349, February 1986.
- [67] P. Preira, M.-P. Valignat, J. Bico, and Ol. Theodoly. Single cell rheometry with a microfluidic constriction : Quantitative control of friction and fluid leaks between cell and channel walls. *Biomicrofluidics*, 7(2) :024111, March 2013.

- [68] I. Beresnev, W. Gaul, and R.D. Vigil. Thickness of residual wetting film in liquid-liquid displacement. *Physical Review E : Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 84(2) :026327, August 2011. 00007.
- [69] Y. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28(1) :153–184, 1998.
- [70] V. van Steijn, C.R. Kleijn, and M.T. Kreutzer. Flows around confined bubbles and their importance in triggering pinch-off. *Physical Review Letters*, 103(21) :214501, November 2009.
- [71] A.S.G. Curtis. The mechanism of adhesion of cells to glass : A study by interference reflection microscopy. *Journal of Cell Biology*, 20(2) :199–215, January 1964.
- [72] T.J. Filler and E.T. Peuker. Reflection contrast microscopy (rcm) : a forgotten technique? *The Journal of pathology*, 190(5) :635–638, 2000.
- [73] P.A. Siver and J. Hirsch. The use of interference reflection contrast in the examination of diatom valves. *Journal of Phycology*, 36(3) :616–620, 2000.
- [74] I. Weber. Reflection interference contrast microscopy. *Methods in enzymology*, 361 :34–47, 2003.
- [75] L. Limozin and K. Sengupta. Quantitative reflection interference contrast microscopy (ricm) in soft matter and cell adhesion. *ChemPhysChem*, 10(16) :2752–2768, 2009.
- [76] C. Monzel, S.F. Fenz, R.f Merkel, and K. Sengupta. Probing biomembrane dynamics by dual-wavelength reflection interference contrast microscopy. *ChemPhysChem*, 10(16) :2828–2838, 2009.
- [77] C.M. Vest. Holographic interferometry. *New York, John Wiley and Sons, Inc., 1979. 476 p., 1, 1979.*
- [78] J.S. Ploem. Reflection-contrast microscopy as a tool for investigation of the attachment of living cells to a glass surface. *Mononuclear phagocytes in immunity, infection and pathology. Blackwell, Oxford*, pages 405–421, 1975.
- [79] P.M. Claesson, T. Ederth, V. Bergeron, and M.W. Rutland. Techniques for measuring surface forces. *Advances in colloid and interface science*, 67 :119–183, 1996.
- [80] K.J. Mysels and M.N. Jones. Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance. *Discussions of the Faraday Society*, 42 :42–50, 1966.
- [81] J.N. Israelachvili and G.E. Adams. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74 :975–1001, 1978.

-
- [82] J.L. Parker, H.K. Christenson, and B.W. Ninham. Device for measuring the force and separation between two surfaces down to molecular separations. *Review of Scientific Instruments*, 60(10) :3135–3138, 1989.
- [83] W.A. Ducker, T.J. Senden, and R.M. Pashley. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, 1991.
- [84] L.G. Casção Pereira, C. Johansson, H.W. Blanch, and C.J. Radke. A bike-wheel microcell for measurement of thin-film forces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 186(1) :103–111, 2001.
- [85] E. Guyon, J.-P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP sciences Les Ulis, France, 2001.
- [86] M.L. Pollard and C.J. Radke. Density-functional modeling of structure and forces in thin micellar liquid films. *The Journal of Chemical Physics*, 101(8) :6979–6991, October 1994.
- [87] A. Huerre, O. Theodoly, A.M. Leshansky, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Droplets in microchannels : Dynamical properties of the lubrication film. *Physical Review Letters*, in press, 2015.
- [88] I. Shani, T. Beatus, R.H. Bar-Ziv, and T. Tlusty. Long-range orientational order in two-dimensional microfluidic dipoles. *Nature Physics*, 10(2) :140–144, 2014.
- [89] H.A. Stone and S. Thutupalli. Microfluidics : For a few drops more. *Nature Physics*, 10(2) :87–88, February 2014. 00002.
- [90] N. Champagne, R. Vasseur, A. Montourey, and D. Bartolo. Traffic jams and intermittent flows in microfluidic networks. *Physical Review Letters*, 105(4) :044502, 2010.
- [91] T. Beatus, R.H. Bar-Ziv, and T. Tlusty. The physics of 2d microfluidic droplet ensembles. *Physics Reports*, 516(3) :103–145, July 2012. 00034.
- [92] B. Scheid, J. Delacotte, B. Dollet, E. Rio, F.c Restagno, E.A. Van Nierop, I. Cantat, D. Langevin, and H.A. Stone. The role of surface rheology in liquid film formation. *EPL (Europhysics Letters)*, 90(2) :24002, 2010.
- [93] David Quéré. Fluid coating on a fiber. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 31(1) :347–384, 1999.
- [94] L. Champougny, B. Scheid, F. Restagno, J. Vermant, and E. Rio. Surfactant-induced rigidity of interfaces : a unified approach to free and dip-coated films. *Soft matter*, 11(14) :2758–2770, 2015.

- [95] N.D. Denkov, V. Subramanian, D. Gurovich, and A. Lips. Wall slip and viscous dissipation in sheared foams : Effect of surface mobility. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 263(1-3) :129–145, August 2005.
- [96] F. Mugele. Fundamental challenges in electrowetting : from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics. *Soft Matter*, 5(18) :3377, 2009. 00088.
- [97] S.K. Chung, K. Rhee, and S.K. Cho. Bubble actuation by electrowetting-on-dielectric (EWOD) and its applications : A review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 11(6) :991–1006, December 2010. 00025.
- [98] J. Chen, Y. Yu, J. Li, Y. Lai, and J. Zhou. Size-variable droplet actuation by interdigitated electrowetting electrode. *Applied Physics Letters*, 101(23) :234102, December 2012. 00004.
- [99] J.-H. Choi, S.-K. Lee, J.-M. Lim, S.-M. Yang, and G.-R. Yi. Designed pneumatic valve actuators for controlled droplet breakup and generation. *Lab on a Chip*, 10(4) :456–461, February 2010. 00032.
- [100] K. Ahn, C. Kerbage, T.P. Hunt, R.M. Westervelt, Darren R. Link, and D.A. Weitz. Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices. *Applied Physics Letters*, 88(2) :024104–024104–3, January 2006. 00246.
- [101] P. Brunet, M. Baudoin, O.B. Matar, and F. Zoueshtiagh. Droplet displacements and oscillations induced by ultrasonic surface acoustic waves : A quantitative study. *Physical Review E : Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 81(3) :036315, March 2010. 00033.
- [102] M. Chabert, K.D. Dorfman, and J.-L. Viovy. Droplet fusion by alternating current (AC) field electrocoalescence in microchannels. *Electrophoresis*, 26(19) :3706–3715, October 2005. 00101.
- [103] D.J. Im, J. Noh, D. Moon, and I.S. Kang. Electrophoresis of a Charged Droplet in a Dielectric Liquid for Droplet Actuation. *Analytical Chemistry*, 83(13) :5168–5174, July 2011. 00026.
- [104] B. Selva, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Temperature-induced migration of a bubble in a soft microcavity. *Physics of Fluids (1994-present)*, 23(5) :052002, May 2011.
- [105] B. Selva, J. Marchalot, and M.-C. Jullien. An optimized resistor pattern for temperature gradient control in microfluidics. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(6) :065002, June 2009. 00012.

-
- [106] A.M. Leshansky, S. Afkhami, M.-C. Jullien, and P. Tabeling. Obstructed Breakup of Slender Drops in a Microfluidic T Junction. *Physical Review Letters*, 108(26) :264502, June 2012. 00007.

Résumé

La microfluidique utilisant les gouttes a connu un essor remarquable ces dix dernières années. Pourtant, la dynamique de ces objets reste largement inexplorée et incomprise. Une question aussi simple que déterminer la vitesse d'une goutte poussée par une phase porteuse à vitesse imposée, ne possède à ce jour toujours pas de réponse. Comprendre et modéliser la vitesse d'une goutte nécessite dans un premier temps de caractériser les mécanismes de dissipation intervenant dans la goutte, dans le ménisque dynamique et dans le film de lubrification. Ce manuscrit présente une étude de la dynamique de films de lubrification en utilisant une technique interférométrique (RICM) qui a dû être adaptée à notre système. Nous montrons dans un premier temps que, dans un cas statique, cette outil permet de mesurer l'épaisseur de ce film nanométrique avec une très grande précision, et que celle-ci est fixée par la pression de disjonction dont la composante principale est électrostatique. Puis, le film de lubrification est étudié dans un cas dynamique. Aux faibles vitesses, l'épaisseur du film est fixée par la pression de disjonction, tandis qu'aux nombres capillaires plus élevés nous montrons qu'un modèle visqueux permet de reproduire nos résultats expérimentaux. Pour une solution micellaire, nous observons une décomposition spinodale permettant d'extraire des propriétés interfaciales (vitesse, contrainte de Marangoni).

Enfin, nous avons pu dans un projet fédératif développer une laboratoire sur puce permettant des opérations de manipulation sur des gouttes en utilisant l'intégration de systèmes de chauffage au niveau micrométrique.

Mots-clés : microfluidique digitale, pression de disjonction, film de lubrification, interfaces, gouttes.

Abstract

Digital microfluidics is a growing field of research. However, droplet dynamics remains largely unknown. As an example, a question as simple as predicting the droplet velocity while pushed by an external fluid at fixed velocity is still not answered. Understanding and thus modelizing it requires the identification of dissipation mechanisms in the droplet, in the dynamical meniscus and in the flat film. This thesis presents a study on the dynamical properties of lubrication films using an interferometric method (RICM) that has been adapted to microfluidics. We first show that, in a static case, we are able to measure nanometric film thicknesses with very accurate precision and that it is set by the disjoining pressure, especially the electrostatic part. Then the film is studied when the droplets flow. At low speeds, the film thickness is set by the disjoining pressure, while at higher capillary numbers we identify a viscous model in agreement with our experimental results. For a micellar solution, we observe spinodal decomposition allowing us to recover interfacial properties (velocity, Marangoni stress).

Finally, in a collaborative project, we were able to develop a lab on a chip allowing droplets manipulations taking advantage of micro-heaters integration.

Keywords : digital microfluidics, disjoining pressure, lubrication film, interfaces, droplets.