



Numéro d'ordre : 3882

THÈSE

Présentée À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

PAR **Julien MORTHOMAS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Lasers, Matière et Nanoscience

Interactions hydrodynamiques entre colloïdes confinés le long d'une paroi

Thèse dirigée par Aloïs Würger

Soutenue le : 20 novembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

M. Hamid KELLAY - Université Bordeaux 1 - Professeur
M. Guillaume GALLIERO - Université de Pau - Professeur
M. Yves LEROYER - Université de Bordeaux 1 - Professeur
M. Aloïs WURGER - Université de Bordeaux 1 - Professeur
M. Dieter BRAUN - Université Ludwig Maximilian Munich - Professeur
M. David DEAN - Université Paul Sabatier Toulouse - Professeur

Membre du jury
Membre du jury
Président du jury
Directeur de Thèse
Rapporteur
Rapporteur

Table des matières

1	Introduction	7
1.1	Une suspension colloïdale	7
1.2	Transport de particules colloïdales	8
1.3	Agrégation par confinement	11
1.4	But et plan de la thèse	11
2	Particules colloïdales confinées sous champs	13
2.1	La sédimentation	13
2.1.1	Ecoulement autour de la particule	13
2.1.2	Loi de Stokes	15
2.1.3	Confinement	16
2.1.4	Interactions hydrodynamiques	17
2.2	Transport phorétique de particules chargées	21
2.2.1	La double couche électrique	21
2.2.2	Forces interfaciales	23
2.2.3	Ecoulement osmotique	25
2.2.4	Confinement	28
2.3	Agrégation de particules colloïdales par confinement	29
2.3.1	Déposition thermo ou électrophorétique	30
2.3.2	Attraction hydrodynamique	33
2.3.3	Mesures expérimentales du potentiel et de la force attractifs	34
3	Ecoulement autour d'une particule confinée	38
3.1	Equation de Stokes et conditions limites	39
3.2	Ecoulement sans confinement	41
3.2.1	Equation de Stokes en coordonnées sphériques	41
3.2.2	Solution générale pour \mathbf{u}	42
3.2.3	Cas particuliers	44
3.3	Confinement : Méthode des réflexions	47

3.3.1	Système image : particule ponctuelle	47
3.3.2	Système image : particule de taille finie	51
3.3.3	Méthode itérative	58
3.3.4	Les réflexions	59
3.3.5	Conclusion	67
3.4	Confinement : méthode d'Oseen	68
3.4.1	Solution générale pour l'écoulement	69
3.4.2	Conditions limites sur la particule	72
3.5	Attraction hydrodynamique : comparaison avec l'expérience	75
3.5.1	Particules tracers	76
3.5.2	Potentiel et force attractifs de paire	78
4	Le rôle du glissement hydrodynamique sur le transport phorétique de particules chargées	82
4.1	Introduction	82
4.2	Hydrodynamique de la couche limite	84
4.3	Application à l'électrophorèse	85
4.4	Application à la thermophorèse	86
4.4.1	La mobilité thermophorétique D_T	86
4.4.2	Discussion	87
5	Conclusion et perspectives	88
	Annexes	92
A.	Méthode des réflexions	92
B.	Méthode d'Oseen	102
	Bibliographie	107

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) à l'université de Bordeaux 1. Je tiens à remercier son directeur Eric Freysz de m'y avoir accueilli.

J'exprime également mes sincères remerciements à l'ensemble des examinateurs, Hamid Kellay, Guillaume Galliéro, Yves Leroyer, David Dean et Dieter Braun, en particulier Yves Leroyer pour avoir présidé le jury, ainsi qu'à David Dean et Dieter Braun pour avoir accepté de rapporter ce travail.

Au cours de cette thèse j'ai eu grand plaisir à travailler sous la direction d'Aloïs Würger. Aloïs m'a initié à l'art subtil et complexe de la physique théorique et m'a donné l'envie de continuer dans cette voie. Je le remercie pour sa présence et son temps qu'il m'a accordé pour répondre à toutes mes questions.

Je souhaite aussi remercier tous les membres du groupe physique statistique, Thomas Bickel pour son écoute ainsi que Yves Leroyer, Dietrich Förster et Simon Vilain-Guillot qui m'ont suivis au cours de ces trois années et m'ont écoutés avec le sourire lors de mes multiples tentatives de préparation d'oraux. Je remercie également Joseph Léandri pour ces conseils informatiques, domaine qui m'échappe parfois.

Merci également à Alain Dalléas pour m'avoir ouvert la porte de l'enseignement et de m'avoir fait si rapidement confiance, et merci à Guillaume Lunet avec qui j'ai eu le plaisir d'enseigner et de préparer des TP malgré toutes ces fuites d'eau...

Je tiens à remercier sincèrement Sebastien Fayolle et Marine Thiébaud avec qui j'ai partagé dans le froid de l'hiver et le chaud de l'été les multiples bureaux étudiants du CPMOH.

Un grand merci également à tous les gens qui gravitent dans les couloirs du CPMOH. Particulièrement Bernadette Bergeret et Alice qui ont toujours répondues avec le sourire pour m'aider à rechercher livres et articles cachés au fin fond des bibliothèques et parfois juste sous mon nez. Mais aussi Isabelle Guillaume pour sa gentillesse et son aide lors de mes démarches administratives, autre domaine qui m'échappe souvent. Promis je ne perds plus mes billets d'avion.

Je remercie tout particulièrement Mathieu, vingt minutes de vélo à 50km.h de moyenne

suivi de deux heures d'escalade intensive n'auraient jamais pu être possibles sans lui. Merci pour ces bons moments. Mais aussi l'homme salopette François pour sa bonne humeur et son bon esprit critique.

Je remercie tous mes potes qui m'accompagnent dans ma vie, Guiche, Nico, Lucchio, petite sophie, séb,... Renaud je pense fort à toi. Je remercie également ma famille qui m'a apporté force, soutien durant ces trois années.

Enfin cette thèse n'aurait jamais pu être possible sans ton amour Anna, être à tes côtés est un bonheur immense. Merci.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Une suspension colloïdale

Une suspension colloïdale est une solution de petites particules, les colloïdes, dont la taille varie de un nanomètre à une dizaine de micromètres. Quelques exemples de colloïdes sont les micelles (composés de tensioactifs), les polymères biologiques (molécules d'ADN ou des protéines), des billes synthétiques (latex, polystyrène,...), des particules métalliques, les émulsions ...etc, voir Fig. 1.1. La taille et la forme des particules ont une importance considérable sur les propriétés d'une solution colloïdale. Dans toute cette thèse on réduit notre étude à des particules sphériques. Cette forme simple est caractéristique des colloïdes que nous étudions.

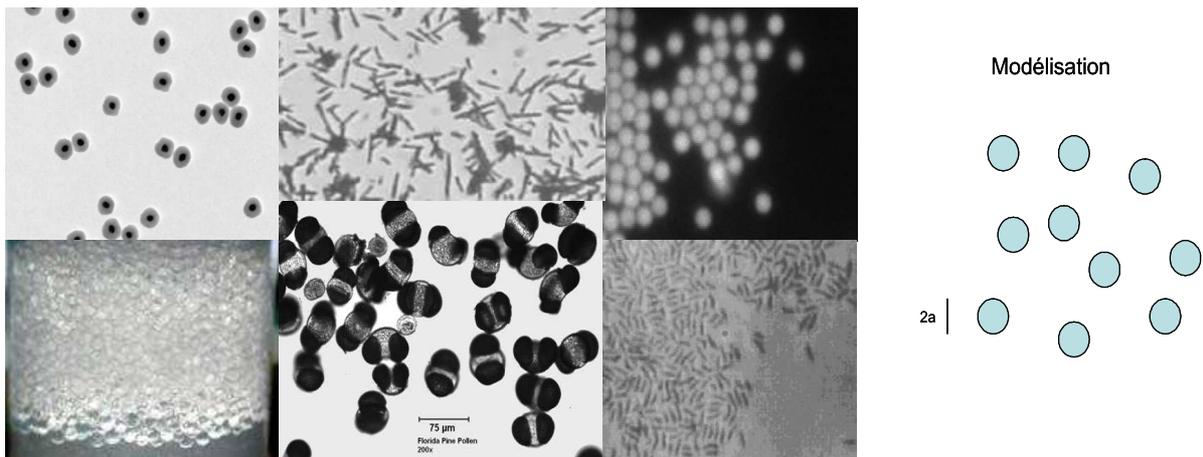


FIG. 1.1 – Exemple de suspensions colloïdales. De gauche à droite et de bas en haut : particules de silice, oxyde de fer, particules de polystyrène, émulsions, molécules de pollen, bactéries.

La stabilité d'une suspension colloïdale est gouvernée par l'équilibre des interactions entre particules, entre particules et solvant et entre particules et conditions limites (surfaces chargées, parois,...). La plus part du temps les particules colloïdales possèdent une charge de surface. Elles peuvent donc interagir avec le solvant, double couche électrique à la surface des particules, ou entre elles, interactions électrostatiques par recouvrement des doubles couches électriques. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) discute des effets combinés des attractions de London-Van der Waals [1], [2], et des répulsions électrostatiques [3] entre particules de même charge dans un électrolyte. Pour une solution fortement diluée ces interactions sont négligées et leurs diffusions sont seulement gouvernées par le mouvement Brownien dû aux nombreuses collisions avec le solvant. Leur déplacement quadratique moyen est alors donné par la formule d'Einstein, $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$, où $D = \mu k_B T$ est le coefficient de diffusion Brownienne usuel avec μ la mobilité de la particule. Pour des particules micrométriques diffusant dans l'eau on trouve, $D \simeq 10^{-13} m^2 s^{-1}$.

Comme tout objet solide inséré dans un fluide visqueux, le comportement d'une particule colloïdale est également influencé par la présence d'écoulements au sein même du fluide : interactions hydrodynamiques entre proches particules conséquence de l'écoulement créé par leurs mouvements relatifs par rapport au fluide [5], [4], [50] mais aussi entre particules confinées immobiles sous un champ extérieur [6]- [21], diffusion d'une particule sous un écoulement en milieu confinée ou non [22], [23], [24], ...

Toutes ces interactions dépendent fortement des paramètres intrinsèques du système : charge et potentiel des colloïdes, composition et nature du solvant, température, pH, ...etc.

1.2 Transport de particules colloïdales

Sous l'effet de la gravitation, i.e. de son propre poids $\mathbf{P} = m\mathbf{g}$, une particule suspendue en solution sédimente à une vitesse constante \mathbf{U}_s , voir Fig 1.2 a). Cette vitesse dépend de sa taille, de sa forme, et de la différence de masse $\Delta\rho$ entre le solvant et la particule. Pour une particule sphérique de rayon a sa vitesse de sédimentation est donnée par

$$\mathbf{U}_s = \frac{2}{9} \frac{a^2 \Delta\rho}{\eta} \mathbf{g}. \quad (1.1)$$

Pour des particules micro/nanométriques la sédimentation est négligeable devant le transport de particules induit par un champ extérieur.

Les récentes innovations dans le domaine de la microfluidique et les progrès dans les techniques optiques de détection de petites particules ont permis l'étude du comportement d'une solution colloïdale sous l'action d'un champ extérieur : champ électrique, gradient de température ou encore gradient en concentration. Elles apportent d'importantes informations

sur les structures et propriétés dynamiques des colloïdes, et aboutissent vers de nombreuses applications comme la formation de motif, [25], de cristal de particules, [7]- [21] ou encore la détection de biomolécules.

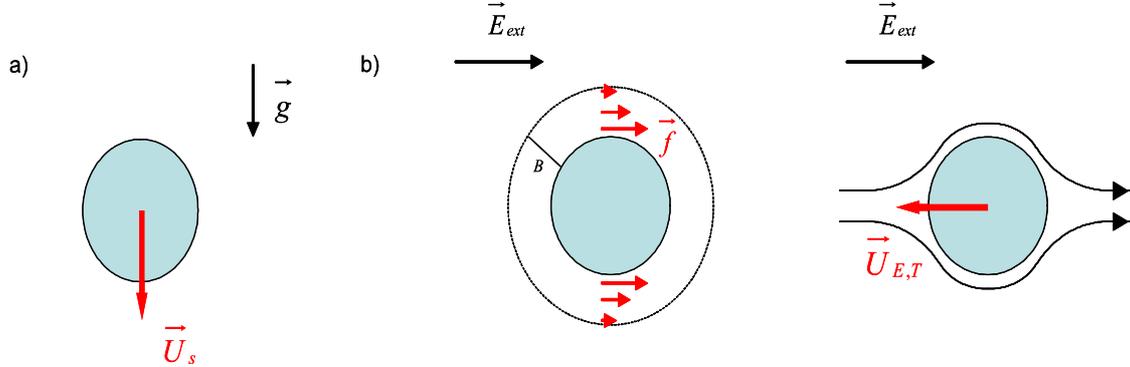


FIG. 1.2 – a) Particule sphérique sédimentant à une vitesse constante \mathbf{U}_s sous l’effet du champ de gravité \mathbf{g} . b) Vitesse $\mathbf{U}_{E,T}$ d’une particule chargée acquit respectivement sous un champ électrique \mathbf{E} ou un gradient de température ∇T . L’écoulement créé à la surface par les forces interfaciales \mathbf{f} implique le déplacement de la particule.

Appliquer un champ électrique \mathbf{E} à une solution colloïdale implique le déplacement relatif des particules par rapport au fluide, on parle d’électrophorèse. C’est Reuss en 1809 [26] qui observe le premier le déplacement de petites particules d’argiles dans de l’eau soumise à une différence de potentiel. On définit alors la mobilité électrophorétique de la particule μ_E par l’intermédiaire de sa vitesse \mathbf{U}_E acquit sous le champ électrique

$$\mathbf{U}_E = \mu_E \mathbf{E}.$$

Cette mobilité s’exprime à l’aide de la formule de Smoluchowski en fonction du potentiel de surface des particules ζ , de la viscosité η et de la permittivité du solvant ε_s , $\mu_E = \varepsilon_0 \varepsilon_s \zeta / \eta$ [27]. Les mesures expérimentales de la mobilité électrophorétique permettent ainsi de connaître la charge de petites particules. De plus les expériences d’électrophorèse trouvent un grand nombre d’applications en chimie et en biologie pour la séparation de particules en fonction de leur charge, et à charge égale de leur taille.

On observe le même phénomène de transport lorsqu’on applique un gradient de température à une solution colloïdale [28], [29], [30]; expérience de thermodiffusion ou effet Ludwig-Soret des noms de ses premiers observateurs [31]. La vitesse acquise par une particule sous un gradient de température ∇T est alors donnée par

$$\mathbf{U}_T = -D_T \nabla T, \tag{1.2}$$

où D_T est appelé mobilité thermophorétique en comparaison avec la mobilité électrophorétique. Le signe de D_T traduit le sens du déplacement : pour un D_T positif les particules migrent vers les régions froides, à l'inverse $D_T < 0$ elles migrent vers les régions chaudes. La thermodiffusion de colloïdes en solution trouvent des applications pour la séparation de macromolécules [32], la création de pièges à ADN [25] ou encore la formation de cristaux de particules à deux dimensions [20], [21].

La forte dépendance en température de nombreux paramètres : potentiel et charge de surface des particules, permittivité et viscosité du solvant, concentration et diffusion de l'électrolyte complique l'écriture d'une forme générale pour le coefficient de transport D_T . La variabilité des récentes mesures expérimentales rend bien compte de ce problème. La thermodiffusion de billes de polystyrènes a montré une dépendance linéaire de D_T avec le rayon des particules [25] alors qu'à l'opposé d'autres mesures ont justifié une valeur constante dans le cas de microémulsion d'eau et d'huile [33], ainsi que pour des billes de polystyrène [28]. On a également observé une dépendance linéaire [25] ou quadratique [34] de D_T en fonction de la longueur de Debye λ de la double couche électrique à la surface des particules chargées. Enfin encore d'autres expériences ont montré le changement de signe de D_T en variant la concentration et la composition de l'électrolyte [35] et la température [29].

Le transport de particules chargées en solution sous un champ extérieur s'explique par l'action de forces interfaciales agissant sur la couche de fluide chargée à la surface des particules. Le déplacement du liquide alors engendré entraîne le déplacement des particules, voir Fig 1.2 b).

Une première approche théorique thermodynamique fût proposée par Derjaguin et Sidorenkov [36], [27] qui lièrent la thermophorèse aux interactions spécifiques entre la particule et le solvant à travers l'excès d'enthalpie à la surface des particules. Beaucoup plus tard Ruckenstein [38] associe la force interfaciale thermique à la dépendance de la tension de surface entre la particule et le solvant et trouve un D_T constant. Morozov [39] prend en compte la dispersion des ions dans la double couche électronique et discute de la dépendance de D_T avec la longueur de Debye et du potentiel à la surface des particules. Très récemment une série de travaux [41], [42], [43], [44], [69] ont dérivé en détail la densité de force agissant sur la couche chargée à la surface de la particule, cf chapitre 2 et 4. En fonction des paramètres du solvant et des particules et des conditions limites hydrodynamiques à la surface des particules les coefficients de transport thermique trouvés sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

1.3 Agrégation par confinement

Une situation surprenante à lieu lorsque les particules colloïdales sont déposées le long d'une surface rigide : on observe l'attraction à longue distance des particules qui forment alors des agrégats, voir Fig. 1.3. Ces agrégations sont observées aussi bien sous un champ électrique [7], ..., [19] que plus récemment sous un gradient de température [20], [21].

L'écoulement du fluide crée à la surface d'une particule du à l'action du champ extérieur demeure même si cette dernière est déposée le long d'un mur. Mais maintenant il est dévié par la présence du mur. On observe alors un écoulement du fluide le long de la paroi et en direction de la particule. Cet écoulement latéral est à l'origine des agrégations de particules.

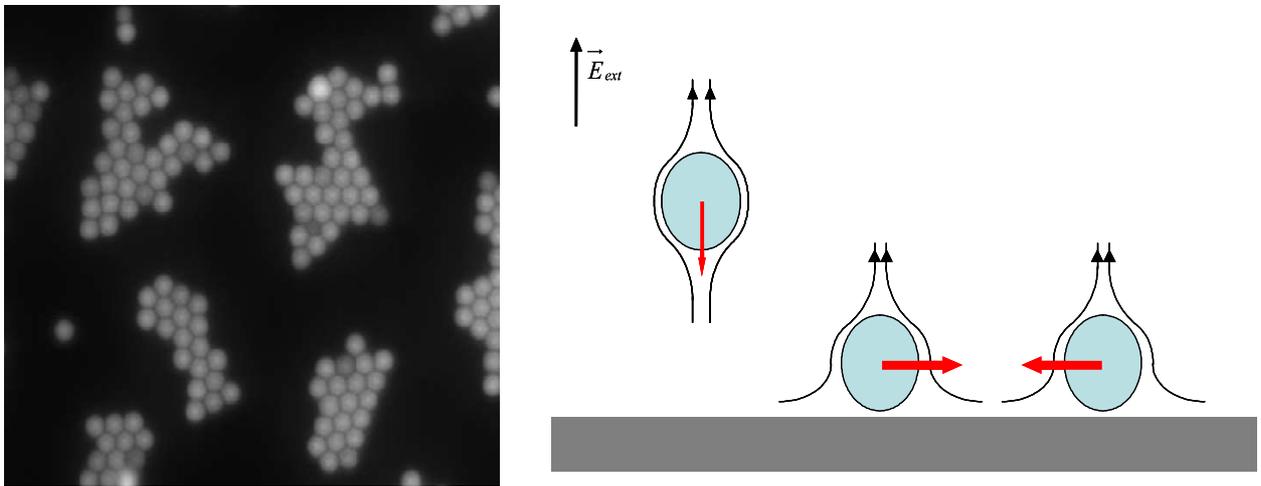


FIG. 1.3 – A gauche : vue de dessus d'agrégats de particules de polystyrène (gris) induit par un gradient de température [20] après leurs dépositions le long d'un mur rigide (noir). A droite : l'écoulement créé à la surface des particules et dévié par le mur est à l'origine des interactions entre particules : attractions hydrodynamiques.

1.4 But et plan de la thèse

La problématique de ce travail de thèse est de mieux comprendre l'origine hydrodynamique des attractions entre particules colloïdales chargées, confinées le long d'un mur et soumises à un champ électrique ou un gradient de température.

Dans le chapitre 2 nous discuterons de la nature des forces interfaciales à l'origine de l'écoulement du fluide à la surface des particules et responsables de leur transport. Nous expliquerons alors qualitativement comment un tel écoulement peut engendrer la formation d'agrégats le long d'un mur, cela appuyé par les observations expérimentales.

Dans le chapitre 3 suivant une expression analytique du champ d'écoulement autour d'une particule confinée sera recherchée à l'aide de deux méthodes perturbatives, la méthode des réflexions et la méthode d'Oseen, afin de déduire un potentiel hydrodynamique attractif de paire entre particules et de le comparer aux récentes mesures expérimentales.

Enfin dans le dernier chapitre 4 nous discuterons de l'influence du glissement hydrodynamique à la surface des particules sur la mobilité thermophorétique D_T .

Chapitre 2

Particules colloïdales confinées sous champs

2.1 La sédimentation

2.1.1 Écoulement autour de la particule

Sous l'effet de la gravité, voir (1.1), une particule sphérique de rayon a en suspension dans un fluide de viscosité η se déplace à une vitesse verticale constante $\mathbf{U}_s = -U_s \mathbf{e}_z$ avec $U_s > 0$ et \mathbf{e}_z vecteur unitaire vertical dirigé vers le haut. Son déplacement relatif s'accompagne de l'écoulement du fluide environnant. Soit $\mathbf{v} = v_r \mathbf{e}_r + v_\theta \mathbf{e}_\theta$ le champ de vitesse du fluide autour de la particule dans le repère sphérique lié au centre de la particule, voir Fig 2.1. La symétrie sphérique impose une composante azimutale nulle, $v_\varphi = 0$. \mathbf{v} est gouverné par l'équation de Stokes à l'état stationnaire,

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla P = 0, \quad (2.1)$$

où P la pression statique.

Une solution analytique pour ce type d'écoulement symétrique autour d'une sphère est donnée dans le livre de Happel et Brenner [5] par l'intermédiaire de la fonction de courant $\Psi(r, \theta)$ en coordonnées sphériques liée au champ de vitesse par

$$v_r = -\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad v_\theta = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r}. \quad (2.2)$$

En utilisant la relation mathématique $\nabla^2 \mathbf{v} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{v})$ et en calculant le rotationnel de la nouvelle forme de l'équation de Navier Stokes résultante on trouve qu'à l'état stationnaire la fonction de courant Ψ vérifie

$$E^4 \Psi = 0, \quad (2.3)$$

où l'opérateur E est définie par

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (2.4)$$

La solution analytique pour la fonction de courant

$$\Psi(r, \theta) = U_s \sin^2 \theta \left(\alpha ar - \beta \frac{a^3}{r} \right), \quad (2.5)$$

est suggérée par l'équation (2.3) et la condition classique de Stokes de non glissement du fluide à la surface de la particule, $\mathbf{v}|_{r=a} = \mathbf{U}_s$; i.e. $v_r = -U_s \cos \theta$ et $v_\theta = U_s \sin \theta$. Soit d'après (2.2)

$$\begin{aligned} v_r &= -2U_s \cos \theta \left(\alpha \frac{a}{r} - \beta \frac{a^3}{r^3} \right) \\ v_\theta &= U_s \sin \theta \left(\alpha \frac{a}{r} + \beta \frac{a^3}{r^3} \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Le non glissement à la surface de la particule impose alors le système d'équations suivant pour les constantes α et β ,

$$\begin{aligned} 1 - 2\alpha + 2\beta &= 0 \\ 1 - \alpha - \beta &= 0, \end{aligned} \quad (2.7)$$

qui a pour solution $\alpha = 3/4$ et $\beta = 1/4$. On obtient alors

$$\begin{aligned} v_r &= -\frac{1}{2}U_s \cos \theta \left(3\frac{a}{r} - \frac{a^3}{r^3} \right) \\ v_\theta &= \frac{1}{4}U_s \sin \theta \left(3\frac{a}{r} + \frac{a^3}{r^3} \right). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Le champ de vitesse du fluide varie en $1/r$. Les lignes de courant du champ d'écoulement créé autour d'une particule sédimentant sont représentées sur la Fig 2.1. L'écoulement du fluide est dans le même sens que la sédimentation de la particule.

De la fonction de courant on peut obtenir la variation en coordonnées sphériques du champ de pression dans le fluide [5],

$$\frac{\partial P}{\partial r} = -\frac{\eta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial (E^2 \Psi)}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial P}{\partial \theta} = \frac{\eta}{\sin \theta} \frac{\partial (E^2 \Psi)}{\partial r}, \quad (2.9)$$

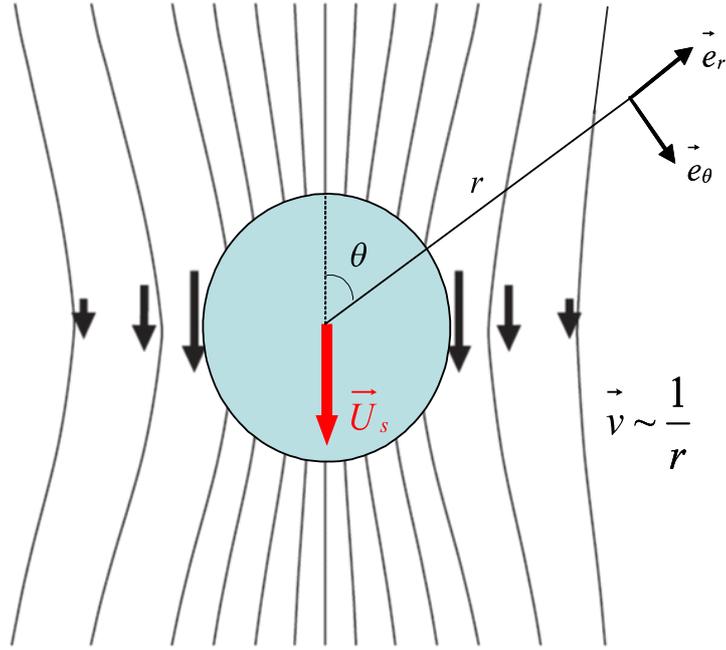


FIG. 2.1 – Champ de vitesse du fluide en $1/r$ créé autour d'une particule sédimentant à une vitesse \vec{U}_s , condition de non-glissement à la surface de la particule. L'écoulement du fluide et le déplacement de la particule sont dans la même direction.

où $E^2\Psi = -2U_s\alpha a \sin^2\theta/r$ ne dépend que du coefficient α . En intégrant ces dernières expressions et en notant P_0 la pression uniforme du fluide à l'infini on trouve

$$P(r, \theta) = P_0 - 2\alpha\eta a U_s \frac{\cos\theta}{r^2}, \quad (2.10)$$

avec $\alpha = 3/4$ pour le cas présent.

2.1.2 Loi de Stokes

Le fluide exerce sur la particule une force de trainée hydrodynamique \mathbf{F} qui tend à la ralentir. C'est d'ailleurs l'équilibre de cette force, du poids et de la poussée d'Archimède qui définit la valeur de la vitesse U_s de la particule. Son déplacement selon \mathbf{e}_z et sa symétrie sphérique impose que seule la composante verticale F_z de cette force est non nulle. D'après [5] celle-ci est donnée par l'intégration

$$F_z = \eta\pi \int_0^\pi r^4 \sin^3\theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{E^2\Psi}{r^2 \sin^2\theta} \right) d\theta. \quad (2.11)$$

En insérant la solution de la fonction de courant trouvée en (2.5) pour $\alpha = 3/4$ on retrouve le résultat bien connu de la résistance de Stokes

$$F_z = 6\pi\eta a U_s. \quad (2.12)$$

La force est positive, i.e. la force hydrodynamique exercée par le fluide sur la particule s'oppose à son déplacement. Ainsi pour maintenir une vitesse constante il faut appliquer au moins une force extérieure de même magnitude et de sens opposé : $\mathbf{F}_{ext} = -\mathbf{F}$. On définit alors la mobilité hydrodynamique par $\mu_0 = 1/(6\pi\eta a)$. Soit le coefficient de diffusion de la sphère tiré de la formule d'Einstein

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.13)$$

2.1.3 Confinement

La vitesse de sédimentation d'une particule et l'écoulement du liquide engendré autour d'elle sont modifiés par la présence d'un mur, voir Fig 2.2. La force de trainée, le coefficient de diffusion et la mobilité de la particule, sont également affectés. Une conséquence est le ralentissement de la particule qui ressent une force hydrodynamique de résistance plus importante qu'en l'absence de paroi. Cette force va dépendre de la distance entre la particule et le mur.

Lorentz [45] au début du 20^{ième} siècle utilise les coordonnées bipolaires [5] et le théorème de réciprocité pour trouver une première approximation de la correction linéaire apportée par le mur sur la mobilité d'une sphère. Il traite le cas d'un déplacement perpendiculairement au mur à une vitesse constante et trouve que pour $a \ll h$ la mobilité perpendiculaire est donnée par

$$\mu_F^\perp = \mu_0 \left(1 - \frac{9}{8} \frac{a}{h} + O\left(\left(\frac{a}{h}\right)^2\right) \right). \quad (2.14)$$

Cette correction linéaire $-(9/8)a/h$ est négative, i.e. la vitesse de la particule diminue en s'approchant du mur. Un peu plus tard Brenner [46] confirme la solution de Lorentz dans le cas général libre de toute restriction sur h par rapport à a , et trouve les corrections non linéaires suivantes. Il réalise également le même raisonnement pour une sphère se déplaçant parallèlement à une paroi rigide

$$\mu_F^\parallel = \mu_0 \left(1 - \frac{9}{16} \frac{a}{h} + O\left(\left(\frac{a}{h}\right)^2\right) \right). \quad (2.15)$$

Dans ces approches on considère une condition classique de non glissement à la surface du

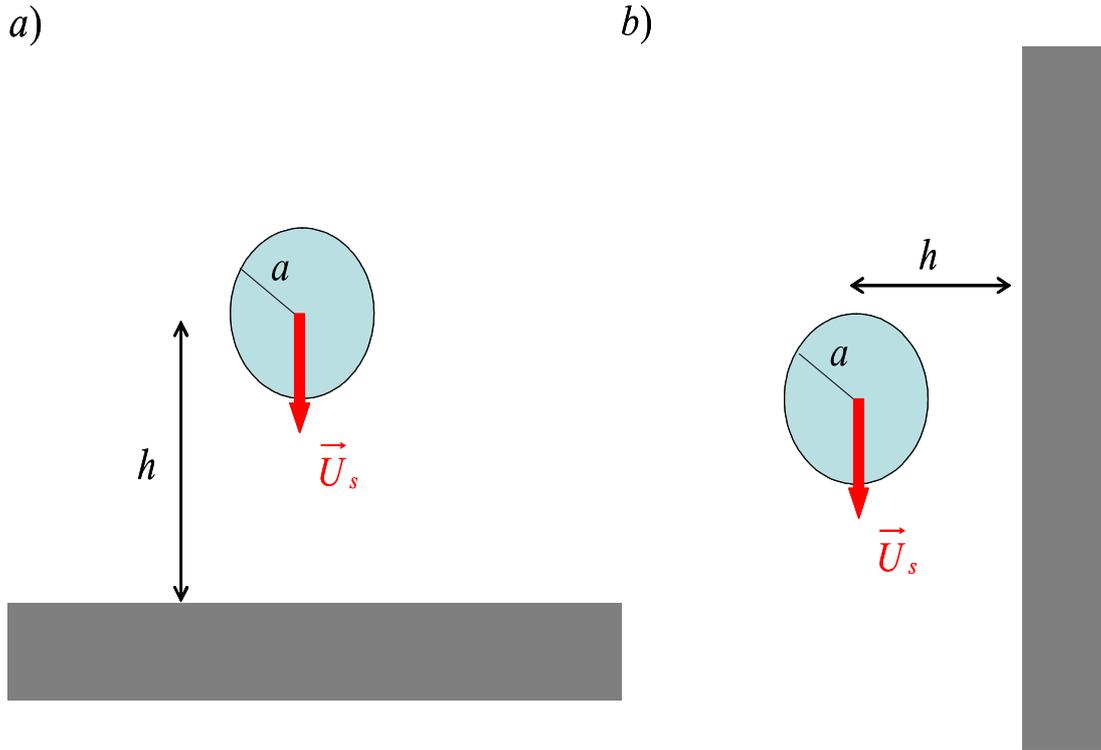


FIG. 2.2 – Sédimentation d’une sphère a) perpendiculairement et b) parallèlement à une surface plane rigide.

mur. Des travaux récents [23] ont montré que la mobilité et la diffusion parallèle d’une particule par rapport à une paroi rigide dépendent de la condition hydrodynamique, glissement ou non-glissement, au niveau de la paroi.

2.1.4 Interactions hydrodynamiques

La concentration en soluté influe sur la diffusion et les propriétés hydrodynamiques du fluide : viscosité, écoulement du fluide, taux de sédimentation des particules,... Einstein [47], [5] et Batchelor [50] se sont respectivement intéressés à la viscosité et la vitesse moyenne de sédimentation de système de particules en suspension en solution. On se limitera ici à traduire les résultats obtenus dans le cas de solutions diluées où les interactions entre particules sont négligeables et l’effet global du à la présence des particules se traduit simplement par la somme des effets dus à une particule unique.

Viscosité d’un système de particules

Les expériences mises en oeuvre pour mesurer la viscosité d’un fluide homogène, écoulement cisailé entre deux plans parallèles, entre deux cylindres en rotation, ou encore la chute

de billes dans un viscomètre, sont linéaires, c'est à dire que le travail appliqué pour maintenir constante la vitesse des limites de l'appareillage expérimental est directement proportionnel à la viscosité du fluide.

Soit un fluide limité par la surface de l'appareil expérimental S_0 . On note S_i la surface de la i ème particule insérée dans le fluide. Les particules sont supposées parfaitement sphériques, identiques et de petite taille devant les distances entre particules et la longueur caractéristique de l'appareil expérimental. On considère également la solution assez diluée : on néglige toutes interactions entre particules. Théoriquement on peut alors définir la viscosité de la suspension en fonction des deux états avec ou sans (0) particules en solution dans les mêmes conditions expérimentales

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{W}{W^{(0)}} = \frac{\int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}}{\int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi}^{(0)} \cdot \mathbf{v}^{(0)}}, \quad (2.16)$$

où $(\eta_0, \mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{\Pi}^{(0)}, W^{(0)})$ et $(\eta, \mathbf{v}, \mathbf{\Pi}, W)$ sont respectivement viscosité, champ de vitesse du fluide, tenseur de pression et contraintes agissant sur les limites du système S_0 . $d\mathbf{S}$ est un vecteur surface normal aux surfaces limitant le fluide.

Pour un écoulement rampant quasi statique, en l'absence de force nette extérieure, l'énergie cinétique de l'ensemble particules-fluide est négligeable et l'énergie potentielle reste constante quelque soit la configuration de la suspension. Ainsi dans le cas général le taux d'énergie E dissipé dans le système est égale à l'énergie de contrainte, ou travail, exercée sur toutes les surfaces solides en contact avec le fluide, i.e. limites de l'appareil de mesures S_0 et surfaces des particules $\sum_i S_i$, soit

$$E = \int_{S_0 + \sum S_i} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}. \quad (2.17)$$

Pour des particules de petites tailles on peut négliger force et couple hydrodynamique du fluide exercés à la surface des particules, soit

$$E = \int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v} = W. \quad (2.18)$$

En notant la condition d'égalité des champ de vitesses $\mathbf{v}^{(0)} = \mathbf{v}$ sur S_0 [5] on peut réécrire l'énergie de dissipation E comme la somme de l'énergie de dissipation sans particule $E^{(0)} = \int_{S_0} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi}^{(0)} \cdot \mathbf{v}^{(0)}$ plus une énergie intégrée sur la surface des particules $E^* = \sum_i \int_{S_i} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{v}^{(0)})$, i.e $E = E^{(0)} + E^*$. Soit la viscosité de la suspension

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{E}{E^{(0)}} = 1 + \frac{E^*}{E^{(0)}}. \quad (2.19)$$

Comme force et couple hydrodynamiques agissant sur les particules sont négligeables E^* se résume à l'énergie de dissipation due à la déformation par la présence de particules du champ de vitesse original sans particule. En écrivant le champ $\mathbf{v} - \mathbf{v}^{(0)}$ à l'aide des solutions de Lamb et en réalisant une expansion de Taylor de $\mathbf{v}^{(0)}$, chapitre 3 et 9 de [5], on trouve que E^* s'écrit comme l'intégrale sur le volume du fluide V_0 du produit de la fraction volumique locale de la distribution en particule ϕ supposée continue avec $\Phi^{(0)}$ l'énergie de dissipation local par unité de volume et de temps, soit

$$E^* = \frac{5}{2} \int_{V_0} \phi \Phi^{(0)} dV. \quad (2.20)$$

Par définition l'énergie de dissipation du fluide homogène sans particule est donnée par

$$E^{(0)} = \int_{V_0} \Phi^{(0)} dV.$$

Par conséquent pour des particules uniformément réparties dans le fluide, i.e. $\phi = \langle \phi \rangle = ct$, on obtient

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi. \quad (2.21)$$

Il s'agit de la formule d'Einstein. Les expériences montrent que cette relation n'est valide que pour des concentrations inférieures à 2%. Au-delà il faut introduire la correction d'ordre supérieur en ϕ^2 tenant compte des interactions hydrodynamiques à faible [5] ou forte concentration [48] et des collisions élastiques entre particules [49].

Sédimentation d'une solution diluée de particules

La vitesse de sédimentation d'une particule sphérique dans un fluide infini de viscosité η est donnée par

$$\mathbf{U}_s = \frac{2}{9} \frac{a^2 \Delta \rho}{\eta} \mathbf{g}, \quad (2.22)$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité entre la particule et le solvant et \mathbf{g} le champ de gravité.

La vitesse de sédimentation \mathbf{U} d'une particule d'une suspension colloïdale diffère de \mathbf{U}_s du fait des interactions hydrodynamiques entre particules. En ce sens $\mathbf{U} - \mathbf{U}_s$ est une quantité aléatoire de valeur moyenne non nulle qui dépend de la concentration ϕ en soluté. La vitesse de sédimentation moyenne d'une sphère d'une solution de N particules est définie en intégrant sur toutes les configurations possibles \mathcal{C}_N du système, soit

$$\bar{\mathbf{U}} = \frac{1}{N!} \int \mathbf{U}(\mathbf{r}_0 | \mathcal{C}_N) P(\mathcal{C}_N | \mathbf{r}_0) d\mathcal{C}_N, \quad (2.23)$$

où $\mathbf{U}(\mathbf{r}_0 | \mathcal{C}_N)$ est la vitesse d'une sphère test positionnée en \mathbf{r}_0 pour une configuration \mathcal{C}_N , et $P(\mathcal{C}_N | \mathbf{r}_0)$ la densité de probabilité de cette configuration.

Dans le cas général il est impossible de calculer cette intégrale. Cependant le problème se simplifie lorsqu'on étudie des solutions diluées de particules. Dans la limite $\phi \ll 1$ la chance que deux particules soient assez proche de la particule test en \mathbf{r}_0 pour influencer sa vitesse est négligeable. On peut donc se limiter dans cette approximation aux interactions uniquement à deux corps. De plus l'impénétrabilité des particules permet de justifier que toutes les configurations sont équiprobables. Ainsi la probabilité de trouver une sphère positionnée en $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$ s'écrit simplement

$$P(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0) = \begin{cases} n & \text{pour } r \geq 2a \\ 0 & \text{pour } r < 2a, \end{cases} \quad (2.24)$$

avec $\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 n$, et l'intégration sur toutes les configuration se résume à une simple intégration sur une sphère.

L'idée de Batchelor [50] est alors de décomposer la vitesse d'une particule test $\mathbf{U}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0)$ en une somme de vitesses dont leurs moyennes sont connues exactement en fonction des conditions et contraintes du problème et dont la valeur à \mathbf{r}_0 à la même dépendance que celle de la particule test à longue portée du à la présence d'une sphère en $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$, soit

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0) = \mathbf{U}_s + \mathbf{V}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0) + \mathbf{W}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0). \quad (2.25)$$

Quelles sont les vitesses \mathbf{V} et \mathbf{W} ?

La particule test, en plus de sa propre vitesse de sédimentation \mathbf{U}_s , va se déplacer sous l'effet du champ de vitesse existant au sein même du fluide. Celui-ci se limite dans notre cas de faible densité en particules au champ de sédimentation $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ créé par une seconde sphère située en $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$. Une solution pour $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ est donnée en (2.8). D'après la loi de Faxen [22], la vitesse \mathbf{V} alors engendrée sur la particule test est donnée simplement par

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0) = \mathbf{u}(\mathbf{r}_0 + \mathbf{r} | \mathbf{r}_0) + \frac{1}{6}a^2 \left\{ \nabla^2 \mathbf{u}(\mathbf{r}) \right\}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0}. \quad (2.26)$$

Hors cette dernière solution n'est pas suffisante car elle ne permet pas de vérifier la condition de non glissement imposée à la surface des particules. Pour cela on doit ajouter à \mathbf{U} le champ de vitesse \mathbf{W} décrivant la vitesse de sédimentation d'une particule centrée en \mathbf{r}_0 en présence d'une seconde particule centrée en $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$ qui vérifie simultanément les condition limites à la surface de chacune des particules. Une solution pour \mathbf{W} est discuté dans le livre de Happel

et Brenner [5].

Le calcul de la vitesse moyenne $\bar{\mathbf{U}} = \mathbf{U}_s + \bar{\mathbf{V}} + \bar{\mathbf{W}}$ réalisé par Batchelor [50] implique que la vitesse de sédimentation d'une particule dans une solution diluée varie à l'ordre linéaire en ϕ comme

$$\frac{U}{U_s} = 1 - 6,55\phi + O(\phi^2), \quad (2.27)$$

La correction linéaire se décompose comme une forte contribution négative du au "backflow", $-5,5\phi$, un petit effet positif du au gradient de pression, $0,5\phi$, et un dernier terme négatif du aux interférences avec les champs hydrodynamiques proches, $-1,55\phi$. Les corrections d'ordre supérieur en ϕ peuvent être calculées en tenant compte des interactions entre particules.

2.2 Transport phorétique de particules chargées

Le mécanisme physique à l'origine du déplacement de particules colloïdales chargées sous l'action d'un champ électrique ou d'un gradient de température diffère du mécanisme de sédimentation dans lequel une force de volume nette agit sur la particule, i.e. le poids. Chargées, des particules colloïdales s'entourent d'une couche de contre-ions présent en solution qui écranthe la charge de la particule. Un champ électrique ou un gradient de température appliqué à la solution interagit alors uniquement avec cette couche électrique pour produire une force interfaciale sur le fluide chargé proche de la particule. Cette force engendre l'écoulement du fluide à la surface des particules. Ce déplacement de liquide le long des particules implique leur mise en mouvement ; on parle alors de transport phorétique.

2.2.1 La double couche électrique

Une particule colloïdale insérée dans une solution aqueuse d'électrolyte peut acquérir spontanément une charge de surface. On explique son origine par différents mécanismes ; la dissociation de groupements ionisables constituant le colloïde, l'absorption spécifique d'espèces chargées en solution... etc. Cette charge de surface altère la distribution en ions de l'électrolyte. Les ions déjà présents en solution mais également les ions libérés directement par le colloïde se réarrangent pour former à la surface de la particule une couche électrique diffuse porteuse de charges de signe opposé à la charge de la particule, on la nomme double couche électrique, voir Fig. 2.3. On note λ son épaisseur caractéristique qui peut varier de quelques à une centaine de nanomètres en fonction de la charge de la particule et de la force de l'électrolyte (concentration en sel). La double couche électrique écranthe la charge de la particule, elle est donc à l'origine des interactions électrostatiques en solution : recouvrement

des doubles couches électriques de particules voisines.

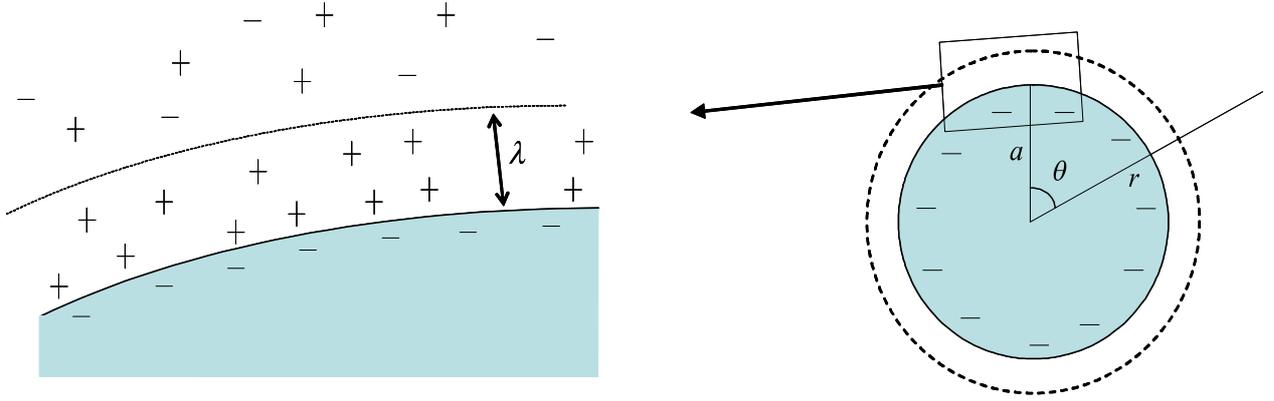


FIG. 2.3 – Zoom sur la double couche électrique de contre-ions formée autour d’une particule colloïdale chargée dans une solution d’électrolyte. Son épaisseur est donnée par la longueur de Debye λ .

Cet excès de contre-ions à la surface de la particule a pour conséquence la modification des propriétés du fluide dans la double couche électrique et l’apparition d’un champ électrique autour de la particule, $\mathbf{E} = -\nabla\Psi$ [4]. Le potentiel électrostatique Ψ est gouverné par l’équation de Poisson

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon}, \quad (2.28)$$

où $\varepsilon = \varepsilon_s\varepsilon_0$ est la permittivité diélectrique du solvant (dans l’eau à température ambiante $\varepsilon_s \simeq 80$) et $\rho(\mathbf{r}) = e(n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r}))$ la différence de charge entre la concentration en ions positifs et négatifs. La variable \mathbf{r} correspond à la distance au centre de la particule. Dans l’approximation du champ moyen proposée par Gouy [51] et Chapman [52] l’excès de densité de charge négative et positive (en considérant les ions monovalents) est régi par l’équation de Boltzmann

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = n_0 \left(e^{\mp \frac{e\Psi(\mathbf{r})}{k_B T}} - 1 \right), \quad (2.29)$$

où n_0 est la concentration en sel à l’infini. Le potentiel électrostatique suit alors l’équation de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) = \frac{2en_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \sinh\left(\frac{e\Psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right). \quad (2.30)$$

Dans l’approximation de la couche limite, i.e. $\lambda \ll a$, tout observateur à l’intérieur de la

double couche électronique voit la particule comme une surface plane infinie. Avec y la coordonnée verticale par rapport au mur, une solution analytique générale de (2.30) est alors donnée par

$$\Psi(y) = \frac{4k_B T}{e} \arctan h \left(\tanh \left(\frac{e\zeta}{4k_B T} \right) e^{-y/\lambda} \right), \quad (2.31)$$

où $\zeta = \Psi(y=0)$ dénote le potentiel à la surface de la particule et $\lambda^2 = (\varepsilon\varepsilon_0 k_B T) / (2n_0 e^2)$. La longueur de Debye λ donne alors une bonne approximation de l'épaisseur de la double couche électrique à la surface des particules. Dans une solution de sel monovalent de concentration $\rho_0 = en_0 = 10^{-2} M$ on obtient une longueur de Debye de $\lambda = 3nm$, dans de l'eau quasi pure on obtient $\lambda \approx 700nm$.

Dans la limite de Debye-Hückel, où l'énergie d'agitation thermique est largement supérieur à l'énergie potentielle d'un ion, i.e. $k_B T \ll e\Psi$, on simplifie Poisson-Boltzmann par

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = \frac{\Psi(\mathbf{r})}{\lambda^2}, \quad (2.32)$$

soit la solution simplifiée

$$\Psi(y) = \zeta e^{-y/\lambda}. \quad (2.33)$$

2.2.2 Forces interfaciales

L'ensemble particule chargée plus double couche électrique forme un corps neutre. Pourquoi alors observe-t-on le déplacement de particules colloïdales chargées sous un champ électrique ou un gradient de température ?

En réalité ce corps neutre n'est pas rigide. La double couche électrique écran la charge de la particule. Ainsi un champ extérieur appliqué à solution ne va pas interagir avec la particule mais produit une force sur le fluide chargé à sa surface. Cette force interfaciale est finie uniquement proche de la particule et s'annule à une distance B au delà de la longueur de Debye λ . Elle implique l'écoulement du fluide le long de la surface de la particule dû au flux osmotique des ions, voir Fig. 2.4 a). Ce déplacement de liquide le long de la particule entraîne alors son déplacement, voir Fig. 2.4 b) dans la direction opposée à l'écoulement. Si l'on veut avoir une image simple de ce mécanisme, on peut voir la particule comme un nageur qui avance en brassant le liquide autour d'elle.

La nature de la force interfaciale agissant sur le fluide chargé à l'intérieur de la couche B diffère en fonction du champ extérieur appliqué à la solution.

Sans champ extérieur le potentiel électrostatique à la surface d'une particule chargée crée un champ électrique normal, $E_y = -\partial_y \Psi$, qui à son tour crée une force normale sur les ions

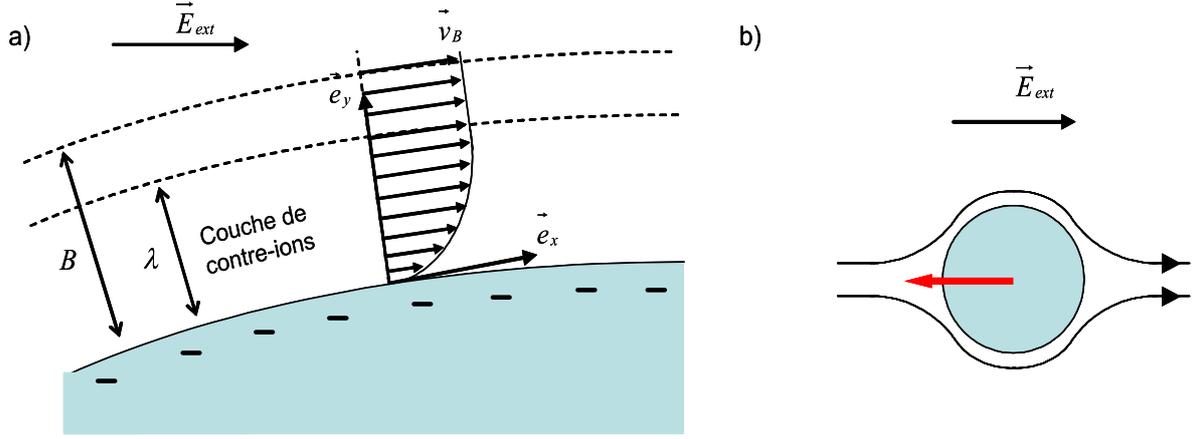


FIG. 2.4 – a) Les forces interfaciales proportionnelles au champ extérieur induisent l'écoulement du fluide à l'intérieur de la double couche électrique, soit \mathbf{v}_B la vitesse limite à l'extérieur de la double couche électrique, $B \geq \lambda$, b) Cet écoulement interfacial provoque le déplacement de la particule.

présents autour de la particule. La symétrie radiale impose que cette force s'annule lorsqu'on moyenne sur la particule sphérique. Des composantes tangentielles pour la force interfaciale n'apparaissent que lorsqu'on applique un champ extérieur à la solution.

Un champ électrique \mathbf{E}_∞ appliqué à la solution implique une force sur le fluide égale à

$$\mathbf{f} = \rho \tilde{\mathbf{E}}_\infty, \quad (2.34)$$

où $\rho(y)$ est la densité de charge à la surface de la particule s'exprimant à l'aide du potentiel électrostatique $\Psi(y)$ de la double couche par la relation de Poisson en (2.28). $\tilde{\mathbf{E}}_\infty$ est différent du champ infini \mathbf{E}_∞ du fait des différences de permittivité entre la particule et le solvant qui déforme le champ près de la particule. Dans la plupart des cas la permittivité des particules (ex : polystyrène $\varepsilon_p \simeq 2,4$) est largement inférieure à la permittivité du solvant (ex : eau $\varepsilon_s \simeq 80$), i.e. $\varepsilon_p \ll \varepsilon_s$. La résolution de l'équation de Laplace [53] impose alors qu'à la surface de la particule, $r = a$, la composante normale du champ électrique s'annule $E_y \simeq 0$ et la composante parallèle est multipliée par un facteur $3/2$: $E_x = (3/2)E_\infty \sin \theta$.

Cette force est différente dans le cas où on applique un gradient de température. Elle s'exprime à l'aide du tenseur de Maxwell $\Gamma_{ij} = \varepsilon (E_i E_j - \frac{1}{2} E^2 \delta_{ij})$, soit [41]

$$\mathbf{f} = \nabla \cdot \Gamma = -\rho \nabla \Psi - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon, \quad (2.35)$$

où le premier terme décrit l'action du champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla \Psi$ créé par la particule char-

gée, et le second la force diélectrique due à la variation spatiale de la permittivité conséquence d'une température non uniforme : $\nabla\varepsilon = (d\varepsilon/dT) \nabla T = \varepsilon\tau(\nabla T/T)$, où $\tau = d \ln \varepsilon / d \ln T$.

Aux forces \mathbf{f} il faut ajouter la force de pression $\nabla P = \nabla (nk_B T)$ qui traduit la pression osmotique due à la diffusion et la surcharge des contre-ions présents à la surface de la particule.

Remarque : A cause de la différence de conductivité thermique entre la particule et le solvant on pourrait s'attendre à ce que le gradient de température proche de la surface de la particule diffère du gradient de température ∇T appliqué à la solution. Or dans la plupart des situations expérimentales les conductivités sont équivalentes ainsi la résolution de l'équation de propagation de la chaleur $\Delta T = 0$ [60] impose que $\partial_y T$ et $\partial_x T$ sont seulement les projections de ∇T à la surface de la particule, i.e. $\partial_y T \propto \cos \theta$ et $\partial_x T \propto \sin \theta$.

2.2.3 Écoulement osmotique

Equation de Stokes dans l'approximation de la couche limite

On considère le cas de grandes particules où longueur de Debye λ et distance B sont petites devant le rayon a de la particule, i.e. $\lambda \ll B \ll a$. Dans ce cas les quantités hydrodynamiques varient rapidement dans la direction normale \mathbf{e}_y à la surface de la particule et plus lentement le long de l'interface selon \mathbf{e}_x . Soit $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$ les composantes normale et tangentielle du champ de vitesse du fluide engendré par la densité de force $\mathbf{f} = f_x \mathbf{e}_x + f_y \mathbf{e}_y$. On réalise l'approximation de lubrification ; les variations de la composante normale de la vitesse dans l'espace B sont négligeables devant celle de la composante parallèle, i.e. $v_y = 0$ proche de la particule et v_x ne dépend que de la variable y , $v_x = v_x(y)$, i.e. On note $\mathbf{v}_B = v_x(y = B) \mathbf{e}_x$ la vitesse limite du fluide atteint à la distance B , voir Fig. 2.4 a). Cette vitesse détermine alors la vitesse du fluide loin de la particule en dehors de la couche B de fluide.

Puisque l'on étudie le mouvement de particules micro/nanométriques dans un fluide visqueux engendrant des écoulements de l'ordre de quelques $\mu m.s^{-1}$ on peut considérer qu'à l'état stationnaire le champ de vitesse du fluide à l'intérieur de la couche limite est gouverné à petit nombre de Reynolds par l'équation de Stokes

$$\eta \nabla^2 v_i = \partial_i P - f_i, \quad (2.36)$$

où $i = (x, y)$, P la pression hydrostatique et f_i la projection de la densité de force sur l'axe i , soit

$$\partial_y P = f_y \quad (2.37)$$

$$\eta \partial_y^2 v_x = \partial_x P - f_x. \quad (2.38)$$

L'équation (2.37) impose pour la pression : $P = P_0 + \int_B^y f_y(y') dy'$. La double intégration de (2.38), en considérant une vitesse nulle à la surface de la particule $v_x(0) = 0$, permet d'obtenir la vitesse tangentielle limite [41],

$$v_B = \frac{1}{\eta} \int_0^B dy y (f_x - \partial_x P). \quad (2.39)$$

Les composantes normale et tangentielle de la densité de force variant avec l'angle polaire comme $f_x \propto \sin \theta$ et $f_y \propto \cos \theta$ la vitesse limite varie en $\sin \theta$ le long de la surface de la particule :

$$\mathbf{v}_B = -u_0 \sin \theta \mathbf{e}_\theta, \quad (2.40)$$

où $u_0 > 0$ est la valeur maximum atteinte par la vitesse limite pour un angle polaire égal à $\pi/2$ et s'exprime par les intégrales du gradient de pression et des composantes x et y de la densité de force donnée en (2.34) pour un champ électrique et en (2.35) pour un gradient de température. La vitesse acquise par la particule est alors donnée par la valeur moyenne de l'écoulement interfacial, $\mathbf{U} = \langle u_0 \sin \theta \mathbf{e}_\theta \rangle$ [27] soit $U = -(2/3)u_0$.

Dans le cas où seul un champ électrique \mathbf{E}_∞ est appliqué à la solution [27] la vitesse électrophorétique acquise par une particule est donnée par

$$\mathbf{U}_E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \mathbf{E}_\infty. \quad (2.41)$$

On retrouve la mobilité électrophorétique de Helmholtz-Smoluchowski $\mu_E = \varepsilon \zeta / \eta$ qui change de signe en fonction du potentiel de surface de la particule.

Dans le cas d'un gradient de température appliqué à la solution, l'intégration de (2.39) avec (2.35) [41] et [42] donne la vitesse thermophorétique d'une particule,

$$\mathbf{U}_T = -\frac{\varepsilon}{3\eta} (\zeta^2 + \zeta_T^2 (\tau - 3)) \frac{\nabla T}{T} + \frac{\varepsilon \zeta_T^2}{3\eta} \frac{\nabla n_0}{n_0}, \quad (2.42)$$

où l'expression $\zeta_T^2 = (2k_B T / e)^2 2 \ln \cosh(e\zeta / 4k_B T)$ est tirée de la solution de Poisson-Boltzmann donnée en (2.31). Le premier et second termes de (2.42) décrivent respectivement

la réponse de la double couche électrique et de l'électrolyte soumis à un gradient de température. $\nabla n_0/n_0$ traduit un gradient de salinité à l'intérieur de la solution. Dans un électrolyte non-uniforme la différence de chaleur de transport des ions et contre-ions considérés monovalents présents en solution implique un gradient de salinité $\nabla n_0/n_0 = -\alpha \nabla T/T$ [54] et la création d'un champ thermoélectrique macroscopique $E_0 = \delta\alpha k_B \nabla T/e$ [55]. α définit le coefficient de Soret réduit lié à la moyenne des chaleurs de transport de chaque espèce d'ions, et $\delta\alpha$ est similaire au coefficient de Seebeck caractérisant l'origine du champ thermoélectrique dans un métal sous une différence de température.

En identifiant $U = -(2/3)u_0$ à $U = -D_T \nabla T$ on obtient [41] et [42] la forme générale suivante pour le coefficient de transport thermique,

$$D_T = \frac{\varepsilon}{3\eta T} \left(\zeta^2 + \zeta_T^2 (\alpha + \tau - 3) - 3\delta\alpha \frac{k_B T}{e} \zeta \right). \quad (2.43)$$

En l'absence d'effet Soret et Seebeck de l'électrolyte ($\alpha = 0 = \delta\alpha$) D_T est strictement positif : τ varie de 1,25 à 0°C à 1,5 à 50°C, et que ce soit pour d'importantes charges de surfaces, $\zeta_T \ll \zeta$, ou pour des faibles charges de surface, $\zeta_T = (1/2)\zeta$, on a dans tous les cas $\zeta^2 - 3\zeta_T^2 > 0$. Les particules se déplacent alors vers les régions froides.

Dans l'approximation de Debye-Hückel et de la couche limite, i.e. $\lambda \ll a$, D_T varie avec le carré de la longueur de Debye et est indépendant de la taille des particules, $D_T \propto \lambda^2$, en accord avec les précédents travaux théoriques [38], [39], [40], [41] et les mesures expérimentales [56], [33], [28]. Pour des valeurs typique de α et $\delta\alpha$ on peut trouver un D_T négatif [42], soit le déplacement des particules dans les régions chaudes comme rencontré dans les expériences de Putman et Cahill [35] pour des électrolytes de sel (*NaCl* et *LiCl*).

Remarque : Dans tous nos calculs on a considéré la condition de non glissement à la surface des particules. Dans le chapitre 4 on montrera comment l'hypothèse du glissement hydrodynamique à la surface des particules modifie l'expression de D_T et permet de discuter de sa dépendance avec la taille des particules, [25], [43].

Écoulement lointain

L'écoulement osmotique du liquide à l'intérieur de la double couche électrique est à l'origine de l'écoulement dans le reste du fluide. Pour $B \ll a$ l'écoulement limite \mathbf{v}_B peut être vu comme la vitesse du fluide à la surface de la particule, i.e. $\mathbf{v}_B = \mathbf{v}(r = a)$. On parle alors de pseudo glissement à la surface de la particule. La dépendance en $\sin \theta$ de \mathbf{v}_B , voir (2.40), implique la même solution analytique donnée en (2.6) pour le champ de vitesse du fluide. L'incompressibilité du fluide, i.e. $v_r|_{r=a} = 0$ et la condition de glissement, i.e. $v_\theta|_{r=a} = -u_0 \sin \theta$ se traduit par le système d'équation suivant pour les coefficients α et β ,

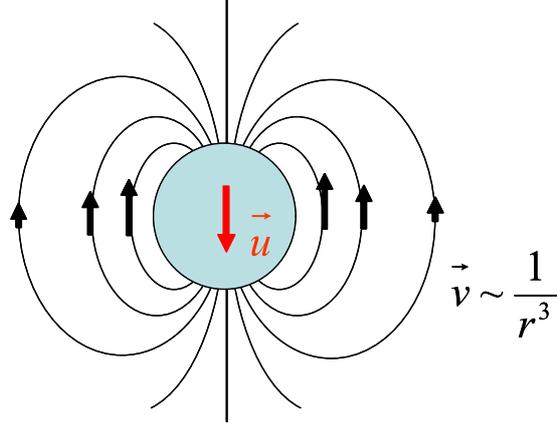


FIG. 2.5 – Champ de vitesse du fluide en $1/r^3$ créé autour d'une particule chargée se déplaçant sous l'action d'un champ extérieur (\mathbf{E} ou ∇T). Ecoulement du fluide et sens de déplacement de la particule sont opposés. : la particule agit comme une pompe.

$$\begin{aligned} 1 - 2\alpha + 2\beta &= 0 \\ 1 + 2\alpha + 2\beta &= 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

soit $\alpha = 0$ et $\beta = -1/2$, d'où

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = U \frac{a^3}{r^3} \left(\frac{1}{2} \sin \theta \mathbf{e}_\theta + \cos \theta \mathbf{e}_r \right). \quad (2.45)$$

Le champ de vitesse varie en $1/r^3$ différent de la variation en $1/r$ lors de la sédimentation de particules. Les lignes de courant d'un tel écoulement sont représentés sur la Fig. 2.5. La particule joue alors le rôle d'une pompe sur le fluide. L'intégration du champ de vitesse sur l'axe horizontal de symétrie de la particule ($\theta = \pi/2$) donne un flux égal à $-\pi a^2 u$ exactement opposé à celui de la particule. Il n'y a donc pas de "backflow". De plus un coefficient $\alpha = 0$ implique d'après (2.10) que la pression au sein du fluide n'est pas modifiée par l'écoulement à la surface de la particule, soit $P = P_0$ dans tout le fluide. De même on a bien d'après (2.11) aucune force hydrodynamique qui s'exerce sur la particule.

2.2.4 Confinement

Keh et Anderson [59] se sont intéressés à l'influence d'une paroi sur le transport électrophorétique d'une particule, voir Fig. 2.6. Ils ont utilisé la méthode perturbative des réflexions pour trouver les corrections en puissance de a/h apportées par la présence du mur sur la mobilité électrique. Ils ont trouvé

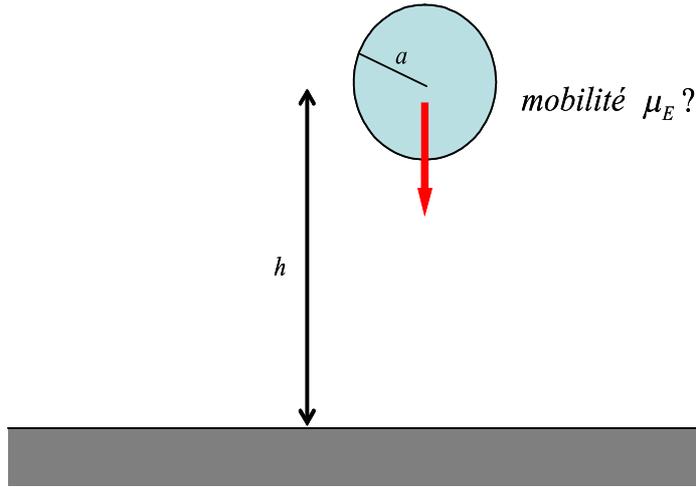


FIG. 2.6 – Particule se déplaçant perpendiculairement à un mur sous l’action d’un champ extérieur, h distance entre le centre de la particule et le mur. Quelle influence sur sa mobilité électrophorétique ?

$$\mu = \mu_E \left(1 - \frac{5 a^3}{8 h^3} + \frac{1 a^5}{4 h^5} - \frac{5 a^6}{8 h^6} + O\left(\frac{a^8}{h^8}\right) \right), \quad (2.46)$$

où $\mu_E = \varepsilon_0 \varepsilon_s \zeta / \eta$ est la mobilité électrique pour une particule dans un liquide infini. Contrairement à la sédimentation où la première correction est linéaire en a/h dans le cas de l’électrophorèse la correction est en $(a/h)^3$ avec un signe négatif, $-5/8$, qui montre bien que la particule ralentit en voyant le mur. Ce résultat est identique à celui trouvé dans le cas de la thermodiffusion confinée de particules d’aérosol [57].

Selon (2.14) et (2.46) la mobilité hydrodynamique varie plus rapidement que la mobilité électrophorétique.

2.3 Agrégation de particules colloïdales par confinement

Que cela soit sous l’effet de la gravité ou d’un champ extérieur le déplacement d’une particule en solution visqueuse engendre l’écoulement du fluide autour d’elle. Cet écoulement peut être ressenti par des proches voisines : interactions hydrodynamiques entre particules, [4], [5], [50].

Déposée par sédimentation sur une surface plane horizontale une particule ne crée plus d’écoulement autour d’elle. En effet c’était son mouvement relatif par rapport au fluide qui était à l’origine de l’écoulement du fluide. Pour une solution colloïdale assez diluée on observe alors la répartition au hasard des particules le long du mur par simple mouvement brownien,

voir Fig. 2.7.

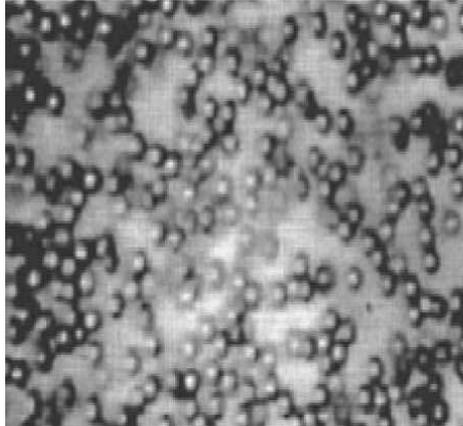


FIG. 2.7 – Image par microscopie optique de particules colloïdales de polystyrène de $1\mu m$ de rayon dans le plan adjacent au mur après leur déposition par sédimentation [15]. Les particules sont réparties de manière homogène le long du mur via leur mouvement brownien latéral.

La situation est différente lorsque les particules sont déposées sur un mur par électro ou thermophorèse. Même immobiles le long du mur les particules continuent de pomper le fluide autour d'elles : interaction du champ extérieur sur le fluide chargé à leur surface. L'écoulement alors engendré implique la formation d'agrégats de particules à deux dimensions le long du mur.

2.3.1 Déposition thermo ou électrophorétique

On s'intéresse à la déposition de particules colloïdales sur un plan horizontal par électro ou thermophorèse. Comme pour la sédimentation les particules vont s'immobiliser le long du mur. On note h la distance entre la particule et le mur. Cette hauteur est fixée par l'équilibre des forces interfaciales à l'origine du déplacement des particules et de la force électrostatique répulsive avec le mur.

Une situation surprenante se réalise lorsqu'on maintient le champ extérieur à l'intérieur de la solution : les particules s'agrègent le long du mur, voir Fig 2.8. Ces vingt dernières années ce type d'agrégations par confinement a été observé aussi bien sous un champ électrique [7]-[19] que plus récemment sous un gradient de température [20], [21]. Sur la figure 2.8 sont présentés les agrégats de particules obtenus par Böhmer en 1996 [8] et Weinert et Braun en 2008 [20].

Démarche expérimentale : Il s'agit de venir confiner à l'intérieur d'un film mince une solution de particules colloïdales, voir Fig. 2.9. La distance entre les deux parois du film peut

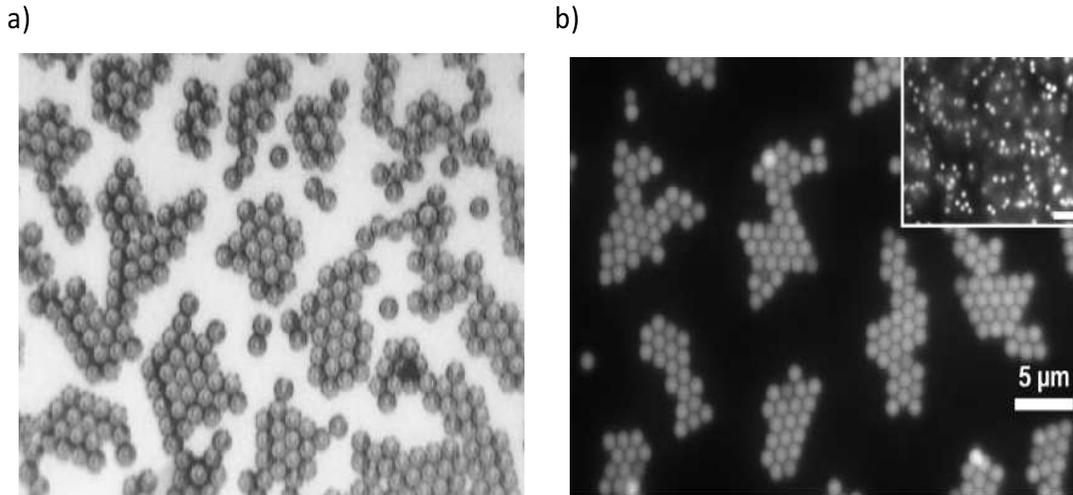


FIG. 2.8 – Formation d’agrégats de particules le long d’un mur (vu de dessus) pour des particules de polystyrène, a) de $10\mu m$ sous un potentiel de $1V$ [8], et b) de $1\mu m$ sous un gradient de température de $0,78K.\mu m^{-1}$ [20]. inset : système avant l’application du gradient de température.

varier de quelques millimètres à seulement quelques micromètres pour les expériences les plus récentes. Tout type de solution colloïdale peut être étudié ; la taille des particules, billes de latex, protéines ou molécules plus complexes, ..., peut osciller de quelques centaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Dans le cas des expériences d’électrophorèse le champ électrique à l’intérieur de la solution est créé en appliquant une différence de potentiel ΔV entre les deux parois. ΔV peut aller de quelques Volts à plus d’une centaine de Volts et peut être continu, [8], [9], [19] ou oscillant [10]- [18]. Pour les dispositifs de thermodiffusion confinée, le gradient de température dans la solution peut être réalisé de deux manières différentes, soit en venant réchauffer ou refroidir les parois à l’aide de thermostats [20], soit en chauffant la solution par l’intermédiaire d’un laser, [20], [21]. Les gradients mis en jeu dans ce type d’expériences sont très élevés et oscillent autour de $1K.\mu m^{-1}$. Dans la plupart des situations les expérimentateurs choisissent de refroidir la paroi basse et réchauffer la paroi haute afin de minimiser la convection à l’intérieur du film, instabilité de Rayleigh-Bénard. D_T étant positif pour les particules colloïdales étudiées elles se déplacent alors du haut vers le bas ; on observe ainsi les agrégats sur la plaque du bas. Les particules sont observées directement par un outillage optique simple mêlant microscope et caméra ou par fluorescence. Dans toutes les expériences on considère que le champ appliqué à la solution n’est pas modifié par la présence des particules et est parfaitement perpendiculaire aux parois.

La formation d’agrégats de particules colloïdales par confinement a été observée en pre-

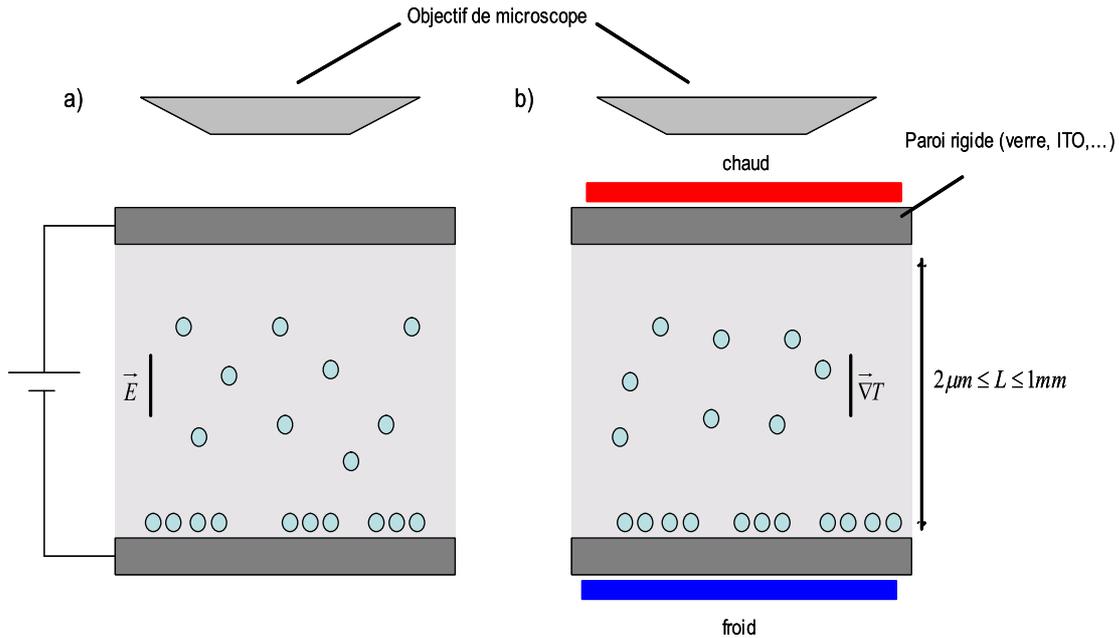


FIG. 2.9 – Dispositif expérimental utilisé pour observer l’agrégation de particules colloïdales le long d’une paroi. La solution colloïdale est insérée entre deux parois rigides, film mince de quelques micromètres, entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel *a)* ou de température *b)*. Les agrégats sont observés sur la partie basse du film.

mier lors d’expériences de déposition électrophorétique, aussi bien sous un champ électrique continu (dc) que discontinu (ac) ; pour des particules d’or [7] (dc) et [14], [12] (ac), pour des particules de polystyrènes [8], [19] (dc) et [11], [18] (ac) mais également sur des molécules biologiques : bactéries [13] (dc et ac) et cellules vivantes [17] (ac). On montre sur la figure 2.8 a) les agrégats obtenus par Böhmer pour des particules de latex de $10\mu m$ en solution dans l’eau et sous un potentiel de $1V$.

Plus récemment Weinert et Braun [20] et Di Leonardo *et al* [21] ont mis en évidence le même phénomène de formation de cristaux de particules colloïdales le long d’une interface rigide sous un gradient de température. Weinert et Braun [20] étudièrent une solution de particules de polystyrène et de silice dans l’eau de taille variant de $0.5\mu m$ à $10\mu m$. Le film fin d’une dizaine de micromètres était chauffé par un laser infrarouge correspondant à un gradient de température de l’ordre de $0.2 - 0.7K.\mu m^{-1}$. Une image des agrégats qu’ils ont observés est montrée sur la figure 2.8 b). Di Leonardo *et al* quand à eux étudièrent la formation d’agrégats pour une solution de particules de silice dans un mélange eau/glycérol à l’intérieur d’une chambre de $15\mu m$ dans laquelle régnait un gradient de température de $\sim 1K.\mu m^{-1}$. Le chauffage est également réalisé en focalisant un laser. L’avantage d’utiliser un gradient de température par rapport à un champ électrique est l’oxydation des parois.

En effet on observe plus rapidement la formation d'un dépôt sur les parois pour un champ extérieur électrique; ce dernier peut venir modifier direction et intensité du champ ainsi que l'écoulement du fluide le long de l'interface.

2.3.2 Attraction hydrodynamique

Dans un premier temps la formation de ces agrégats a d'abord été expliquée par des forces d'ordre électrostatique [7]; type Van der Waals. Mais la longue portée des interactions, jusqu'à six à sept fois le rayon de la particule donc supérieure à la longueur d'écrantage λ et la diminution des agrégations en augmentant la concentration en sel [8] ont remis en cause l'origine électrostatique des attractions entre particules.

Écoulement latéral : Böhmer [8] et Yeh [12] proposent les premiers un mécanisme hydrodynamique pour expliquer la formation des agrégats. En effet la réversibilité des agrégations [8], [21] et l'utilisation de particules tracers, [18], [20], ont confirmé le rôle crucial de l'écoulement osmotique créée à la surface des particules et donc l'origine hydrodynamique des attractions.

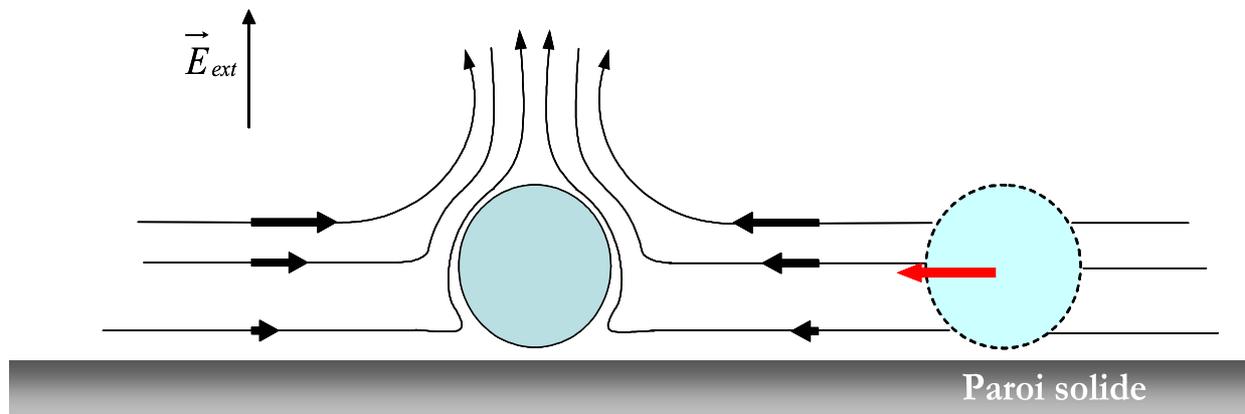


FIG. 2.10 – Soit une particule colloïdale maintenue immobile le long d'un mur sous un champ extérieur (\mathbf{E} ou ∇T). L'écoulement du fluide créé à sa surface est dévié par la présence du mur : on observe alors l'apparition d'un écoulement latéral le long du mur et en direction de la particule. Une seconde particule insérée dans un tel écoulement subit une force hydrodynamique et est attirée vers la première particule.

Soit une particule chargée déposée le long d'un mur par un champ extérieur, électrique ou gradient de température. L'interaction entre le champ extérieur appliqué à la solution et la couche de fluide chargé autour de la particule immobile implique toujours l'écoulement du fluide à sa surface. Cet écoulement osmotique est à l'origine d'un écoulement plus lointain qui est dévié par la présence du mur sous la particule. Il apparait alors un écoulement latéral

le long du mur et en direction de la particule. Le fluide remonte ensuite le long de la particule et vient s'enfuir au dessus d'elle, voir Fig. 2.10.

Une seconde particule insérée dans un tel écoulement subit une force de trainée hydrodynamique et est attirée vers la première particule. Ce duo nouvellement constitué peut attirer à son tour d'autres particules et former des agrégats.

Est-ce que la convection d'une particule par ce type d'écoulement est suffisamment importante par rapport à la diffusion brownienne? Le calcul du nombre de Peclet Pe permet de mesurer le rapport de la convection d'une particule de taille a dans un écoulement de vitesse u_0 sur la diffusion brownienne; $Pe = u_0 a / D$. Pour des particules de $1\mu m$ on a $D = k_B T / 6\pi\eta a \approx 2.10^{-13} m^2.s^{-1}$. L'ordre de grandeur de la vitesse du fluide est donnée par $u_0 = D_T \nabla T$. On trouve dans la littérature des coefficients de transport thermique de l'ordre de $D_T \approx 1\mu m^2.K^{-1}s^{-1}$, soit plongées dans un gradient d'environ $1K.\mu m^{-1}$ on a $u_0 \approx 1\mu m.s^{-1}$. On obtient alors un nombre de Péclet supérieur à la dizaine, $Pe \geq 10$. La convection des particules par l'écoulement latéral le long de la paroi est donc dominante par rapport à la diffusion brownienne; les attractions hydrodynamiques sont possibles.

L'origine hydrodynamique des agrégations est confortée par leur réversibilité. L'inversion du champ dans le mince film entraîne la destruction des agrégats, voir Fig. 2.11. Cette destruction est plus rapide que si l'on éteignait simplement le champ extérieur. Elle n'a donc pas pour origine la simple diffusion brownienne et les répulsions électrostatiques entre particules mais elle est bien la conséquence d'un écoulement le long du mur non plus dirigé vers les particules mais vers l'extérieur, voir Fig 2.11 e).

De plus l'utilisation de particules tracers a pu confirmer la présence d'un écoulement latéral le long du mur. Weinert et Braun [20] ont préparé dans un film mince un mélange de particules colloïdales de $10\mu m$ et $0,5\mu m$ de rayon. Sous leur propre poids les grosses particules sont rapidement déposées sur le mur alors que les petites restent plus longtemps en suspension. L'application d'un gradient de température implique tout d'abord la déposition des petites particules sur le mur et ensuite leurs convections et leurs accumulations autour des grosses particules, voir Fig.2.12. L'agrégation des petites particules autour d'une grosse ne peut s'expliquer que par la présence d'un écoulement latéral le long du mur introduit par les grosses particules.

2.3.3 Mesures expérimentales du potentiel et de la force attractifs

Les théories et expériences de ces dix dernières années ont donc approuvé l'origine hydrodynamique des agrégations de particules le long d'un mur rigide. Les toutes récentes expériences de thermophorèse en milieu confiné ont permis de mesurer les forces hydrodynamiques mises en jeu.

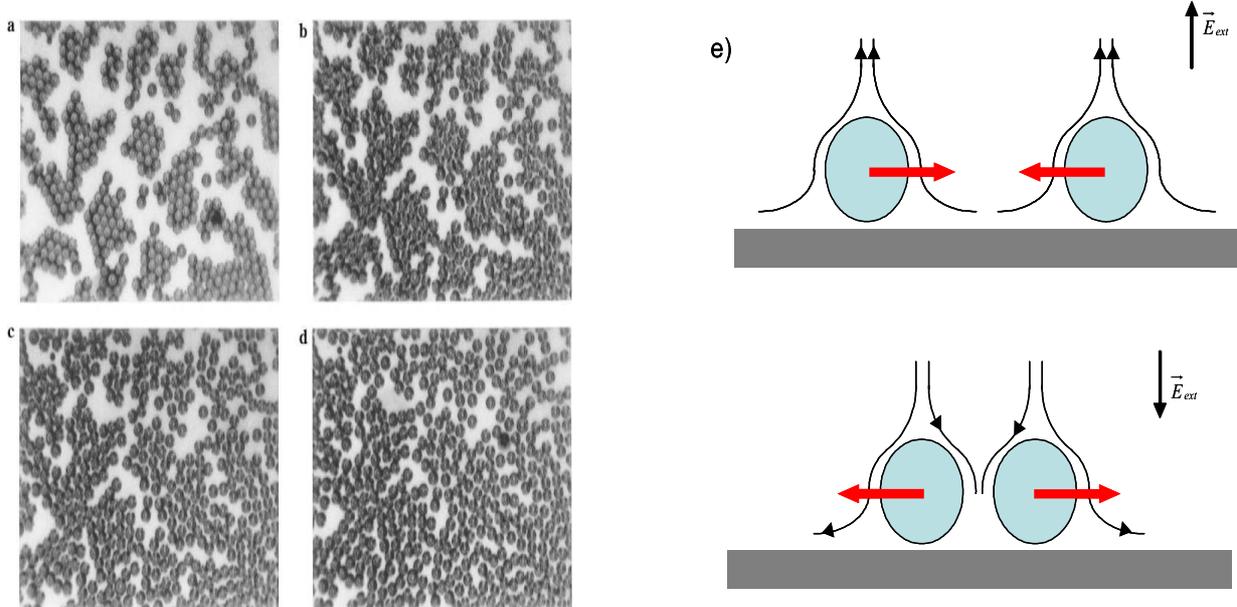


FIG. 2.11 – Destruction, rapide des agrégats de particules de $10\mu m$ suite à inversion du potentiel (+1V à -1V) après 0s, a, 20s, b, 40s, c et 60s, d. [8]. e) La direction du champ extérieur appliqué à la solution régit les sens de l'écoulement à la surface des particules, soit leur attraction ou leur répulsion.

En plus d'observer la formation d'agrégats sous un gradient de température Weinert et Braun [20] et Di Leonardo *et al* [21] ont tenté de quantifier ce phénomène d'agrégation en mesurant pour le premier le potentiel effectif attractif de paire et pour le second la force attractive qu'il existe entre deux particules le long d'une paroi.

Weinert et Braun [20] utilisèrent la méthode expérimentale du suivi de particule unique dans le but de déterminer le pseudo potentiel attractif existant entre deux particules de polystyrène de $2\mu m$ de rayon sous un gradient de température de $0.28K.\mu m^{-1}$. On utilise ici le terme "pseudo" pour le potentiel pour souligner que le mouvement des particules ne provient pas d'une force nette agissant sur les particules mais d'un écoulement persistant. Il s'agit de forces hydrodynamiques qui ne sont donc pas conservatrices. On peut cependant définir un pseudo potentiel hydrodynamique permettant de décrire et prédire le comportement des particules sous l'écoulement. Weinert et Braun [20] déduisent le pseudo potentiel $\Delta V(d)$ de la fonction de corrélation de paire dans une distribution de Boltzmann décrivant le nombre de paire de particules séparées d'une distance comprise entre d et $d + \Delta d$, avec $\Delta d \ll d$. On montre sur le graphe 2.13 les mesures expérimentales du potentiel obtenues, cercles noirs. Le potentiel est négatif ce qui montre le caractère attractif des interactions. Attractions qui sont d'ailleurs non négligeables devant l'agitation thermique, elles atteignent plus de $-3k_B T$.

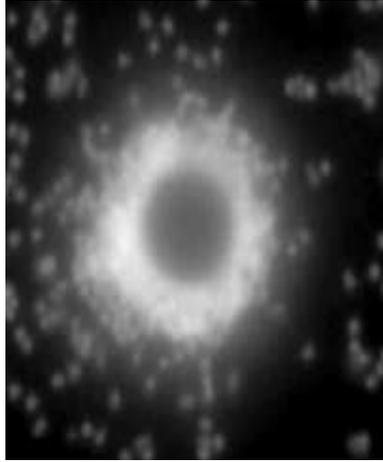


FIG. 2.12 – De petites particules tracers (en gris) de $0,5\mu m$ sont utilisées pour observer l'écoulement créé autour d'une particule (en noir) de $10\mu m$ déposée le long d'un mur. L'accumulation des tracers sous la particule confirme l'importance de l'écoulement osmotique sur la dynamique d'agrégation des particules. [20]

Plus récemment Di Leonardo *et al* [21] ont mesuré expérimentalement la force hydrodynamique entre des particules de silice de $2\mu m$ de diamètre et plongées dans un gradient de température d'environ $1K.\mu m^{-1}$. Des pinces optiques holographiques sont utilisées pour isoler une seule paire de particules et faire varier la distance entre les particules pour jauger leur attraction [58]. La force hydrodynamique alors mesurée est donnée sur le graphe 2.14.

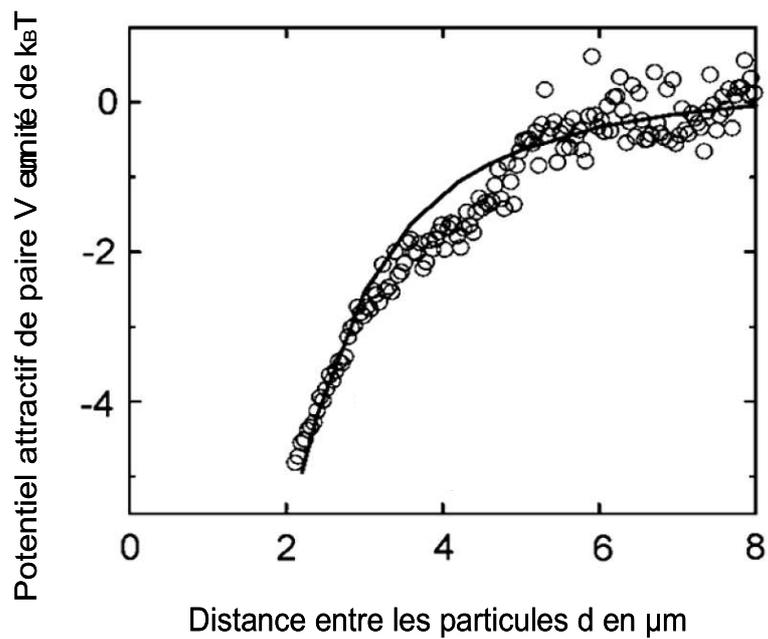


FIG. 2.13 – Potentiel attractif de paire mesuré par la méthode de suivi de particule unique [20] (cercles noirs); taille des particules $a = 2\mu m$ et gradient de température $0.28K.\mu m^{-1}$. La courbe donne le résultat de l'intégration numérique de l'équation de Stokes.

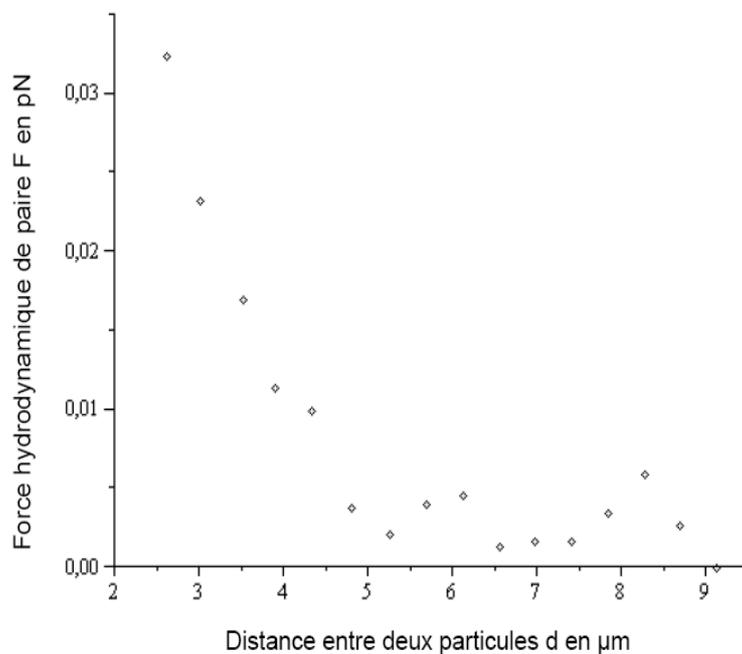


FIG. 2.14 – Mesure expérimentale (cercle) de la force attractive hydrodynamique entre deux particules de silice de $1\mu m$ en fonction de leur distance, Di Leonardo *et al* [21].

Chapitre 3

Écoulement autour d'une particule confinée

L'agrégation de particules colloïdales chargées déposées le long d'une paroi rigide par électrophorèse ou thermophorèse trouve donc son origine dans un écoulement latéral créé le long du mur. Il s'agit donc d'interactions attractives hydrodynamiques.

Jusqu'à présent seul l'étude théorique de la dynamique de déposition phorétique de particules perpendiculairement à un mur a été traitée. Keh et Anderson [59] se sont intéressés uniquement à la vitesse électrophorétique d'une particule en fonction de sa distance par rapport au mur. Ils n'ont pas analysé en détail le champ de vitesse du fluide autour d'une particule immobile le long du mur. C'est Solomentsev *et al* [9] et ensuite Ristenpart *et al* [11] qui sont les premiers à proposer une solution pour le champ latéral créé le long du mur. L'équation régissant l'écoulement est résolue numériquement dans le système de coordonnées bipolaires [46]. A large distance ils trouvent que l'écoulement radial le long du mur sur l'axe de la particule, i.e. $z \simeq h$, varie comme un $1/r^4$.

Les conditions limites imposées à la surface de la particule et sur le mur compliquent la recherche d'une solution analytique pour le champ de vitesse créé autour d'une particule confinée. Il est d'ailleurs en général difficile de trouver un système simple de coordonnées permettant de décrire le champ de vitesse d'un fluide autour de deux corps solides dont l'un ne présente pas de symétrie sphérique.

Pour surmonter cette difficulté de conditions aux bords nous allons utiliser deux méthodes itératives : la méthode des réflexions introduite par Faxen [22] en 1922 et la méthode dite d'Oseen reposant sur l'étude de la transformée de Fourier du champ de vitesse. Dans ces deux méthodes il s'agit de réaliser un développement perturbatif du champ de vitesse créé autour de la particule. Chaque ordre du développement améliore alors les conditions limites imposées par le système. Un résultat représentatif est illustré sur la figure 3.9 où la convergence, l'amplitude et le comportement à courte et longue distance du champ de vitesse du fluide sont discutés en détail en fonction de l'ordre k de l'expansion perturbative réalisée. Enfin nos résultats sont comparés avec les récentes mesures du potentiel attractif hydrodynamique

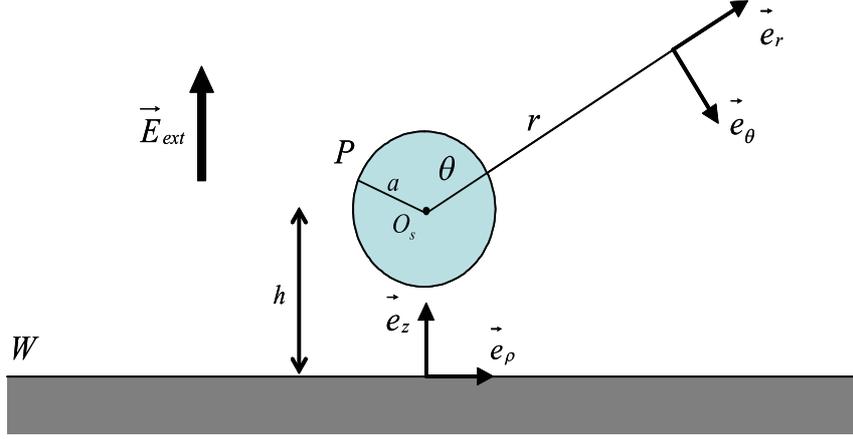


FIG. 3.1 – Particule P de rayon a confinée le long d'un mur W à une hauteur h et sous un champ extérieur \mathbf{E}_{ext} . r, θ coordonnées sphériques liés au centre de la particule, ρ, z coordonnées cylindriques liés au mur.

entre deux particules [20] et [21].

3.1 Equation de Stokes et conditions limites

On considère donc une particule sphérique P à l'arrêt et déposée le long d'un mur W . On note a le rayon de la particule et h sa distance par rapport au mur, voir Fig. 3.1. La solution est soumise à un champ extérieur \mathbf{E}_{ext} (gradient de température ∇T ou champ électrique \mathbf{E}_∞) qui maintient la particule contre le mur. Au système mur-particule on définit le repère sphérique ($O_s, \mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$) lié au centre de la particule avec r la distance au centre, θ l'angle polaire et φ l'angle azimutal.

Le champ de vitesse du fluide dans le repère sphérique est donné par

$$\mathbf{u} = u_r \mathbf{e}_r + u_\theta \mathbf{e}_\theta + u_\varphi \mathbf{e}_\varphi. \quad (3.1)$$

La symétrie azimutale du système impose $u_\varphi = 0$.

\mathbf{u} est gouverné par l'équation générale de Navier-Stokes

$$\rho_f \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) + \nabla P = \eta \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (3.2)$$

où P est la pression hydrostatique, η la viscosité et ρ_f la densité du fluide. \mathbf{u} vérifie également l'équation de continuité pour un fluide incompressible

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.3)$$

On s'intéresse ici à des particules de taille nano et/ou micrométriques, $10^{-7} \leq a \leq 10^{-5}$, en solution aqueuse $\eta \simeq 10^{-3} Po$ et $\rho \simeq 10^3 kg.m^{-3}$, générant des écoulements de quelques micromètres par seconde, $u_0 \simeq 1 \mu m.s^{-1}$, soit un nombre de Reynolds, $Re = (\rho u_0 a) / \eta \ll 1$. On peut donc négliger le terme quadratique $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$ devant le terme visqueux $\eta \nabla^2 \mathbf{u}$. Ainsi à l'état stationnaire on obtient l'équation de Stokes

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla P. \quad (3.4)$$

Les conditions limites du problème sont imposées par le mur et la particule. L'action du champ extérieur sur le fluide chargé autour de la particule se traduit par l'écoulement osmotique tangentielle limite \mathbf{v}_B à la distance B de la surface de la particule. Dans le cas $\lambda \ll B \ll a$, cette vitesse peut s'assimiler à la vitesse à la surface de la particule. La particule étant solide et le fluide incompressible il n'y a pas de composante normale pour la vitesse, soit la première condition limite, voir (2.40)

$$\mathbf{u}|_P = -u_0 \sin \theta \mathbf{e}_\theta. \quad (3.5)$$

Le mur ajoute une nouvelle condition limite sur le champ de vitesse du fluide. Le champ extérieur appliqué à la solution est toujours considéré comme parfaitement perpendiculaire au mur et l'on considère qu'il n'est pas altéré par les particules; il implique donc aucun écoulement tangent au mur. De plus pour les mêmes raisons que sur la particule, le mur est solide et le fluide incompressible, il n'y a pas de vitesse normale sur le mur, soit la condition classique de non glissement

$$\mathbf{u}|_W = 0. \quad (3.6)$$

Enfin aucune force n'agissant sur le reste du fluide, on a à l'infini

$$\mathbf{u}_\infty = 0. \quad (3.7)$$

Remarque : La permittivité du solvant ($\varepsilon_{eau} = 80$) est souvent supérieure à celle des particules colloïdales ($\varepsilon_{polystyrène} \simeq 2, 4$). Le champ électrique appliqué à la solution est donc altéré par les particules confinées le long d'une paroi. En particulier il possède maintenant une composante tangentielle à la paroi non nulle. L'interaction de ce champ avec la double couche électrique présent le long de la paroi entraîne un écoulement, [14], [16]. Pour une fine couche électrique de faible épaisseur devant la taille de la particule on considère alors une condition de pseudo glissement à la surface de la paroi. L'écoulement total autour d'une particule confinée est donc la superposition d'un champ créé à sa surface et à la surface

du mur. Ristenpart *et al.* [10], [11] montrent que sens et amplitude de ce dernier dépend du potentiel des particules et des propriétés de l'électrolyte. L'amplitude de l'écoulement créé à la surface de la paroi est du même ordre de grandeur que celui créé à la surface des particules, légèrement dominant à grande distance. Sa prise en compte est alors indispensable pour quantifier les attractions hydrodynamiques entre particules.

Dans notre travail nous étudierons en particulier l'agrégation de colloïdes soumis à un gradient de température. Les conductivités thermiques des colloïdes étudiés et du solvant étant quasi identiques le gradient de température appliqué à la solution n'est que très peu altéré par les particules. Il reste perpendiculaire au mur et la condition de non glissement sur le mur est justifiée. En revanche pour des suspensions colloïdales où la différence de conductivité thermiques entre solvant et soluté est importante l'écoulement à a surface de la paroi doit être pris en compte.

3.2 Ecoulement sans confinement

3.2.1 Equation de Stokes en coordonnées sphériques

On s'intéresse tout d'abord à la solution analytique du champ de vitesse du fluide autour d'une particule sphérique non confinée.

Pression et champ de vitesse du fluide sont toujours régis par l'équation de Stokes $\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla P$ et d'incompressibilité $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$. La combinaison de ces deux équations impose que la pression soit une fonction harmonique, i.e. $\nabla^2 P = 0$, soit en coordonnées sphériques

$$P(\mathbf{r}) = \eta u_0 \sum_n p_n \frac{4n-2}{n+1} \frac{a^n}{r^{n+1}} P_n(c), \quad (3.8)$$

où P_n représente le polynôme de Legendre d'ordre n , $c = \cos \theta$ et p_n des coefficients. Ici le facteur $\frac{4n-2}{n+1}$ est introduit pour des raisons de simplifications des prochaines expressions. Le gradient de la pression s'écrit alors

$$\nabla P = -\eta u_0 \sum_n p_n \frac{4n-2}{n+1} \frac{a^n}{r^{n+2}} ((n+1) P_n(c) \mathbf{e}_r + s \mathbf{e}_\theta \partial_c P_n(c)), \quad (3.9)$$

où $s = \sin \theta$ et $\partial_c = -(1/\sin \theta) \partial_\theta$.

De plus dans le système de coordonnées sphériques le Laplacien et la Divergence de $\mathbf{u} = u_r \mathbf{e}_r + u_\theta \mathbf{e}_\theta$ s'écrivent

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{u} &= \frac{1}{r^2} \left[(-2 + 2r\partial_r + r^2\partial_r^2 + (s^2\partial_c - 2c)\partial_c) u_r + \frac{2}{s} (s^2\partial_c - c) u_\theta \right] \mathbf{e}_r \\ &+ \frac{1}{r^2} \left[-2s\partial_c u_r + \left(r(2 + r\partial_r)\partial_r + (s^2\partial_c - 2c)\partial_c - \frac{1}{s^2} \right) u_\theta \right] \mathbf{e}_\theta, \quad (3.10)\end{aligned}$$

et

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 u_r) - \frac{1}{rs} (s^2 \partial_c - c) u_\theta, \quad (3.11)$$

La complexité de ces deux dernières expressions provient du fait que les vecteurs unitaires de la base $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta)$ dépendent de θ , en particuliers leurs dérivées ne sont pas constantes : $\partial_\theta \mathbf{e}_r = -\mathbf{e}_\theta$ et $\partial_\theta \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_r$.

3.2.2 Solution générale pour \mathbf{u}

L'équation de Stokes (3.4) correspond à un système d'équations différentielles à deux variables r et θ pour les composantes sphériques u_r et u_θ du champ de vitesse. Une solution peut être trouvée en utilisant la méthode de séparation des variables. De plus le terme de droite dans l'équation de Stokes peut se mettre sous la forme

$$\nabla^2 \mathbf{u} = L_r \mathbf{e}_r + L_\theta \mathbf{e}_\theta, \quad (3.12)$$

où L_r et L_θ sont des opérateurs homogènes d'ordre 2 en fonction de la variable r , voir (3.10). Il est donc pratique de chercher une solution de u_r et u_θ comme une série en puissance de $1/r$ qui forme une base complète. Une solution générale de l'équation de Stokes (3.4) en coordonnées sphériques, [60], peut s'écrire alors sous la forme d'une série de Fourier

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = u_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{r^n} (R_n(\theta) \mathbf{e}_r + T_n(\theta) \mathbf{e}_\theta), \quad (3.13)$$

où R_n et T_n sont des fonctions dépendant uniquement de l'angle polaire θ qu'il reste à définir. On obtient alors le Laplacien de la vitesse en utilisant (3.10)

$$L_r = u_0 \sum_n \frac{a^n}{r^{n+2}} \left((n^2 - n - 2 + (s^2\partial_c - 2c)\partial_c) R_n + \frac{2}{s} (s^2\partial_c - c) T_n \right) \quad (3.14)$$

$$L_\theta = u_0 \sum_n \frac{a^n}{r^{n+2}} \left(-2s\partial_c R_n + \left(n(n-1) + (s^2\partial_c - 2c)\partial_c - \frac{1}{s^2} \right) T_n \right), \quad (3.15)$$

et la divergence en utilisant (3.11)

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = -u_0 \sum_n \frac{a^n}{r^{n+1}} \left((n-2)R_n + \frac{1}{s} (s^2 \partial_c - c) T_n \right). \quad (3.16)$$

Les expressions du Laplacien (3.14) et de la divergence (3.16) de la vitesse et de la pression (3.9) insérées dans l'équation de Stokes (3.4) et d'incompressibilité (3.3) amènent au système d'équations différentielles suivant pour les fonctions R_n et T_n

$$(s^2 \partial_c - c) \partial_c R_n + (n^2 - 3n + 2) R_n + (4n - 2) p_n P_n = 0 \quad (3.17)$$

$$-ns \partial_c R_n + n(n-1) T_n + \frac{4n-2}{n+1} p_n s \partial_c P_n = 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{s} ((c^2 - 1) \partial_c + c) T_n - (n-2) R_n = 0, \quad (3.19)$$

Ce système peut se résoudre à chaque ordre n . R_n et T_n se décomposent alors comme la somme d'une solution homogène liée à un coefficient a_n dans le cas où le gradient de pression est nul $\nabla P = 0$, et d'une solution inhomogène liée à un coefficient p_n dans le cas où le gradient de pression est non nul $\nabla P \neq 0$. On trouve

$$\begin{aligned} R_n(c) &= a_n P_{n-2}(c) + p_n P_n(c) \\ T_n(c) &= a_n \frac{s}{n-1} \frac{dP_{n-2}(c)}{dc} + p_n \frac{n-2}{n(n+1)} s \frac{dP_n(c)}{dc}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Connaître une solution exacte du champ d'écoulement c'est connaître le jeu de coefficient a_n et p_n . Ceux-ci sont fixés par la conditions à la surface de la particule.

Les solutions homogènes R_n^{hom} et T_n^{hom} sont définies uniquement pour $n \geq 3$. Supposons $a_1 \neq 0$ et $a_2 \neq 0$, pour $n = 1$ et $n = 2$ on aurait

$$\frac{a}{r} \left((a_1 + a_2) \mathbf{e}_r + a_1 \frac{c-1}{s} \mathbf{e}_\theta \right).$$

Lorsque $\theta \rightarrow 0$, i.e le long de l'axe vertical au dessus de la particule et passant par son centre, on a $(c-1)/s \sim (1/2)\theta$; il n'y a donc pas de problème. Par contre lorsque $\theta \rightarrow \pi$, i.e. le long de l'axe vertical au dessous de la particule et passant par son centre on a $(c-1)/s \sim 2/(\theta - \pi)$. Cette expression diverge d'où

$$a_1 = 0. \quad (3.21)$$

De plus la condition d'incompressibilité du fluide impose un flux nul à la surface de la particule, soit $\int_P \mathbf{u} d\mathbf{S} = a^2 \int_0^\pi u_r \sin \theta d\theta = 2a_2 = 0$, d'où

$$a_2 = 0. \quad (3.22)$$

Remarque : Notre solution (3.13) pour le champ de vitesse \mathbf{u} avec les expressions (3.20) peut être comparée à la solution proposée par Brenner [46] en 1961 dans son étude du déplacement d'une sphère sous l'action d'une force de volume perpendiculairement à un mur. L'auteur développe la fonction de courant Ψ solution de l'équation de Stokes pour une particule sphérique dans le système de coordonnées bipolaires (ξ, t) , soit

$$\Psi = \frac{1}{(\cosh \xi - \cos t)^{3/2}} \sum_{n=0}^{\infty} U_n(\xi) \frac{P_{n-1}(t) - P_{n+1}(t)}{2n+1},$$

où les coordonnées bipolaires ξ et t s'expriment à l'aide des coordonnées cylindriques (ρ, z) liées au mur, voir Fig. 3.1 avec $r^2 = \rho^2 + (z - h)^2$, par

$$z + i\rho = ia \sinh \xi \cot \left(\frac{1}{2} (t + i\xi) \right), \quad (3.23)$$

et

$$U_n(\xi) = \alpha_n \cosh \left(n - \frac{1}{2} \right) \xi + \beta_n \sinh \left(n - \frac{1}{2} \right) \xi + \gamma_n \cosh \left(n + \frac{3}{2} \right) \xi + \delta_n \sinh \left(n + \frac{3}{2} \right) \xi, \quad (3.24)$$

avec $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ et δ_n des coefficients fixés par les conditions aux bords. On tire de la fonction de courant Ψ le champ de vitesse du fluide $\mathbf{u} = u_\rho \mathbf{e}_\rho + u_z \mathbf{e}_z$ par les simple dérivations

$$u_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial z} \quad \text{et} \quad u_z = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial \rho}. \quad (3.25)$$

On retrouve bien notre solution dépendant des polynômes de Legendre et de leurs dérivées.

3.2.3 Cas particuliers

La solution générale donnée en (3.13) peut s'appliquer au solution du champ de vitesse créée autour d'une particule sédimentant ou se déplaçant sous un champ extérieur.

Sédimentation : Soit $\mathbf{U}_s = -U_s \mathbf{e}_z$ la vitesse de sédimentation d'une particule de rayon a dans un fluide visqueux. La condition de non glissement à la surface de la particule impose pour le champ d'écoulement du fluide $u_r|_{r=a} = U_s c$ et $u_\theta|_{r=a} = -U_s s$. La solution de l'équation de Stokes donnée en (3.13) et (3.20) se réduit uniquement aux coefficients non

nuls a_3 et p_1 seuls porteurs de termes linéaires en c et s , soit

$$\begin{aligned} u_r &= U_s c \left(p_1 \frac{a}{r} + a_3 \frac{a^3}{r^3} \right) \\ u_\theta &= -U_s s \left(\frac{1}{2} p_1 \frac{a}{r} - \frac{1}{2} a_3 \frac{a^3}{r^3} \right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

La condition de non glissement à la surface de la particule implique alors

$$1 - p_1 - a_3 = 0 \quad \text{et} \quad 1 - \frac{1}{2} p_1 + \frac{1}{2} a_3 = 0, \quad (3.27)$$

soit

$$a_3 = -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad p_1 = \frac{3}{2}. \quad (3.28)$$

On retrouve le comportement en $1/r$ lié au coefficient p_1 non nul, voir (2.8).

Electrophorèse ou thermophorèse : On considère maintenant une particule se déplaçant à une vitesse \mathbf{U} sous un gradient de température ou un champ électrique. La condition de pseudo glissement à la surface de la particule $\mathbf{u}|_P = -(U + u_0) s \mathbf{e}_\theta$ avec $U = (-2/3)u_0$ impose de même les seuls coefficients a_3 et p_1 , soit

$$1 - p_1 - a_3 = 0 \quad \text{et} \quad 1 + p_1 - a_3 = 0, \quad (3.29)$$

d'où

$$a_3 = 1 \quad \text{et} \quad p_1 = 0. \quad (3.30)$$

L'écoulement varie alors en $1/r^3$, voir (2.45) et Fig 3.2 a).

Particule sous champ maintenue fixe : Il s'agit du même cas que précédemment mais cette fois-ci la particule est maintenue fixe dans le fluide. Expérimentalement on peut réaliser une telle immobilisation en utilisant des pinces optiques. Ces pinces exercent alors sur la particule une force nette \mathbf{F} s'opposant aux forces interfaciales osmotiques à l'origine de son déplacement. La vitesse acquise par une particule libre pour une telle force est donnée par la formule de Stokes : $\mathbf{U}_F = \mathbf{F}/6\pi\eta a \mathbf{e}_z$. $\mathbf{U}_F = -\mathbf{U}$ car la particule est immobile, avec \mathbf{U} la vitesse phorétique acquise par une particule non maintenue. Le champ de vitesse du fluide résultant se décompose alors comme la somme du champ de vitesse créé par l'écoulement osmotique, $a_3 = 1$, et un champ créé par la force exercée par les pinces optiques : écoulement de Stokes $a_3 = -1/2$ et $p_1 = 3/2$,

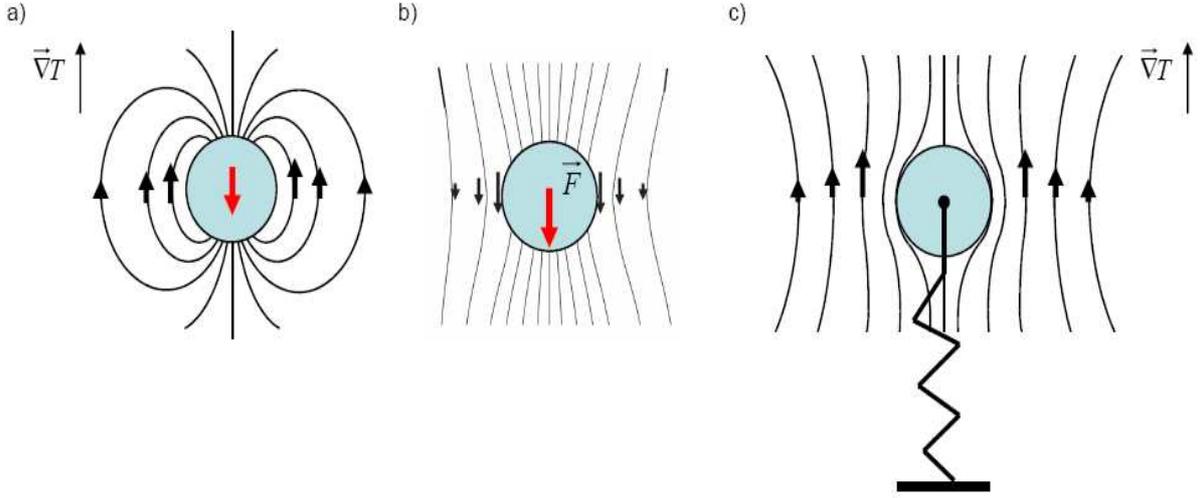


FIG. 3.2 – Écoulement autour d’une particule sphérique dans un fluide infini *a)* sous un champ extérieur $v \sim 1/r^3$, *b)* soumis à une force de contact constante (sédimentation) $v \sim 1/r$ et *c)* sous un gradient de température mais maintenue fixe $v \sim 1/r$.

$$\mathbf{u} = -\frac{3}{2}Uc \left(\frac{a}{r} - \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right) \mathbf{e}_r + \frac{3}{4}Us \left(\frac{a}{r} + \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right) \mathbf{e}_\theta, \quad (3.31)$$

soit les coefficients

$$a_3 = -1 \quad \text{et} \quad p_1 = 1. \quad (3.32)$$

L’écoulement autour de la particule est tracé sur la Fig 3.2 *c)*. Ce champ de vitesse est similaire au champ créé par une force de Stokes ; écoulement en $1/r$, avec juste une différence sur l’amplitude en $1/r^3$. La particule maintenue par des pinces optiques pompe le fluide plus fortement, écoulement en $1/r$, qu’une particule libre, écoulement en $1/r^3$.

On donne également le champ de pression exercé autour de la particule

$$p(\mathbf{r}) = u_0 \eta a \frac{\cos \theta}{r^2} + p_0, \quad (3.33)$$

où p_0 est la pression constante à l’infini. A l’aide de l’expression (2.11) on trouve l’expression de la force exercée sur la particule

$$F_z = 4\pi\eta a u_0, \quad (3.34)$$

différente de la force de Stokes $F_z = 6\pi\eta a u_0$ dans le cas d’une condition de non glissement à la surface de la particule.

La solution donnée en (3.31) est intéressante pour la suite de notre problème car elle

correspond au cas particulier où la particule est loin du mur, i.e. $h \rightarrow \infty$. Elle sera la condition initiale à notre méthode théorique utilisée pour trouver le champ de vitesse du fluide autour d'une particule proche d'un mur.

La présence du mur complique la situation. La condition de non glissement (3.6) imposée à la surface du mur ; les composantes verticale et radiale du champ de vitesse sur le mur doivent être nulles, ne peut pas être vérifiée par le champ de vitesse donné en (3.13).

Ce problème de conditions limites peut être résolu en associant deux méthodes : la méthode des images et la méthode des réflexions définie par Lorentz [45] au début du 20^{ième} siècle. Il s'agit de méthodes itératives simples dans lequel les problèmes de valeurs limites sur le mur et sur la particule sont résolus successivement l'un après l'autre.

3.3 Confinement : Méthode des réflexions

3.3.1 Système image : particule ponctuelle

Charge ponctuelle près d'un diélectrique :

En électrostatique le problème d'une charge ponctuelle proche d'un plan conducteur infini est résolu par la méthode dite des Images [53]. La difficulté pour vérifier la condition fixée sur le potentiel électrique à la surface du mur est résolue en étudiant le système équivalent de deux charges images miroirs l'une de l'autre par rapport au mur. Le potentiel total est alors la somme des deux potentiels créés par chaque charge tel que le potentiel créé par la charge image permet de satisfaire la condition sur le mur.

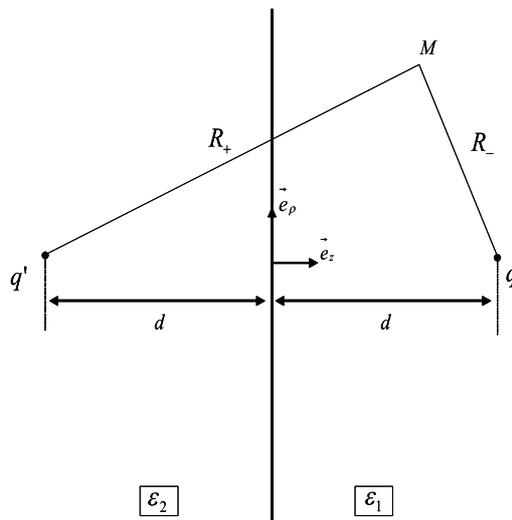


FIG. 3.3 – Système images dans le cas d'une charge ponctuelle q proche d'une paroi.

On s'intéresse à une charge ponctuelle q insérée dans un diélectrique de permittivité ϵ_1

et à une distance d d'un autre diélectrique ε_2 , voir Fig. 3.3. Le champ électrique doit vérifier les équations de Maxwell

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 \nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho & \text{pour } z > 0 \\ \varepsilon_2 \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 & \text{pour } z < 0 \\ \text{et } \mathbf{rot} \mathbf{E} &= 0,\end{aligned}\tag{3.35}$$

avec les conditions limites

$$\begin{aligned}\lim_{z \rightarrow 0^+} \varepsilon_1 E_z &= \lim_{z \rightarrow 0^-} \varepsilon_2 E_z \\ \lim_{z \rightarrow 0^+} E_\rho &= \lim_{z \rightarrow 0^-} E_\rho.\end{aligned}\tag{3.36}$$

La méthode des images consiste à étudier le système équivalent de deux charges ponctuelles q et q' symétriques l'une de l'autre par rapport au plan $z = 0$. Dans la région $z > 0$ le potentiel s'écrit alors comme

$$\Phi_1(\rho, z) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_1} \left(\frac{q}{R_-} + \frac{q'}{R_+} \right),\tag{3.37}$$

où $R_\pm = \sqrt{\rho^2 + (d \pm z)^2}$. Puisqu'il n'y a aucune charge dans la région $z < 0$ le potentiel Φ_2 est solution de l'équation de Laplace et on suppose donc qu'il est équivalent à une charge q'' située à la même position que q , soit

$$\Phi_2(\rho, z) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_2} \frac{q''}{R_-}.\tag{3.38}$$

Les conditions aux bords (3.36) se traduisent alors par

$$q' = -\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} q \quad \text{et} \quad q'' = \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} q,\tag{3.39}$$

soit le potentiel électrique dans la région $z > 0$

$$\Phi_1(\rho, z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \left(\frac{1}{R_-} - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \frac{1}{R_+} \right).\tag{3.40}$$

Dans la limite $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ on retrouve la solution bien connue pour une charge ponctuelle proche d'un conducteur où $q' = -q$,

$$\Phi(\rho, z) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_1} \left(\frac{1}{R_-} - \frac{1}{R_+} \right), \quad (3.41)$$

soit le potentiel d'un dipôle.

Stokeslet près d'une paroi :

La méthode des images peut également être utilisée en hydrodynamique pour étudier le champ de vitesse et de pression d'un écoulement de Stokes du à une singularité fondamentale proche d'une paroi [61] : stokeslet, rotlet, point source,

Blake en 1971 [62] s'intéresse au champ de vitesse créé par une force finie, ou Stokeslet, appliqué en un point sur le fluide à une distance h d'une paroi. En coordonnées cartésiennes (i, j, k) le champ de vitesse v_i selon la direction i du à un Stokeslet \mathbf{F} suivant j appliquée à un fluide visqueux infini est donné par la solution de Stokes

$$v_i = \frac{F_j}{8\pi\eta} \left(\frac{\delta_{ij}}{r} + \frac{r_i r_j}{r^3} \right), \quad (3.42)$$

où r est la distance par rapport au point d'application de \mathbf{F} . Le problème de condition limite imposé par le mur peut être résolu en considérant un système image créant un champ de vitesse $\hat{\mathbf{v}}$ solution de Stokes qui permette de satisfaire le non glissement du fluide sur le mur, soit

$$\mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}|_W = 0. \quad (3.43)$$

Il est judicieux de décomposer le système image équivalent comme la somme d'un Stokeslet de même magnitude mais de signe opposé et symétrique du Stokeslet "réel" par rapport au mur plus d'autres singularités définies par un champ de vitesse w_i , soit

$$\hat{v}_i = -\frac{F_j}{8\pi\eta} \left(\frac{\delta_{ij}}{\hat{r}} + \frac{\hat{r}_i \hat{r}_j}{\hat{r}^3} \right) + w_i, \quad (3.44)$$

où \hat{r} est la distance par rapport au point d'application du Stokeslet image.

En utilisant la transformée de Fourier pour les champs de vitesse \mathbf{v} , $\hat{\mathbf{v}}$ et \mathbf{w} Blake [62] trouve que la condition limite à la surface du mur est vérifiée pour

$$w_i = \frac{hF_j}{4\pi\eta} (\delta_{j\alpha}\delta_{\alpha k} - \delta_{jz}\delta_{zk}) \frac{\partial}{\partial \hat{r}_k} \left(\frac{h\hat{r}_i}{\hat{r}} - \left(\frac{\delta_{iz}}{\hat{r}} + \frac{\hat{r}_i \hat{r}_3}{\hat{r}^3} \right) \right), \quad (3.45)$$

où $\alpha = x$ ou y . Le terme $\delta_{j\alpha}\delta_{\alpha k} - \delta_{jz}\delta_{zk}$ est non nul uniquement pour $j = k$: sa valeur est 1 pour $j = x$ ou y et -1 pour $j = z$. Pour un Stokeslet initialement perpendiculaire à la paroi, voir figure 3.4, le champ de vitesse \mathbf{w} correspond alors exactement au champ créé par un doublet de Stokes de même signe et d'amplitude $2hF$ et un doublet de source d'amplitude

$-4\eta h^2 F$ [63]. Dans le cas d'un Stokeslet parallèle à la paroi, voir figure 3.5, \mathbf{w} correspond à la somme d'un doublet de Stokes de signes opposés et d'amplitude $-2hF$ et d'un doublet de source d'amplitude $4\eta h^2 F$.

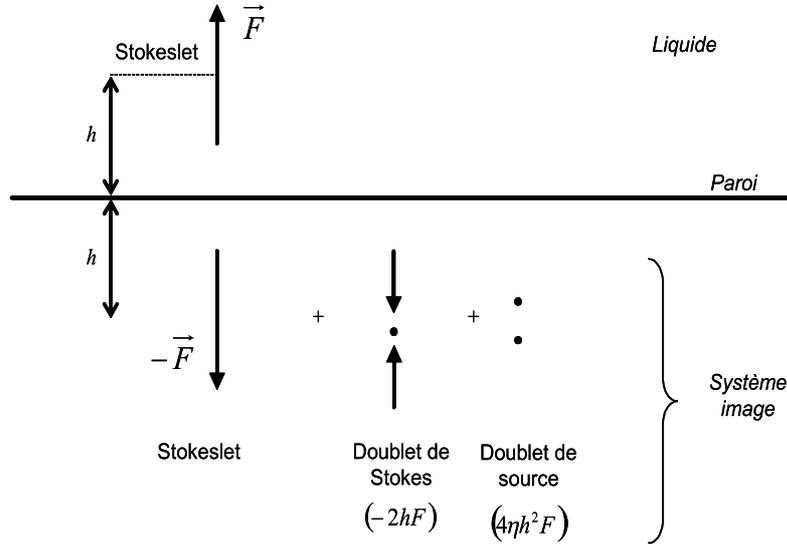


FIG. 3.4 – Système image pour un Stokeslet perpendiculaire au mur [61].

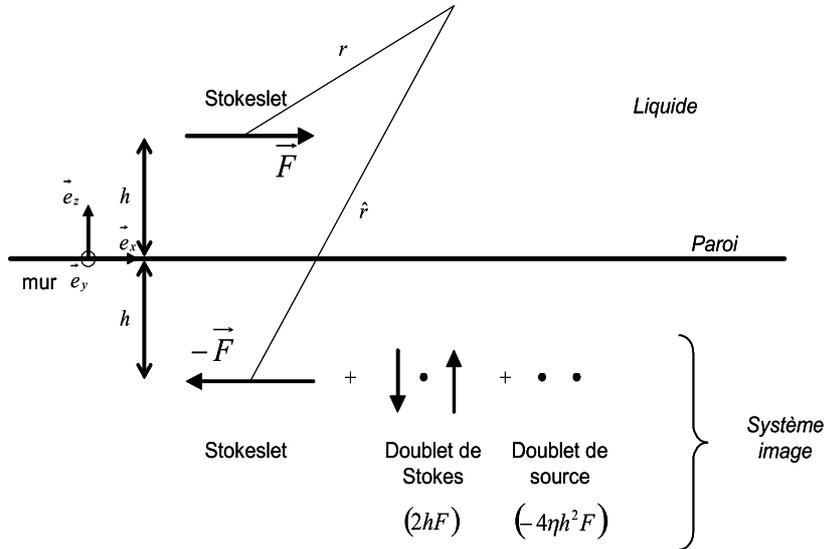


FIG. 3.5 – Système image pour un Stokeslet parallèle au mur [61].

L'écoulement lointain [61], $r \gg a$, est donnée par

$$u_i = \frac{F_k}{8\pi\eta} \left(\frac{12hi\alpha z \delta_{k\alpha}}{\mathbf{r}^5} + h^2 \delta_{kz} \left(-\frac{(12 + 6\delta_{iz}) iz}{\mathbf{r}^5} + \frac{30iz^3}{\mathbf{r}^7} \right) \right). \quad (3.46)$$

Par conséquent un Stokeslet initialement perpendiculaire au mur produira un champ lointain en $1/r^3$ alors qu'un Stokeslet parallèle produira un champ plus important en $1/r^2$.

3.3.2 Système image : particule de taille finie

Dans cette thèse on s'intéresse à des particules confinées non ponctuelles dont le rayon est du même ordre de grandeur que la distance h séparant le mur et le centre de la particule. Par exemple pour un colloïde chargé h excède le rayon de la particule a par la longueur de Debye λ , i.e. $h \approx a + \lambda$. Pour une particule micrométrique le rapport $\varepsilon = a/h$ est donc de l'ordre de l'unité, i.e. $\varepsilon \rightarrow 1$. La particule n'étant pas ponctuelle on pourrait résoudre ce problème en réalisant un développement multipolaire dans la continuité du travail de Blake, mais on préfère raisonner avec les développements en série de Fourier proposés ultérieurement, voir (3.13).

Sous l'effet d'un champ extérieur la particule engendre un écoulement autour d'elle. Sans confinement ce champ de vitesse est défini en coordonnées sphériques par les seules coefficients non nuls a_3 et p_1 ; solution donnée en (3.31). En présence d'un mur ce champ de vitesse ne peut satisfaire la condition de non glissement fixée à la surface du mur. Sur la figure 3.7 a) on observe bien que l'écoulement vertical et radial le long du mur n'est pas nul.

La méthode des images consiste alors à étudier le système équivalent de deux particules symétriques l'une de l'autre par rapport au mur, voir Fig. 3.6. Le champ de vitesse total \mathbf{u} autour de la particule se décompose alors comme la somme de deux champs : l'un \mathbf{v} créé par la particule réelle fixe dans un milieu infini et l'autre $\hat{\mathbf{v}}$ créé par la particule image, i.e. $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$, tel que sur le mur la condition de non glissement (3.6) soit vérifiée. On dit que $\hat{\mathbf{v}}$ est la réflexion sur le mur de \mathbf{v} .

$\hat{\mathbf{v}}$ est aussi solution de l'équation de Stokes, et s'écrit donc sous la même forme analytique générale que \mathbf{v} donnée en (3.13), mais dans le système de coordonnées sphériques liés à la particule image $(\hat{O}_s, \hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\phi})$, soit

$$\hat{\mathbf{v}}(\hat{\mathbf{r}}) = u_0 \sum_n \frac{a^n}{\hat{r}^n} \left(\hat{R}_n(\hat{c}) \hat{\mathbf{e}}_r + \hat{T}_n(\hat{c}) \hat{\mathbf{e}}_\theta \right). \quad (3.47)$$

Les fonctions \hat{R}_n et \hat{T}_n s'expriment sous la même forme que R_n et T_n définies en (3.20) mais à l'aide de nouveaux coefficients \hat{a}_n et \hat{p}_n avec pour les mêmes raisons que précédemment $\hat{a}_1 = \hat{a}_2 = 0$, soit

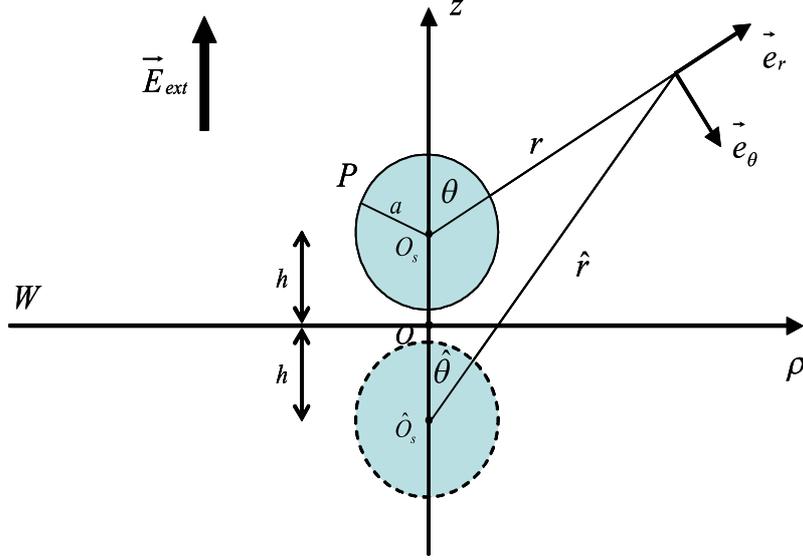


FIG. 3.6 – Particule P de rayon a confinée le long d'un mur W à une hauteur h et son image associée symétrique par rapport au mur. r , θ et \hat{r} , $\hat{\theta}$ sont respectivement les coordonnées sphériques liés à la particule "réelle" et à la particule image, ρ , z sont les coordonnées cylindriques liés au mur.

$$\begin{aligned}\hat{R}_n(\hat{c}) &= \hat{a}_n P_{n-2}(\hat{c}) + \hat{p}_n P_n(\hat{c}) \\ \hat{T}_n(\hat{c}) &= \hat{a}_n \frac{\hat{s}}{n-1} \frac{dP_{n-2}(\hat{c})}{d\hat{c}} + \hat{p}_n \frac{n-2}{n(n+1)} \hat{s} \frac{dP_n(\hat{c})}{d\hat{c}}.\end{aligned}\quad (3.48)$$

On définit le repère cylindrique $(O, \mathbf{e}_\rho, \mathbf{e}_z, \mathbf{e}_\theta)$ dont l'origine O est l'intersection entre la surface du mur et l'axe vertical de la particule avec ρ la radiale et z la verticale. Le passage des repères sphériques liés à la particule réelle et à la particule image au repère cylindrique se réalise facilement par

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_\theta &= c\mathbf{e}_\rho - s\mathbf{e}_z & \text{et} & & \mathbf{e}_r &= s\mathbf{e}_\rho + c\mathbf{e}_z \\ \hat{\mathbf{e}}_\theta &= \hat{c}\mathbf{e}_\rho - \hat{s}\mathbf{e}_z & \text{et} & & \hat{\mathbf{e}}_r &= \hat{s}\mathbf{e}_\rho + \hat{c}\mathbf{e}_z\end{aligned}\quad (3.49)$$

où $\hat{c} = \cos \hat{\theta}$ et $\hat{s} = \sin \hat{\theta}$. De même on montre facilement que

$$\begin{aligned}c &= \frac{z-h}{r} = \frac{z_-}{r}, & s &= \frac{\rho}{r}, \\ \hat{c} &= \frac{z+h}{\hat{r}} = \frac{\hat{z}}{\hat{r}}, & \hat{s} &= \frac{\rho}{\hat{r}}\end{aligned}\quad (3.50)$$

avec

$$r^2 = \rho^2 + z_-^2 \quad \text{et} \quad \hat{r}^2 = \rho^2 + \hat{z}^2. \quad (3.51)$$

Pour les composantes sphériques et cylindriques du champ de vitesse cela se traduit par

$$\begin{aligned} v_\rho &= sv_r + cv_\theta \\ v_z &= cv_r - sv_\theta \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \hat{v}_\rho &= \hat{s}\hat{v}_r + \hat{c}\hat{v}_\theta \\ \hat{v}_z &= \hat{c}\hat{v}_r - \hat{s}\hat{v}_\theta \end{aligned} \quad (3.53)$$

$\hat{\mathbf{v}}$ est introduit pour satisfaire la condition limite imposée sur le mur : $\mathbf{u}|_W = (\mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}})|_W = 0$. Il s'agit donc de trouver le jeu de coefficients (\hat{a}_n, \hat{p}_n) tel que dans la base cylindrique

$$\begin{aligned} u_\rho|_W &= (v_\rho + \hat{v}_\rho)|_W = 0 \\ u_z|_W &= (v_z + \hat{v}_z)|_W = 0. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Sur le mur en $z = 0$ on a

$$\hat{c} = -c \quad \text{et} \quad \frac{h}{r} = \frac{h}{\hat{r}} = -c. \quad (3.55)$$

De plus les composantes sphériques du champ de vitesse v_r , v_θ , \hat{v}_r et \hat{v}_θ s'expriment en fonction des polynômes de Legendre $P_n(c)$ et $P_n(\hat{c})$, cf (3.20) et (3.48). Ainsi après un développement en série de puissance de c de u_ρ et u_z la condition (3.54) se traduit de manière générale sur les coefficients (a_n, p_n) et (\hat{a}_n, \hat{p}_n) par

$$\begin{aligned} \sum_n (-1)^n \varepsilon^n \left[(p_n + (-1)^n \hat{p}_n) \left(k_n^l - \frac{2n-1}{n+1} k_n^{l-1} + \frac{n-2}{n+1} k_{n-1}^{l-1} \right) \right. \\ \left. + (a_n + (-1)^n \hat{a}_n) \left(k_{n-2}^{m-1} - \frac{2n-3}{n-1} k_{n-2}^{m-2} + \frac{n-2}{n-1} k_{n-3}^{m-2} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\sum_n (-1)^n \varepsilon^n \left[(p_n - (-1)^n \hat{p}_n) \left(\frac{2n-1}{n+1} k_n^l - \frac{n-2}{n+1} k_{n-1}^l \right) + (a_n - (-1)^n \hat{a}_n) \left(\frac{2n-3}{n-1} k_{n-2}^{l-1} - \frac{n-2}{n-1} k_{n-3}^{l-1} \right) \right] = 0, \quad (3.57)$$

où

$$k_n^l = \frac{(-1)^{n-l} (2l)!}{2^n l! (n-l)! (2l-n)!}, \quad (3.58)$$

voir annexe A.1, avec le paramètre sans dimension $\varepsilon = a/h$.

Les expressions (3.56) et (3.57) donnent une série d'équations finies pour les coefficients a_n , p_n , \hat{a}_n et \hat{p}_n permettant de satisfaire à la condition de non glissement à la surface du mur. On trouve que leur résolution permet d'expliciter les coefficients \hat{a}_n et \hat{p}_n uniquement à partir des coefficients a_n et p_n . On donne ci-dessous les premiers coefficients \hat{a}_n et \hat{p}_n alors obtenus en fonction des coefficients a_n et p_n

$$\begin{aligned}
\hat{a}_3 &= \frac{1}{5\varepsilon^2} (10p_1 + 16\varepsilon p_2 + \varepsilon^2 (4p_3 - 11a_3)) \\
\hat{a}_4 &= -\frac{1}{7\varepsilon^2} (42p_2 + 6\varepsilon (8p_3 - 7a_3) + \varepsilon^2 (12p_5 - 23a_5)) \\
\hat{a}_5 &= \frac{1}{3\varepsilon^2} (30p_3 + 8\varepsilon (4p_4 + 3a_4) + \varepsilon^2 (8p_5 - 13a_5)) \\
\hat{a}_6 &= -\frac{1}{11\varepsilon^2} (154p_4 + \varepsilon (160p_5 - 121a_5) + \varepsilon^2 (40p_6 - 59a_6)) \\
\hat{a}_7 &= \dots
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\hat{p}_1 &= -p_1 \\
\hat{p}_2 &= -\frac{1}{\varepsilon} (2p_1 + \varepsilon p_2) \\
\hat{p}_3 &= \frac{1}{5\varepsilon} (24p_2 + \varepsilon (11p_3 - 24a_3)) \\
\hat{p}_4 &= -\frac{1}{7\varepsilon} (50p_3 + \varepsilon (23p_4 - 40a_4)) \\
\hat{p}_5 &= \frac{1}{3\varepsilon} (24p_4 + \varepsilon (13p_5 - 20a_5)) \\
\hat{p}_6 &= -\frac{1}{11\varepsilon} (126p_5 + \varepsilon (59p_6 - 84a_6)) \\
\hat{p}_7 &= \dots,
\end{aligned} \tag{3.59}$$

Par conséquent le champ de vitesse $\hat{\mathbf{v}}$ lié à la particule image, et donc le champ de vitesse totale \mathbf{u} autour de la particule réelle s'exprime uniquement avec les coefficients (a_n, p_n) .

Le champ de vitesse \mathbf{v} créé par une particule non confinée est donnée à l'aide des seuls les coefficients non nuls $a_3 = -1$ et $p_1 = 1$, soit dans le repère cylindrique lié au mur avec les formules de passage (3.49) – (3.53)

$$\begin{aligned}
\frac{v_\rho}{u_0} &= \frac{1}{2} a p p_1 \frac{z_-}{r^3} + \frac{3}{2} a^3 \rho a_3 \frac{z_-}{r^5} \\
\frac{v_z}{u_0} &= \frac{1}{2} a p_1 \left(\frac{1}{r} + \frac{z_-^2}{r^3} \right) - \frac{1}{2} a^3 a_3 \left(\frac{1}{r^3} - 3 \frac{z_-^2}{r^5} \right).
\end{aligned} \tag{3.60}$$

D'après (3.59) on trouve les coefficients (\hat{a}_n, \hat{p}_n)

$$\begin{aligned}
\hat{a}_3 &= \frac{1}{5\varepsilon^2} (10p_1 - 11\varepsilon^2 a_3) = \frac{1}{5\varepsilon^2} (10 + 11\varepsilon^2), \\
\hat{a}_4 &= \frac{6}{\varepsilon} a_3 = -\frac{6}{\varepsilon} \\
\hat{p}_1 &= -p_1 = -1, \\
\hat{p}_2 &= -\frac{2}{\varepsilon} p_1 = -\frac{2}{\varepsilon}, \\
\hat{p}_3 &= -\frac{24}{5} a_3 = \frac{24}{5} \\
\text{et pour } n &\geq 5 : \hat{a}_n = 0 \\
\text{et pour } n &\geq 4 : \hat{p}_n = 0,
\end{aligned} \tag{3.61}$$

soit le champ de vitesse image $\hat{\mathbf{v}}$ dans le repère cylindrique

$$\begin{aligned}
\frac{\hat{v}_\rho}{u_0} &= -\frac{1}{2} a \rho \left(\hat{z} - 2\frac{a}{\varepsilon} \right) \frac{1}{\hat{r}^3} \\
&\quad - 3a^2 \rho \left(\frac{1}{\varepsilon} \hat{z}^2 + \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{\varepsilon^2} \right) a \hat{z} - \frac{a^2}{\varepsilon} \right) \frac{1}{\hat{r}^5} \\
&\quad + 15a^3 \rho \hat{z}^2 \left(\hat{z} - \frac{a}{\varepsilon} \right) \frac{1}{\hat{r}^7} \\
\frac{\hat{v}_z}{u_0} &= -\frac{1}{2} a \frac{1}{\hat{r}} - \frac{1}{2} a \left(\hat{z}^2 - 2\frac{a}{\varepsilon} \hat{z} + 2\frac{a^2}{\varepsilon^2} + a^2 \right) \frac{1}{\hat{r}^3} \\
&\quad - 3a^2 \hat{z} \left(\frac{1}{\varepsilon} \hat{z}^2 + a \hat{z} \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{\varepsilon^2} \right) - 3\frac{a^2}{\varepsilon} \right) \frac{1}{\hat{r}^5} \\
&\quad + 15a^3 \hat{z}^3 \left(\hat{z} - \frac{a}{\varepsilon} \right) \frac{1}{\hat{r}^7}.
\end{aligned} \tag{3.62}$$

Les expressions (3.60) et (3.62) ci-dessus explicitent le champ total $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$. Sur la figure 3.7 a), b) et c) sont tracés les champs de vitesse \mathbf{v} , $\hat{\mathbf{v}}$ et $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$ pour $\varepsilon = 4/5$.

La particule pompant le fluide le champ de vitesse \mathbf{v} est dirigé vers le haut et l'on sait qu'il varie comme $1/r$. C'est composantes verticales et radiales le long du mur ne sont pas nulles, d'où l'introduction du champ $\hat{\mathbf{v}}$. $\hat{\mathbf{v}}$ est dirigé vers le bas et à la même légère inclinaison sur le mur, il permet bien de satisfaire la condition de vitesse nulle le long du mur. Enfin l'écoulement total \mathbf{u} autour de la particule est à géométrie torique avec un cercle de vitesse nulle légèrement au dessus de la particule. On observe un écoulement latéral le long du mur et en direction de la particule pouvant expliquer les attractions hydrodynamiques entre particules. Celui-ci s'enfuit après au dessus de la particule.

La symétrie entre particule réelle et image laissait penser en premier lieu que le champ de

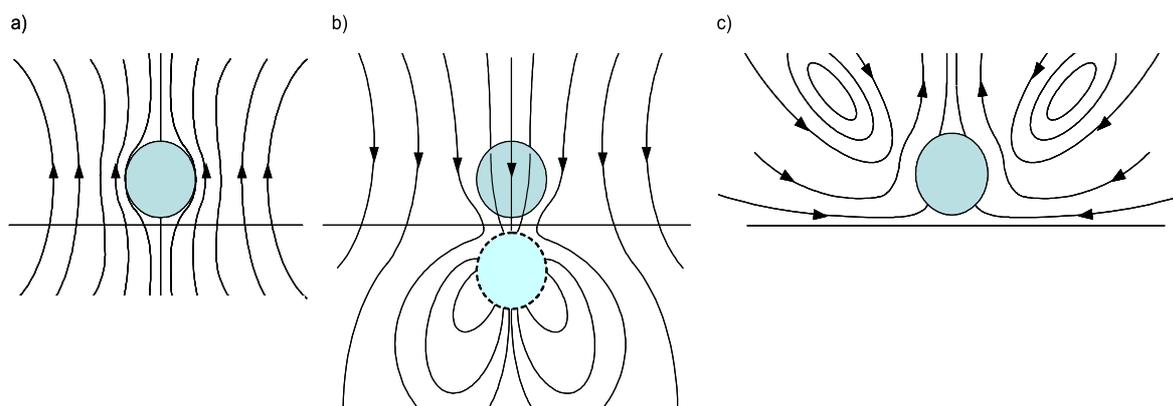


FIG. 3.7 – Écoulement créé par a) une particule maintenue fixe dans un fluide infini et sous un champ extérieur : \mathbf{v} , b) la particule image associée $\hat{\mathbf{v}}$. c) Écoulement total torique $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$ créé autour d'une particule déposée le long d'un mur.

vitesse \mathbf{v} et $\hat{\mathbf{v}}$ soient quasi identiques. Il n'en est rien ; on observe un champ bien plus complexe autour de la particule image. Ceci peut se comprendre par analogie avec les résultats obtenus par Blake [61] dans son développement du champ de vitesse créé par un Stokeslet près d'une paroi rigide. Il trouve que le système image d'un Stokeslet correspond à la superposition de trois singularités : stokeslet opposé, doublet de source et doublet de Stokes, cf . L'écoulement créé par Stokeslet est en fait équivalent au champ de vitesse créé par une particule ponctuelle pompant le fluide, soit $a \rightarrow 0$ où le produit au_0 est maintenu constant. Il n'est donc pas surprenant de retrouver dans l'expression du champ de vitesse créé par une particule de taille finie des termes en \hat{p}_1 , cf stokeslet, \hat{a}_3 , cf doublet de source, mais aussi \hat{a}_4 , \hat{p}_2 et \hat{p}_3 , cf doublet de Stokes.

Problème : Squires [65] et Di Leonardo *et al.* [21] utilisent la solution proposée par Blake d'un Stokeslet perpendiculaire au mur pour décrire le champ de vitesse créé par une particule confinée sous un champ extérieur et étudier les interactions hydrodynamiques avec ces voisines qui en résultent.

Or dans un système réel les particules ne sont pas ponctuelles. Dans ce cas le champ de vitesse $\hat{\mathbf{v}}$ lié à la particule image engendre un écoulement non négligeable à l'intérieur de la particule réelle, et en particulier à sa surface, voir Fig. 3.7 b) et c). La condition limite de glissement tangentielle imposée à la surface de la particule n'est donc plus vérifiée. La méthode des images pour une particule non ponctuelle, $\varepsilon \rightarrow 1$, ne constitue pas une solution satisfaisante en négligeant la condition limite sur la particule.

Ce sont les coefficients a_n et p_n liés au champ de vitesse \mathbf{v} qui permettent de vérifier la condition de glissement à la surface de la particule.

Pour remédier à cette difficulté de conditions limites on propose de construire un schéma itératif simple combinant la méthode des images et la méthode des réflexions [5] et [45], dans lequel les conditions limites à la surface de la particule et sur le mur sont vérifiées successivement, pas après pas.

3.3.3 Méthode itérative

Puisque l'équation de Stokes est linéaire on peut écrire les champs de vitesse \mathbf{v} et $\hat{\mathbf{v}}$ comme une expansion infinie de champs de vitesse

$$\begin{aligned}\mathbf{v} &= \mathbf{v}^{(0)} + \mathbf{v}^{(1)} + \mathbf{v}^{(2)} + \mathbf{v}^{(3)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{v}^{(k)} \\ \hat{\mathbf{v}} &= \hat{\mathbf{v}}^{(0)} + \hat{\mathbf{v}}^{(1)} + \hat{\mathbf{v}}^{(2)} + \hat{\mathbf{v}}^{(3)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \hat{\mathbf{v}}^{(k)},\end{aligned}\quad (3.63)$$

où pour tout entier k , $\mathbf{v}^{(k)}$ et $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ sont solutions de l'équation de Stokes et s'écrivent sous la forme générale donnée en (3.13) mais respectivement liés à des coefficients réels d'ordre k : $(a_n^{(k)}, p_n^{(k)})$ et $(\hat{a}_n^{(k)}, \hat{p}_n^{(k)})$. $\mathbf{v}^{(k)}$ est une vitesse liée à la particule réelle, tandis que $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ est liée à la particule image.

La méthode des réflexions consiste alors à suivre le processus itératif/perturbatif à deux étapes suivant.

Réflexion sur le mur : A chaque ordre $k \geq 0$ le champ de vitesse $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ créé par la particule image est déterminé à l'aide de $\mathbf{v}^{(k)}$ tel que sur le mur la condition de non glissement soit vérifiée, soit

$$(\mathbf{v}^{(k)} + \hat{\mathbf{v}}^{(k)})|_W = 0. \quad (3.64)$$

Cette condition se vérifie parfaitement et se traduit alors sur les coefficients $(a_n^{(k)}, p_n^{(k)})$ et $(\hat{a}_n^{(k)}, \hat{p}_n^{(k)})$ par le système d'équations déjà défini en (3.59). Le champ de vitesse $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ est appelé réflexion de $\mathbf{v}^{(k)}$ sur le mur.

Réflexion sur la particule : La suite du schéma itératif consiste à calculer la réflexion sur la particule $\mathbf{v}^{(k+1)}$ lié à la particule réelle à l'aide de $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ tel qu'à la surface de la particule la condition de glissement soit vérifiée, soit

$$(\mathbf{v}^{(k+1)} + \hat{\mathbf{v}}^{(k)})|_P = O(\varepsilon^{k+2}). \quad (3.65)$$

On ne peut réaliser cette condition qu'à l'ordre ε^{k+1} . En effet on trouve que les coefficients

$\hat{a}_n^{(k)}$ et $\hat{p}_n^{(k)}$ liés à $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ s'expriment comme une série en puissance de ε , voir (3.59) et (3.61), et amènent à la surface de la particule des termes en $\varepsilon^{k'}$ d'ordre supérieur : $k' > k + 1$. Des termes en $\varepsilon^{k'}$ seront également présents dans la réflexion sur la particule suivante $\mathbf{v}^{(k+2)}$. On ne peut donc pas les annuler directement à la réflexion $\mathbf{v}^{(k+1)}$.

La résolution de la condition (3.65) se réalise en développant à la surface de la particule réelle les composantes radiale et verticale du champ de vitesse comme un série en puissance de c . On obtient alors à un système d'équations pour les coefficients $a_n^{(k)}$, et $p_n^{(k)}$ que l'on peut facilement résoudre. Les systèmes d'équations trouvés pour les quatre premières réflexions sont donnés en annexe A.2.

On définit alors le champ total autour de la particule après k réflexions par

$$\mathbf{u}^{(k)} = \sum_{q=0}^k \mathbf{v}^{(q)} + \hat{\mathbf{v}}^{(q)}, \quad (3.66a)$$

soit $k + 1$ réflexions sur le mur et k réflexions sur la particule. Les coefficients $(\hat{a}_n^{(k)}, \hat{p}_n^{(k)})$ s'expriment simplement à l'aide des $(a_n^{(k)}, p_n^{(k)})$ d'après (3.59) le champ après k réflexions $\mathbf{u}^{(k)}$ est seulement donné par les coefficients $(a_n^{(k)}, p_n^{(k)})$. De manière générale on trouve que les coefficients $a_n = \sum_{k=0}^{\infty} a_n^{(k)}$ et $p_n = \sum_{k=0}^{\infty} p_n^{(k)}$ se développe comme une série en puissance de ε (voir paragraphe suivant).

L'avantage de cette méthode itérative c'est que l'on connaît déjà un couple de solution $(\mathbf{v}^{(k)}, \hat{\mathbf{v}}^{(k)})$: les champ de vitesse trouvés en (3.60) et (3.62) par la méthode des images. On les choisit pour $k = 0$ champ de vitesse initial à l'itération, soit $\mathbf{v}^{(0)}$ et $\hat{\mathbf{v}}^{(0)}$.

3.3.4 Les réflexions

La première réflexion : $k = 0$

Le champ de vitesse après une réflexion $\mathbf{u}^{(0)} = \mathbf{v}^{(0)} + \hat{\mathbf{v}}^{(0)}$, étape initial de la méthode des réflexions, correspond donc à la solution obtenue par la méthode des images en (3.60) et (3.62) dans le cas d'une particule non ponctuelle. $\mathbf{v}^{(0)}$ est le champ créé autour d'une particule maintenue fixe dans un fluide infini, soit

$$\begin{aligned} a_3^{(0)} &= -1 \quad \text{et} \quad p_1^{(0)} = 1, \\ \text{et } a_n^{(0)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 4 \\ \text{et } p_n^{(0)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 2, \end{aligned} \quad (3.67)$$

et $\hat{\mathbf{v}}^{(0)}$ le champ de vitesse créé par la particule image tel que sur le mur la condition de non glissement soit respectée, soit

$$\begin{aligned}
\hat{a}_3^{(0)} &= \frac{1}{5\varepsilon^2} \left(10p_1^{(0)} - 11\varepsilon^2 a_3^{(0)} \right) = \frac{1}{5\varepsilon^2} (10 + 11\varepsilon^2), \\
\hat{a}_4^{(0)} &= \frac{6}{\varepsilon} a_3^{(0)} = -\frac{6}{\varepsilon} \\
\hat{p}_1^{(0)} &= -p_1^{(0)} = -1, \\
\hat{p}_2^{(0)} &= -\frac{2}{\varepsilon} p_1^{(0)} = -\frac{2}{\varepsilon}, \\
\hat{p}_3^{(0)} &= -\frac{24}{5} a_3^{(0)} = \frac{24}{5} \\
\hat{a}_n^{(0)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 5 \\
\hat{p}_n^{(0)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 4 :
\end{aligned} \tag{3.68}$$

L'écoulement $\mathbf{u}^{(0)}$ obtenu est torique, avec une ligne circulaire de vitesse nulle pour $\rho \simeq 3a$ et $z \simeq 3a$ qui change peu pour des faibles variations de ε , cf fig. 3.7 c). Proche du mur $z < a$ l'écoulement est toujours dirigé vers la particule; il favorise donc bien l'agrégation hydrodynamique des particules. En revanche pour des ρ petits $\rho \leq a$ et au dessus de la particule $z > a + h$ il est orienté hors de la particule. L'influence de cet écoulement sur une seconde particule dépend donc de sa position relative. Une particule se déplaçant au dessus et en direction d'une particule déposée le long du mur pourra être repoussée.

L'écoulement latéral : Pour quantifier les attractions entre deux particules le long du mur on s'intéresse à l'écoulement radial sur l'axe de symétrie horizontal de la particule, soit en $z = h$; écoulement représentatif à l'origine des interactions. On trouve

$$\frac{u_\rho(\rho, h)}{u_0} = -\frac{6}{\varepsilon^3} (p_1 - \varepsilon^2 a_3) \frac{a^4 \rho}{r_h^5} - \frac{60}{\varepsilon^3} a_3 \frac{a^6 \rho}{r_h^7}, \tag{3.69}$$

soit avec les solutions des coefficients données en (3.67) $a_3 = a_3^{(0)} = -1$ et $p_1 = p_1^{(0)} = 1$,

$$\frac{u_\rho(\rho, h)}{u_0} = -\frac{6}{\varepsilon^3} (1 + \varepsilon^2) \frac{a^4 \rho}{r_h^5} + \frac{60}{\varepsilon^3} \frac{a^6 \rho}{r_h^7}, \tag{3.70}$$

où $r_h = \sqrt{\rho^2 + 4h^2}$ est \hat{r} à $z = h$.

On remarque que la vitesse radiale $u_\rho(\rho, h)$ ne dépend pas du champ de vitesse créé par la particule réelle. En effet dans la forme analytique de $u_\rho(\rho, h)$ on ne retrouve pas de termes en puissance de $1/r = 1/\rho$ pour $z = h$, on a $v_\rho(\rho, h) = 0$. C'est donc le mur qui gouverne entièrement l'écoulement latéral. De plus pour le cas particulier de $\varepsilon = 1$, i.e. la

particule touche le mur $h = a$, on retrouve la solution utilisée par Di Leonardo *et al.*, tirée de l'analyse de Blake [61], pour modéliser le champ de vitesse le long du mur et comparer la force hydrodynamique attractive qui en découle avec leurs mesures expérimentales. On note également que ce champ radial s'annule à la surface de la particule $\rho = a$.

On a tracé sur la figure 3.8 l'écoulement radial le long du mur pour différentes valeurs de h , correspondant pour un a fixé à $\varepsilon = 1, 10/11, 4/5, 5/6, 2/3$. L'amplitude de la vitesse varie peu avec h . A courte distance on observe que u_ρ passe par un minimum. Ce comportement est à associer à la compétition entre le premier terme négatif, donc attractif, en $1/r_h^5$ et le second terme positif en $1/r_h^7$ donc répulsif. A petite distance $\rho \leq 2a$ le second terme est fort et diminue alors la composante attractive de l'écoulement.

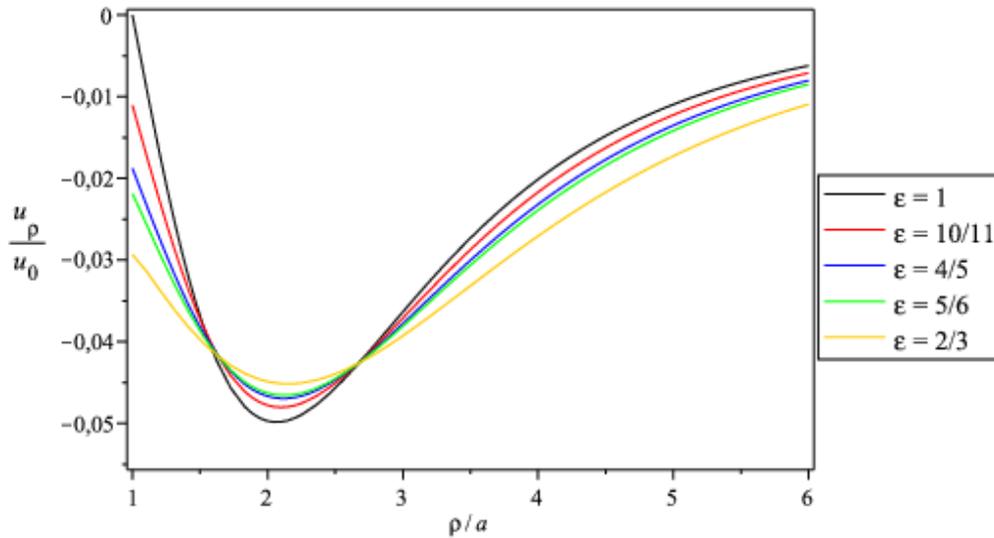


FIG. 3.8 – Vitesse radiale $u_\rho(\rho, h)$ sur l'axe horizontal de la particule pour différentes valeurs de ε .

A grande distance, i.e. $r_h \sim \rho$, d'après la formule (3.70) l'écoulement latéral varie comme $1/\rho^4$:

$$\frac{u_\rho(\rho, h)}{u_0} \simeq -\frac{6}{\varepsilon^3} (p_1 - \varepsilon^2 a_3) \frac{a^4}{\rho^4} + O\left(\frac{a^6}{\rho^6}\right). \quad (3.71)$$

Cette variation en $1/\rho^4$ avait déjà été mise en évidence lors de travaux numériques proposés par Solomentsev *et al* [9] et Ristenpart *et al* [11].

A la surface de la particule pour $h > a$ la vitesse radiale $u_\rho(a, h)$ est non nulle. Hors l'écoulement tangentielle généré à la surface de la particule et l'incompressibilité du fluide

imposent une vitesse radiale nulle sur la particule en $z = h$. $u_\rho(a, h) \neq 0$ s'explique par l'action du champ de vitesse $\hat{v}^{(0)}$ créé par la particule image qui permet de vérifier la condition limite sur le mur mais qui engendre un écoulement à la surface de la particule. Ce problème d'amplitude de la vitesse proche de la particule peut également amener à penser que l'amplitude à longue distance est aussi incorrecte après une seule réflexion. Il faut par conséquent étudier les réflexions suivantes.

L'écoulement vertical : Avant de discuter de l'importance des réflexions suivantes on s'intéresse ici au champ vertical au dessus de la particule. Celui-ci peut avoir son importance car il est répulsif contrairement à l'écoulement latéral le long du mur. Le fluide après s'être dirigé le long de la paroi en direction de la particule remonte à sa surface pour s'enfuir vers le haut, voir Fig. 3.7 c). On donne ci dessous le champ de vitesse vertical juste au dessus de la particule pour $\rho = 0$

$$\begin{aligned} \frac{u_z(0, z)}{u_0} &= p_1 \frac{a}{z_-} + a_3 \frac{a^3}{z_-^3} \\ &\quad - p_1 \frac{a}{\hat{z}} - \frac{2}{\varepsilon^2} p_1 \frac{a^2}{\hat{z}^2} + \left(\frac{2}{\varepsilon^2} p_1 - 7a_3 \right) \frac{a^3}{\hat{z}^3} + \frac{6}{\varepsilon} a_3 \frac{a^4}{\hat{z}^4}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

A grande distance il varie comme en $1/z^3$:

$$\frac{u_z(0, z)}{u_0} \simeq \frac{9}{\varepsilon^3} (p_1 - \varepsilon^2 a_3) \frac{a^3}{z^3} + o\left(\frac{a^4}{z^4}\right). \quad (3.73)$$

On note que ce champ est positif, il est donc bien dirigé du bas vers le haut. Ainsi il tend à repousser toutes particules au dessus d'une particule déposée le long du mur. Mais que se passe-t-il si une seconde particule vient se déposer par dessus une particule déjà en contact avec le mur. Il va avoir compétition entre l'envie de la particule à vouloir se diriger vers le mur par thermodiffusion et la répulsion qu'elle va subir à cause de l'écoulement vertical vers le haut créé par la particule sur le mur. On peut essayer de quantifier la compétition entre ces deux phénomènes de transport.

La vitesse thermophorétique d'une particule sous un gradient de température ∇T est donnée par $\mathbf{U}_T = D_T \nabla T$. Selon Stokes la force F_1 que l'on doit appliquer à une particule pour qu'elle atteigne cette vitesse est donnée par $F_1 = 6\pi\eta a U_T = 6\pi\eta a D_T \nabla T$. De même la force subit par la particule par l'écoulement peut s'écrire comme : $F_2 = 6\pi\eta a u_z$, avec $u_z \simeq 10^{-1} u_0$ juste au dessus de la particule. Le calcul du rapport des deux forces F_2 et F_1 montre que $F_1 > F_2$, i.e. la particule n'est pas assez repoussée et peut se déposer sur une particule à l'arrêt le long du mur.

La seconde réflexion : $k = 1$

Les champs de vitesse $\mathbf{v}^{(1)}$, i.e. $(a_n^{(1)}, p_n^{(1)})$, et $\hat{\mathbf{v}}^{(1)}$ créé par la particule image, i.e. $(\hat{a}_n^{(1)}, \hat{p}_n^{(1)})$, sont calculés de manière à satisfaire les conditions limites du problème; d'abord sur la particule réelle $(\mathbf{v}^{(1)} + \hat{\mathbf{v}}^{(0)})|_P = O(\varepsilon^2)$ et ensuite sur le mur $(\mathbf{v}^{(1)} + \hat{\mathbf{v}}^{(1)})|_W = 0$. La première condition sur la particule réelle se traduit sur les coefficients $(a_n^{(1)}, p_n^{(1)})$ par

$$\begin{aligned} a_3^{(1)} &= -\frac{3}{8}\varepsilon, & p_1^{(1)} &= \frac{9}{8}\varepsilon, \\ \text{et } a_n^{(1)} &= 0 & \text{pour } n &\geq 4 \\ \text{et } p_n^{(1)} &= 0 & \text{pour } n &\geq 2, \end{aligned} \quad (3.74)$$

ce qui modifie les coefficients a_3 et p_1 à l'ordre linéaire comme

$$a_3 = -1 - \frac{3}{8}\varepsilon \quad \text{et} \quad p_1 = 1 + \frac{9}{8}\varepsilon \quad (O[\varepsilon^2]). \quad (3.75)$$

On peut alors maintenant réaliser la seconde condition sur le mur et trouver le jeu de coefficients $(\hat{a}_n^{(1)}, \hat{p}_n^{(1)})$, soit d'après (3.59)

$$\begin{aligned} \hat{a}_3^{(1)} &= \frac{1}{5\varepsilon^2} (10p_1^{(1)} - 11\varepsilon^2 a_3^{(1)}) = \frac{3}{40\varepsilon} (30 + 11\varepsilon^2), \\ \hat{a}_4^{(1)} &= \frac{6}{\varepsilon} a_3^{(1)} = -\frac{9}{4} \\ \hat{p}_1^{(1)} &= -p_1^{(1)} = -\frac{9}{8}\varepsilon, \\ \hat{p}_2^{(1)} &= -\frac{2}{\varepsilon} p_1^{(1)} = -\frac{9}{4}, \\ \hat{p}_3^{(1)} &= -\frac{24}{5} a_3^{(1)} = \frac{9}{5}\varepsilon \\ \text{et pour } n &\geq 5 : \hat{a}_n^{(1)} = 0 \\ \text{et pour } n &\geq 4 : \hat{p}_n^{(1)} = 0. \end{aligned} \quad (3.76)$$

On remarque que comme pour la première réflexion seuls les coefficients $a_3^{(1)}$ et $p_1^{(1)}$ sont non nuls. Par conséquent les champs de vitesse $\mathbf{v}^{(1)}$ et $\hat{\mathbf{v}}^{(1)}$ s'écrivent sous la même forme que $\mathbf{v}^{(0)}$ et $\hat{\mathbf{v}}^{(0)}$. On obtient alors également la même expression pour le champ de vitesse radial total le long du mur après deux réflexions en $z = h$

$$\frac{u_\rho^{(1)}(\rho, h)}{u_0} = -\frac{6}{\varepsilon^3} (p_1 - \varepsilon^2 a_3) \frac{a^4 \rho}{r_h^5} - \frac{60}{\varepsilon^3} a_3 \frac{a^6 \rho}{r_h^7}, \quad (3.77)$$

avec les nouveaux coefficients a_3 et p_1 donnés en (3.75). La correction linéaire apportée par la seconde réflexion sur les coefficients a_3 et p_1 , respectivement $-\frac{3}{8}\varepsilon$ et $\frac{9}{8}\varepsilon$, augmente l'amplitude de la vitesse radiale d'un facteur supérieur à deux, voir figure 3.9. Ce facteur double est non négligeable pour étudier la dynamique de formation d'agrégats le long du mur par ce type de mécanisme et les comparer avec les mesures expérimentales.

Par contre à la surface de la particule la seconde réflexion, courbe en bleu sur le schéma suivant, ne satisfait toujours pas la condition imposée de vitesse nulle à la surface de la particule sur son axe de symétrie, $z = h$.

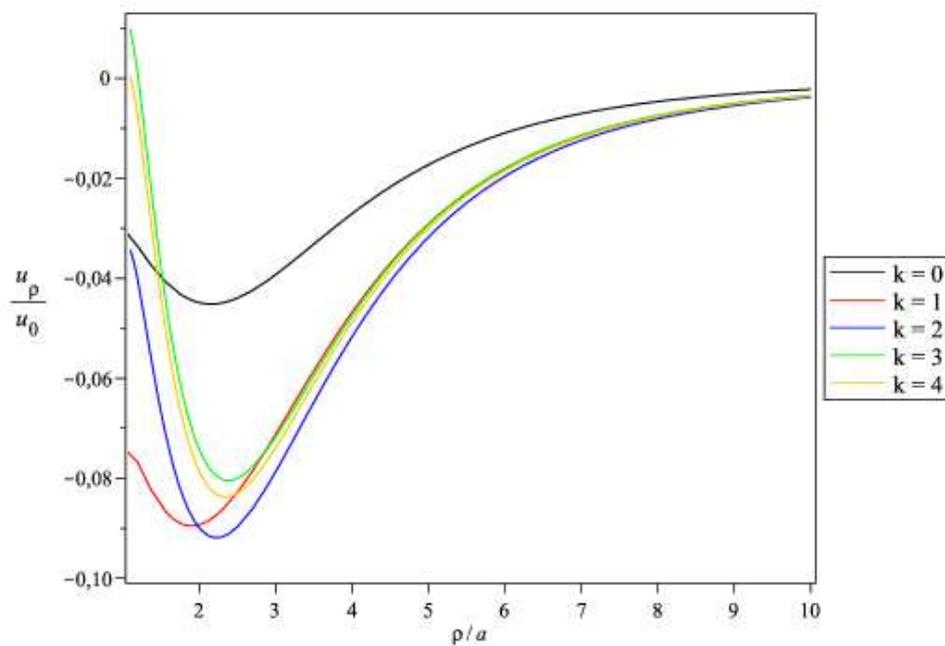


FIG. 3.9 – Vitesse radiale après une à cinq réflexions

La troisième réflexion : $k = 2$

La troisième réflexion apporte une correction en ε^2 sur les coefficients a_3 et p_1 , mais introduit également de nouveaux coefficients non nuls, a_4 et p_2 , soit

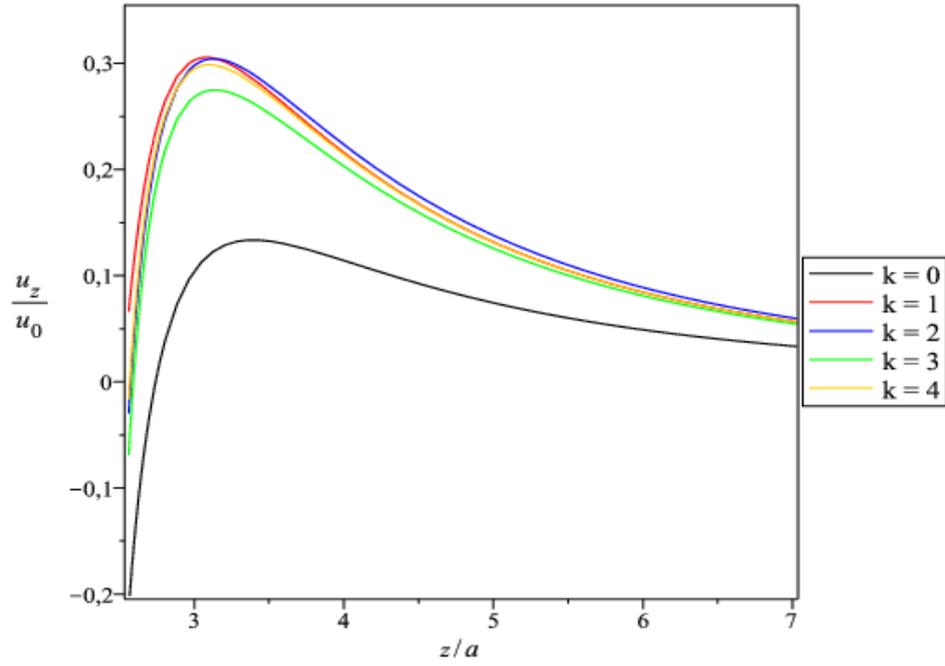


FIG. 3.10 – Vitesse verticale après une à cinq réflexions

$$\begin{aligned}
 p_1 &= 1 + \frac{9}{8}\varepsilon + \frac{81}{64}\varepsilon^2 + O[\varepsilon^3] \\
 p_2 &= -\frac{15}{16}\varepsilon^2 + O[\varepsilon^3] \\
 a_3 &= -1 - \frac{3}{8}\varepsilon - \frac{27}{64}\varepsilon^2 + O[\varepsilon^3] \\
 a_4 &= -\frac{9}{16}\varepsilon^2 + O[\varepsilon^3].
 \end{aligned} \tag{3.78}$$

A l'aide de (3.59) on trouve alors les coefficients image suivants

$$\begin{aligned}
\hat{a}_3^{(2)} &= \frac{1}{5\varepsilon^2} \left(10p_1^{(2)} + 16\varepsilon p_2^{(2)} - \varepsilon^2 11a_3^{(2)} \right) = \frac{81}{32} - 3\varepsilon + \frac{297}{320}\varepsilon^2 \\
\hat{a}_4^{(2)} &= -\frac{6}{\varepsilon^2} \left(p_2^{(2)} + \varepsilon a_3^{(2)} \right) = \frac{45}{8} - \frac{81}{32}\varepsilon + \frac{207}{112}\varepsilon^2 \\
\hat{a}_5^{(2)} &= \frac{8}{\varepsilon} a_4^{(2)} = -\frac{9}{2}\varepsilon \\
\hat{p}_1^{(2)} &= -p_1^{(2)} = -\frac{81}{64}\varepsilon^2 \\
\hat{p}_2^{(2)} &= -\frac{1}{\varepsilon} \left(2p_1^{(2)} + \varepsilon p_2^{(2)} \right) = -\frac{81}{32}\varepsilon + \frac{15}{16}\varepsilon^2 \\
\hat{p}_3^{(2)} &= \frac{24}{5\varepsilon} \left(p_2^{(2)} - \varepsilon a_3^{(2)} \right) = -\frac{9}{2}\varepsilon + \frac{81}{40}\varepsilon^2 \\
\hat{p}_4^{(2)} &= \frac{40}{7} a_4^{(2)} = \frac{45}{14}\varepsilon^2 \\
\text{et } \hat{a}_n^{(2)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 6 \\
\text{et } \hat{p}_n^{(2)} &= 0 \quad \text{pour } n \geq 5.
\end{aligned} \tag{3.79}$$

Les nouveaux coefficients a_4 et p_2 modifient l'expression du champ radial en $z = h$ comme suit

$$\begin{aligned}
u_\rho^{(2)}(\rho, z = h) / u_0 &= \frac{1}{2} p_2 \left(\frac{\rho a^2}{r_h^3} - \frac{\rho a^2}{\rho^3} \right) \\
&\quad - \frac{1}{2} a_4 \frac{a^4}{\rho^4} - \left(\frac{6}{\varepsilon^3} p_1 + \frac{193}{20\varepsilon^2} p_2 - \frac{253}{20\varepsilon} a_3 - \frac{15}{7} a_4 \right) \frac{a^4 \rho}{r_h^5} \\
&\quad - 10 \left(\frac{6}{\varepsilon^4} p_2 - \frac{18}{\varepsilon^2} a_3 - \frac{75}{\varepsilon^2} a_4 \right) \frac{a^6 \rho}{r_h^7} + \frac{840}{\varepsilon^4} a_4 \frac{a^8 \rho}{r_h^9}.
\end{aligned} \tag{3.80}$$

$$\tag{3.81}$$

Dans la vitesse radiale $u_\rho^{(2)}$ on retrouve les termes en $1/r_h^5$ et $1/r_h^7$, par contre on voit apparaître des termes en $1/r_h^3$ et $1/r_h^9$, mais aussi en $1/\rho^2$ et $1/\rho^4$. Ces termes supplémentaires apportent des informations nouvelles sur la variation de la vitesse radiale, voir graphe 3.9. Proche de la particule les nouveaux termes en (3.80) ne sont pas négligeables : l'amplitude est quasi divisée par 2 et le minimum de la vitesse s'est déplacé vers les ρ croissants. Par contre on retombe toujours sur le problème de vitesse non nulle à la surface de la particule.

A grande distance, i.e. $r_h \sim \rho$ le terme de la première ligne du champ radial (3.80) s'annule et l'on retrouve la variation en $1/\rho^4$, mais maintenant avec une précision sur amplitude à un ordre en ε plus élevé qui ne modifie que très légèrement l'amplitude

$$u_\rho^{(2)}(\rho, z = h)/u_0 \simeq - \left(\frac{6}{\varepsilon^3} p_1 + \frac{193}{20\varepsilon^2} p_2 - \frac{253}{20\varepsilon} a_3 - \frac{23}{14} a_4 \right) \frac{a^4}{\rho^4}. \quad (3.82)$$

Les réflexions suivantes : $k \geq 3$

Sur la figure 3.9 et 3.10 sont tracés respectivement les vitesses radiale et verticale (en $\rho = 0$) obtenues après avoir poussé l'itération jusqu'à la cinquième réflexion, $k = 4$. Loin de la particule, $\rho \gg a$ et $z \gg a + h$, la troisième, quatrième et cinquième réflexions modifient très peu la valeur de l'amplitude de la vitesse radiale et verticale. En revanche ce n'est qu'à partir de la quatrième réflexion que l'on tend vers la condition de vitesse radiale et verticale nulle à la surface de la particule.

3.3.5 Conclusion

La solution pour le champ de vitesse trouvé après seulement une réflexion, $\mathbf{u}^{(0)}$ est satisfaisante lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$, i.e. particule ponctuelle. Di Leonardo *et al* [21] utilisent cette solution pour leurs mesures expérimentales de la force hydrodynamique s'exerçant entre deux particules colloïdales sous un gradient de température. On retrouve bien le comportement en $1/\rho^4$ prédit dans les travaux [9] et [11].

Elle est en revanche insatisfaisante pour des systèmes réels où ε n'est plus petit et prend des valeurs proches de l'unité : problème de condition limite à la surface de la particule. Dans ce cas les réflexions suivantes apportent d'importantes corrections sur l'amplitude et la variation de l'écoulement par rapport à l'habituelle approximation de la première réflexion. Ces corrections sont bien illustrées sur la figure 3.9 où est tracé le champ de vitesse radial après différents ordres de réflexions.

La seconde réflexion corrige l'amplitude de la vitesse d'un facteur supérieur à deux par rapport à la première réflexion. Quant aux réflexions suivantes elles ne modifient que faiblement l'amplitude ; la seconde réflexion est donc une très bonne approximation du champ radial lointain. En revanche elle n'est pas suffisante pour satisfaire la condition de vitesse nulle imposée à la surface de la particule. Il faut pousser l'itération jusqu'à la cinquième réflexion pour rapidement converger vers cette condition limite.

Au fil des réflexions on s'aperçoit que les coefficients a_n et p_n s'écrivent comme une série en puissance de ε ,

$$\begin{aligned}
p_1 &= 1 + \frac{9}{8}\varepsilon + \frac{81}{64}\varepsilon^2 + \frac{217}{512}\varepsilon^3 + \frac{1809}{4096}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_2 &= -\frac{15}{16}\varepsilon^2 - \frac{135}{128}\varepsilon^3 - \frac{255}{1024}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_3 &= \frac{63}{80}\varepsilon^3 + \frac{567}{640}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_4 &= -\frac{135}{224}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_5 &= O[\varepsilon^6] \\
&\dots \\
a_3 &= -1 - \frac{3}{8}\varepsilon - \frac{27}{64}\varepsilon^2 - \frac{191}{2560}\varepsilon^3 - \frac{1479}{20480}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_4 &= \frac{9}{16}\varepsilon^2 + \frac{81}{128}\varepsilon^3 + \frac{687}{7168}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_5 &= -\frac{9}{16}\varepsilon^3 - \frac{81}{128}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_6 &= \frac{15}{32}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_7 &= O[\varepsilon^6] \\
&\dots
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Après chaque réflexion on améliore donc la résolution du champ de vitesse à un ordre supérieur en ε . La méthode des réflexions consiste alors à réaliser un développement perturbatif du champ de vitesse en fonction du paramètre ε . S'arrêter à la $k^{\text{ième}}$ réflexion c'est obtenir une résolution en ε^{k-1} du champ de vitesse du fluide autour de la particule confinée. On note de plus que cette solution est convergente. En effet si l'on prend par exemple le coefficient a_3 . Chaque réflexion d'ordre k engendre un coefficient $a_3^{(k)}$ en ε^k qui décroît rapidement, $1 > 3/8 > 27/64 > 191/2560 > 1479/20480 \dots$. La situation pourrait sembler différente pour p_1 , en effet après la première et la deuxième réflexion les $p_1^{(k)}$ ne semblait pas converger, $81/64 > 9/8 > 1$, mais le calcul des termes d'ordre supérieur en ε montre qu'ils diminuent ensuite rapidement.

3.4 Confinement : méthode d'Oseen

Avant de comparer nos résultats avec l'expérience nous allons développer une seconde méthode, différente de la méthode des réflexions, nommée méthode d'Oseen permettant également de décrire le champ de vitesse créé autour d'une particule confinée. Il s'agit d'une méthode perturbative où les champs de vitesse créés par la particule et l'action du mur sont

exprimés dans l'espace de Fourier.

3.4.1 Solution générale pour l'écoulement

On s'intéresse toujours à la même situation : une particule sphérique de rayon a à l'arrêt à une distance h d'un mur rigide. L'action du champ extérieur sur la surface chargée de la particule entraîne l'écoulement osmotique du fluide, soit la condition limite à la surface de la particule,

$$\mathbf{u}|_P = -u_0 \sin \theta \mathbf{e}_\theta. \quad (3.84)$$

De plus on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de glissement du fluide le long du mur, soit

$$\mathbf{u}|_W = 0. \quad (3.85)$$

En l'absence de confinement la solution donnée en (3.13),

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = u_0 \sum_n \frac{a^n}{r^n} (R_n(c) \mathbf{e}_r + T_n(c) \mathbf{e}_\theta) \quad (3.86)$$

est une solution complète : elle vérifie l'équation de Stokes pour un fluide incompressible à petit nombre de Reynolds et peut satisfaire à la condition limite imposée à la surface de la particule. En revanche, dans le cas du confinement, elle ne peut pas en plus satisfaire la seconde condition (3.85) imposée le long du mur. Il faut donc rechercher une autre forme de solution pour l'équation de Stokes.

Le mur agit sur le fluide comme une force \mathbf{f} et dévie l'écoulement du fluide autour de la particule, voir Fig 3.11. \mathbf{f} est une force par unité de surface uniquement non nulle à la surface du mur en $z = 0$, soit

$$\mathbf{f}(\rho, z) = (f_\rho(\rho) \mathbf{e}_\rho + f_z(\rho) \mathbf{e}_z) \delta(z), \quad (3.87)$$

avec $\delta(z)$ la fonction de Dirac. La particule agit alors sur le mur par une force ponctuelle de réaction \mathbf{F} donnée simplement par l'intégrale

$$\mathbf{F} = \int dS \mathbf{f}, \quad (3.88)$$

où dS unité de surface élémentaire du mur.

Le champ de vitesse \mathbf{w} créé par une telle force \mathbf{f} exercée sur le fluide s'écrit comme une simple intégrale sur tout l'espace en fonction du tenseur d'Oseen $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ [5]

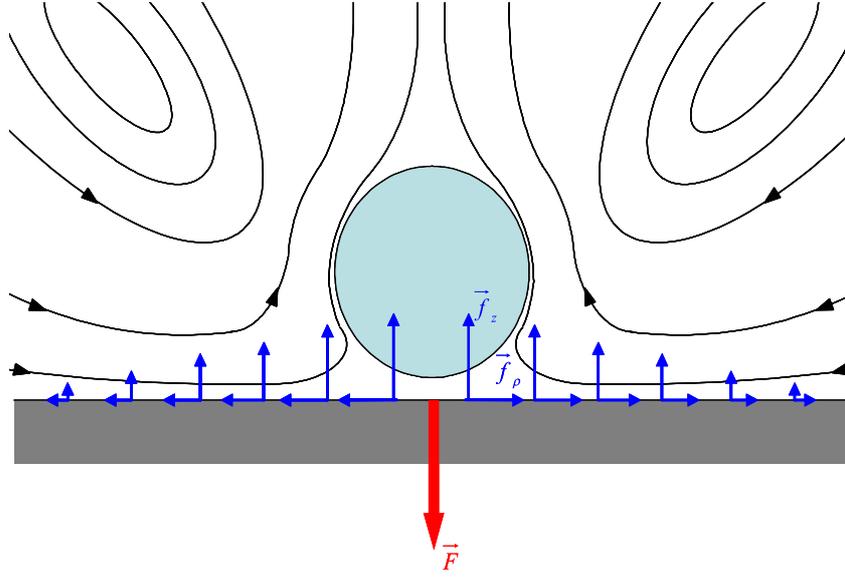


FIG. 3.11 – Composantes radiale et verticale de la force par unité de surface $\mathbf{f} = f_\rho \mathbf{e}_\rho + f_z \mathbf{e}_z$ créée par le mur sur le fluide. Soit \mathbf{F} la force de réaction de la particule sur le mur.

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \int dS \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{f}(\mathbf{r}'), \quad (3.89)$$

où

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta} \left(\frac{\mathbf{I}}{r} + \frac{\mathbf{r} \circ \mathbf{r}}{r^3} \right). \quad (3.90)$$

et satisfait à l'équation de Stokes $\eta \nabla^2 \mathbf{w} = \nabla P$ pour $z > 0$ et à l'incompressibilité du fluide $\nabla \cdot \mathbf{w} = 0$. L'équation de Stokes étant linéaire on peut alors écrire le champ de vitesse total du fluide autour de la particule proche du mur comme la somme des deux contributions \mathbf{v} et \mathbf{w} , soit

$$\mathbf{u} = \mathbf{v} + \mathbf{w}, \quad (3.91)$$

respectivement liées à la particule et l'action du mur sur le fluide. La solution \mathbf{v} à elle seule ne pouvant satisfaire à la condition sur le mur on va rechercher la bonne forme analytique de \mathbf{w} telle que la condition limite de non glissement (3.85) soit respecté, soit

$$(\mathbf{v} + \mathbf{w})|_W = 0 \quad (3.92)$$

Pour cela on travaille dans l'espace de Fourier. On définit le vecteur d'onde à trois dimensions $\mathbf{k} = q\mathbf{e}_q + k_z\mathbf{e}_z$, comme la somme d'un vecteur d'onde sur le plan W et d'un autre sur l'axe z , avec $\mathbf{e}_q \cdot \mathbf{e}_\rho = \cos \varphi$. Dans ce repère on définit la transformée de Fourier TF d'une fonction quelconque $\mathbf{g}(\rho, z)$ par

$$TF[\mathbf{g}(\rho, z)] = \tilde{\mathbf{g}}(q, k_z) = \int_0^\infty \frac{d\rho^2}{(2\pi)^2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}} \int_0^\infty \frac{dz}{2\pi} e^{-ik_z z} \mathbf{g}(\rho, z). \quad (3.93)$$

On obtient alors en projetant la densité de force \mathbf{f} et le second champ de vitesse \mathbf{w} sur les vecteurs unitaires \mathbf{e}_z et \mathbf{e}_q

$$\tilde{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) = \tilde{T}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}),$$

avec

$$\tilde{T}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\eta \mathbf{k}^2} \left(1 - \frac{(\mathbf{k} \circ \mathbf{k})}{\mathbf{k}^2} \right) \quad \text{et} \quad \tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{f}}(q) = \tilde{f}_q(q)\mathbf{e}_q + \tilde{f}_z(q)\mathbf{e}_z.$$

soit les composantes de $\tilde{\mathbf{w}} = \tilde{w}_q\mathbf{e}_q + \tilde{w}_z\mathbf{e}_z$

$$\tilde{w}_q(q, k_z) = \frac{k^2 \tilde{f}_q - qk \tilde{f}_z}{\eta (q^2 + k_z^2)^2}, \quad \tilde{w}_z(q, k_z) = \frac{q^2 \tilde{f}_z - qk \tilde{f}_q}{\eta (q^2 + k_z^2)^2} \quad (3.94)$$

La transformée de Fourier inverse selon le paramètre z , $\hat{\mathbf{w}}(q, z) = \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{ik_z z} \tilde{\mathbf{w}}(q, k_z)$, s'exprime facilement en terme de la densité de force $\tilde{\mathbf{f}}$ dans l'espace de Fourier par

$$\begin{aligned} \hat{w}_q &= -\frac{\pi}{2\eta} \left(\frac{1 - qz}{q} \tilde{f}_q - iz \tilde{f}_z \right) e^{-qz}, \\ \hat{w}_z &= \frac{\pi}{2\eta} \left(\frac{1 + qz}{q} \tilde{f}_z - iz \tilde{f}_q \right) e^{-qz}. \end{aligned} \quad (3.95)$$

En évaluant ces deux dernières relations sur le mur $z = 0$ on remarque que $\hat{w}_{q,z}(q, z = 0) = \mp \pi / (2\eta q) \tilde{f}_{q,z}(q)$. En l'insérant dans (3.95) on obtient la loi de propagation des coefficients de Fourier \hat{w}_q et \hat{w}_z le long de l'axe z ,

$$\begin{aligned} \hat{w}_q(q, z) &= e^{-qz} [(1 - qz)\hat{w}_q(q, 0) - izq\hat{w}_z(q, 0)], \\ \hat{w}_z(q, z) &= e^{-qz} [(1 + qz)\hat{w}_z(q, 0) - izq\hat{w}_q(q, 0)]. \end{aligned} \quad (3.96)$$

La condition de non glissement sur le mur (3.85) impose $(v_\rho + w_\rho)|_{z=0} = (v_z + w_z)|_{z=0} = 0$, soit pour leur transformée de Fourier

$$\hat{w}_q(q, 0) = -\hat{v}_q(q, 0) \quad \text{et} \quad \hat{w}_z(q, 0) = -\hat{v}_z(q, 0). \quad (3.97)$$

Ces conditions imposent de connaître l'expression de \mathbf{v} sur le mur. En utilisant les formules de passage du repère sphérique au repère cylindrique données en (3.49) – (3.52) on obtient les composantes radiale et verticale de \mathbf{v} en fonction de ρ, z comme

$$v_\rho = u_0 \rho \sum_{n=1}^{\infty} c_n(z) \frac{a^{n+1}}{r^{n+2}}, \quad v_z = u_0 \sum_{n=1}^{\infty} b_n(z) \frac{a^n}{r^n}, \quad (3.98)$$

où les coefficients $c_n(z)$ et $b_n(z)$ s'expriment en fonction des a_n et p_n , et $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$. Les premières expressions de $c_n(z)$ et $b_n(z)$ sont données dans l'annexe B.1. En prenant la transformée de Fourier des composantes radiale et verticale v_ρ et v_z , en les insérant dans (3.96) et à l'aide de (3.97) on obtient

$$\begin{aligned} \hat{w}_q(q, 0) &= i \frac{u_0 a^2}{2\pi} \left(c_1^{(0)} + \sum_{n \text{ odd}} \frac{c_{n+2}^{(0)}}{n(n+2)} \left(\frac{a}{h}\right)^{n+1} qh \mu_n(qh) \right) e^{-qh} \\ \hat{w}_z(q, 0) &= -\frac{u_0 a^2}{2\pi} \left(\frac{b_1^{(0)}}{aq} + \sum_{n \text{ odd}} \frac{b_{n+2}^{(0)}}{n} \left(\frac{a}{h}\right)^n \mu_n(qh) \right) e^{-qh}, \end{aligned} \quad (3.99)$$

où $\mu_n(qh)$ s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel modifiées de second type, voir annexe B.2, et $c_n^{(0)} = c_n(0)$ et $b_n^{(0)} = b_n(0)$.

En insérant (3.99) dans (3.96) et en prenant la transformée de Fourier inverse suivant ρ , $\mathbf{w}(\rho, z) = \int dq^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\rho} \hat{\mathbf{w}}(q, z)$, de (3.96) on trouve que

$$w_\rho(\rho, z) = u_0 \sum_{n \text{ odd}} I_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}}, \quad w_z(\rho, z) = u_0 \sum_{n \text{ odd}} J_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}}, \quad (3.100)$$

où $I_n(\rho, z)$ et $J_n(\rho, z)$ sont des intégrales spécifiques de μ_n , voir annexe B.3.

3.4.2 Conditions limites sur la particule

Avec (3.98) et (3.100) on connaît maintenant la forme analytique du champ de vitesse total $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \mathbf{w} = u_\rho \mathbf{e}_\rho + u_z \mathbf{e}_z$,

$$\begin{aligned}
u_\rho(\rho, z) &= u_0 \sum_{n \text{ odd}}^{\infty} \left[\rho c_n(z) \frac{a^{n+1}}{r^{n+2}} + I_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}} \right] \\
u_z(\rho, z) &= u_0 \sum_{n \text{ odd}}^{\infty} \left[b_n(z) \frac{a^n}{r^n} + J_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}} \right], \tag{3.101}
\end{aligned}$$

qui par construction s'annule sur le mur.

La dernière étape est de définir les coefficients a_n et p_n cachés derrière les fonctions c_n , b_n , I_n et J_n , voir annexe B.1 et B.3. Ces coefficients sont fixés par la condition limite de glissement (3.84) imposée à la surface de la particule, $\mathbf{u}|_P = -u_0 \mathbf{s} \mathbf{e}_\theta$. Avec sur la particule $s = \rho/a$ et $c = z_-/a$ et avec $\mathbf{e}_\theta = c \mathbf{e}_\rho - s \mathbf{e}_z$ cette condition se traduit dans le repère cylindrique par

$$\left(u_\rho - u_0 \frac{\rho z_-}{a^2} \right) \Big|_P = 0 \quad \text{et} \quad \left(u_z + u_0 \frac{\rho^2}{a^2} \right) \Big|_P = 0, \tag{3.102}$$

où sur la particule $\rho = a \sqrt{1 - z_-^2/a^2}$, $r = a$ et $\hat{r} = a \sqrt{1 + 4zh/a^2}$. Les équations précédentes ne peuvent se résoudre directement. En premier on réalise un développement en puissance de $c = z_-/a$. Après avoir noté que la fonction I_n est proportionnelle à ρ/a la condition limite (3.102) à la surface de la particule s'écrit alors

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \left(\frac{z_-}{a} \right)^n = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{\infty} D_n \left(\frac{z_-}{a} \right)^n = 0, \tag{3.103}$$

où C_n et D_n sont des coefficients qui dépendent de a_n , p_n et $\varepsilon = a/h$, voir annexe B.4. Ainsi pour tout entier n on a

$$C_n = D_n = 0. \tag{3.104}$$

Les coefficients p_n et a_n dépendent de la distance h entre la particule et le mur. On réalise alors un développement perturbatif des coefficients p_n et a_n en fonction du paramètre sans dimension ε , soit

$$a_n = \sum_{m=0}^{\infty} a_n^{(m)} \varepsilon^m \quad \text{et} \quad p_n = \sum_{m=0}^{\infty} p_n^{(m)} \varepsilon^m. \tag{3.105}$$

où $a_n^{(m)}$ et $p_n^{(m)}$ sont constants. En particulier lorsque h tend vers l'infini on retrouve la solution pour une particule fixe non confinée, $p_1 = 1$ et $a_3 = -1$, cf (3.31) soit $a_3^{(0)} = -1$, $p_1^{(0)} = 1$ et tous les autres coefficients $a_n^{(0)}$ et $p_n^{(0)}$ nuls. On peut alors réaliser une expansion

des coefficients C_n et D_n en puissance de ε , soit

$$C_n = \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{C}_{n,m} \varepsilon^m \quad \text{et} \quad D_n = \sum_{m=0}^{\infty} \tilde{D}_{n,m} \varepsilon^m. \quad (3.106)$$

qui d'après (3.104) implique pour chaque entier n et m : $\tilde{C}_{n,m} = \tilde{D}_{n,m} = 0$.

Pour résumer dans le développement en cosinus c de la condition à la surface de la particule (3.103) on obtient pour chaque puissance n de c une série d'équations à tous les ordres en ε . On regroupe chaque équation à l'ordre m en ε dans un système d'équations S_m , voir annexe A.2. La résolution de S_0 donnent les solutions attendues $a_3^{(0)} = -1$, $p_1^{(0)} = 1$ et tous les autres coefficients $a_n^{(0)}$ et $p_n^{(0)}$ nuls. Les résolutions des systèmes d'équation S_m suivants nous permet de trouver les coefficients suivants $p_n^{(m)}$ et $a_n^{(m)}$. Finalement on montre que les coefficients a_n et p_n s'écrivent comme

$$a_3 = \sum_{m=0}^{\infty} a_3^{(m)} \varepsilon^m \quad \text{et} \quad p_1 = \sum_{m=0}^{\infty} p_1^{(m)} \varepsilon^m \quad (3.107)$$

et pour tout $n \geq 4$ et $n' \geq 2$

$$a_n = \sum_{m=n-2}^{\infty} a_n^{(m)} \varepsilon^m \quad \text{et} \quad p_{n'} = \sum_{m=n'}^{\infty} p_{n'}^{(m)} \varepsilon^m. \quad (3.108)$$

On trouve les mêmes coefficients que par la méthode des réflexions

$$\begin{aligned}
p_1 &= 1 + \frac{9}{8}\varepsilon + \frac{81}{64}\varepsilon^2 + \frac{217}{512}\varepsilon^3 + \frac{1809}{4096}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_2 &= -\frac{15}{16}\varepsilon^2 - \frac{135}{128}\varepsilon^3 - \frac{255}{1024}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_3 &= \frac{63}{80}\varepsilon^3 + \frac{567}{640}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_4 &= -\frac{135}{224}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
p_5 &= O[\varepsilon^6] \\
&\dots \\
a_3 &= -1 - \frac{3}{8}\varepsilon - \frac{27}{64}\varepsilon^2 - \frac{191}{2560}\varepsilon^3 - \frac{1479}{20480}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_4 &= \frac{9}{16}\varepsilon^2 + \frac{81}{128}\varepsilon^3 + \frac{687}{7168}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_5 &= -\frac{9}{16}\varepsilon^3 - \frac{81}{128}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_6 &= \frac{15}{32}\varepsilon^4 + O[\varepsilon^5] \\
a_7 &= O[\varepsilon^6] \\
&\dots
\end{aligned} \tag{3.109}$$

Chaque système d'équations S_m vérifiant la condition limite à la surface de la particule à l'ordre m en ε correspond exactement aux systèmes d'équations trouvés lors de la méthode des réflexions pour satisfaire la condition à la surface de la particule à la $(m+1)^{i\text{ème}}$ réflexion. Ainsi que ce soit avec la méthode d'Oseen ou la méthode des réflexions on vérifie la condition fixée à la surface de la particule en réalisant le même traitement perturbatif avec comme paramètre ε . A chaque réflexion m on satisfait la condition limite à la surface de la particule à l'ordre ε^{m-1} . On peut alors discuter comme pour la méthode des réflexions de l'écoulement total autour de la particule en fonction de la précision désirée en ε .

3.5 Attration hydrodynamique : comparaison avec l'expérience

Des études expérimentales récentes [20] et [21] ont observé et étudié la formation d'agrégats de particules colloïdales le long d'un mur sous un gradient de température. En particuliers les auteurs ont mesuré le potentiel attractif hydrodynamique à l'origine de ces agrégations.

Que ce soit à l'aide de la méthode des réflexions ou la méthode d'Oseen on connaît maintenant la forme analytique du champ de vitesse créé autour d'une particule proche d'un

mur et soumis à un champ extérieur. On peut donc déduire un potentiel hydrodynamique théorique. Nous allons tenter dans ce paragraphe de le comparer aux mesures expérimentales.

3.5.1 Particules tracers

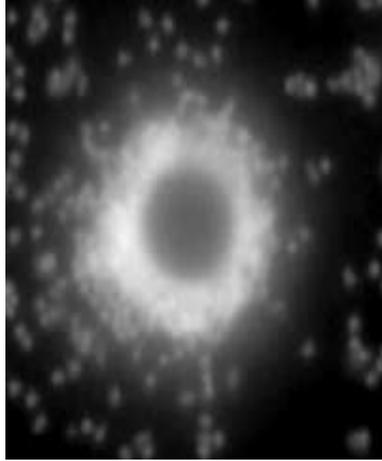


FIG. 3.12 – De petites particules tracers (en blanc) de $0,5\mu m$ sont utilisées pour observer l'écoulement crée autour d'une particule de $10\mu m$ (en noire) déposée le long d'un mur. L'accumulation des tracers autour de la particule confirme l'importance de l'écoulement osmotique sur la dynamique d'agrégation des particules.

Une particule de rayon a à l'arrêt proche du mur et sous l'influence d'un champ extérieur crée un écoulement radial \mathbf{u}_ρ le long du mur et en direction de la particule. Des petites particules tracers de rayon b tel que $b \ll a$ insérées dans cet écoulement sont inévitablement entraînées et viennent se regrouper autour de la grosse particule. Weinert et Braun [20] ont observé ce type d'agrégation pour des billes de polystyrène de 10 microns en solution avec des particules tracers de 0,5 microns, voir Fig 3.12.

La méthode des réflexions donne la forme analytique de la vitesse radiale u_ρ du fluide autour de la particule. On peut donc calculer un pseudo potentiel attractif lié à cet écoulement. On rappelle que le terme pseudo est utilisé car les forces mises en jeu sont hydrodynamiques, cf chap.2 §2.3.

Une particule insérée dans l'écoulement latéral \mathbf{u}_ρ subit le courant

$$\mathbf{J} = -D\nabla n + n\mathbf{u}_\rho, \quad (3.110)$$

où D est le coefficient brownien et n la concentration. Pour simplifier on s'intéresse uniquement à une particule tracer sur l'axe vertical de la particule, i.e. $z = h$, soit la particule désignée par le chiffre 1 sur la figure 3.13, soit $U_b = u_\rho(\rho, h)$ la vitesse radial du fluide à cette

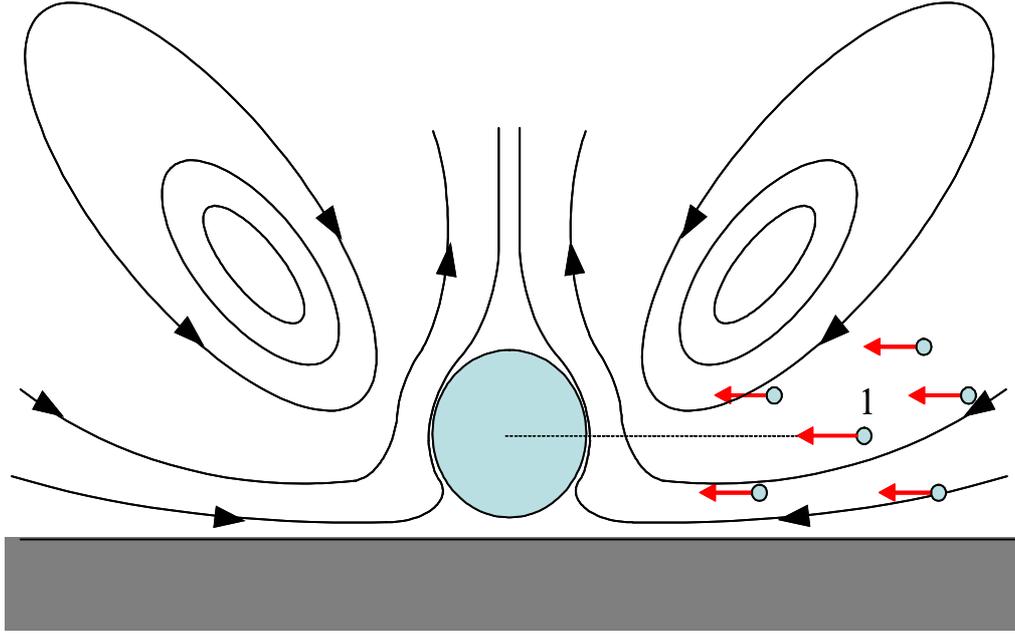


FIG. 3.13 – Particules tracers entraînées par l'écoulement créé par une grosse particule déposée le long du mur.

hauteur. A l'équilibre, $\mathbf{J} = 0$, on a

$$-D \frac{\partial n}{\partial \rho} = U_b n \quad (3.111)$$

soit après intégration

$$n_b(\rho) = n_0 e^{-\frac{V_b(\rho)}{k_B T}}, \quad (3.112)$$

où $V_b(\rho)$ est le potentiel attractif hydrodynamique subi par la particule tracer,

$$\frac{V_b(\rho)}{k_B T} = \frac{1}{D} \int_{\infty}^{\rho} U_b d\rho'. \quad (3.113)$$

La vitesse radiale U_b varie selon le nombre de réflexion considérée, voir section précédente et la figure 3.9. On trace sur la Fig. 3.14 le potentiel $V_b(\rho)$ de la première à la troisième réflexion pour $\varepsilon = 2/3$ et un nombre de pécelet de 10 soit une vitesse de glissement u_0 de l'ordre de $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des particules micrométriques.

A longue distance la vitesse radiale varie en $1/\rho^4$, par conséquent le potentiel hydrodynamique qui est l'intégrale de la vitesse, cf (3.113), varie en $1/\rho^3$. On peut tirer de V_b la force hydrodynamique F_b subit par une particule tracer par une simple dérivation,

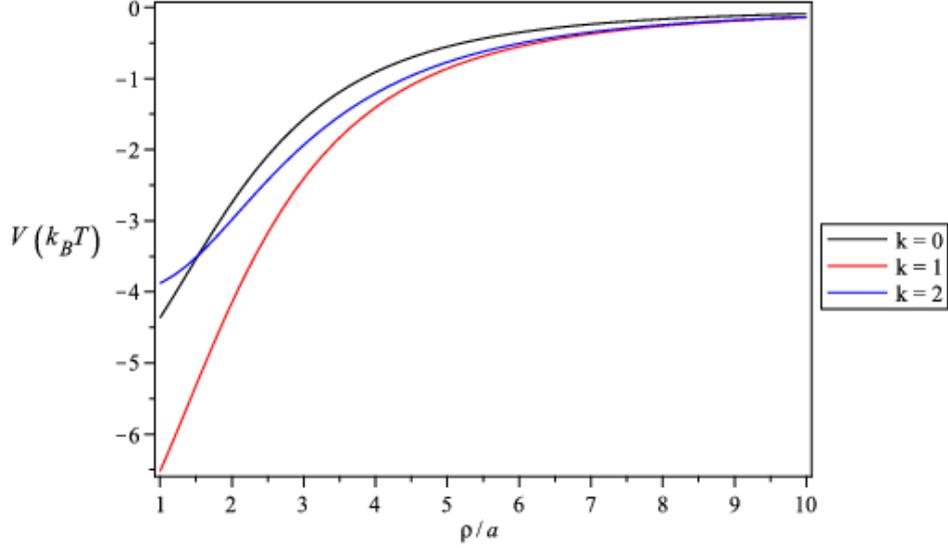


FIG. 3.14 – Potentiel théorique hydrodynamique attractif pour des particules tracers après une (noir), deux (rouge), trois (bleu) réflexions.

$$F_b(\rho) = -\partial_\rho V_b(\rho) \quad (3.114)$$

3.5.2 Potentiel et force attractifs de paire

En utilisant la technique expérimentale de suivi de particules uniques Weinert et Braun [20] ont mesuré le pseudo potentiel de paire V pour deux billes de polystyrène de $1\mu m$ en solution dans l'eau et déposées par un gradient de température sur une surface rigide. A ce résultat c'est rajouté pendant le déroulement de cette thèse des mesures directes de la force hydrodynamique F pour des billes micrométriques de silice en solution dans un mélange d'eau et d'alcool. La description de ces expériences a été décrite précédemment dans le chapitre 2. On va tenter ici de comparer ces résultats expérimentaux au notre, théorique.

Soit deux particules identiques déposées le long du mur et séparées d'une distance d , voir Fig 3.15. d est suffisamment petite pour que chaque particule ressente l'écoulement créé par leur homologue, et $d > 2a$. Cette fois-ci contrairement aux particules tracers le champ d'écoulement du fluide à l'origine de leurs agrégations correspond à la superposition des deux écoulements créés par chaque particule, soit le potentiel hydrodynamique de paire

$$\frac{V(d)}{k_B T} = \frac{1}{D} \int_{\infty}^d U_c d\rho, \quad (3.115)$$

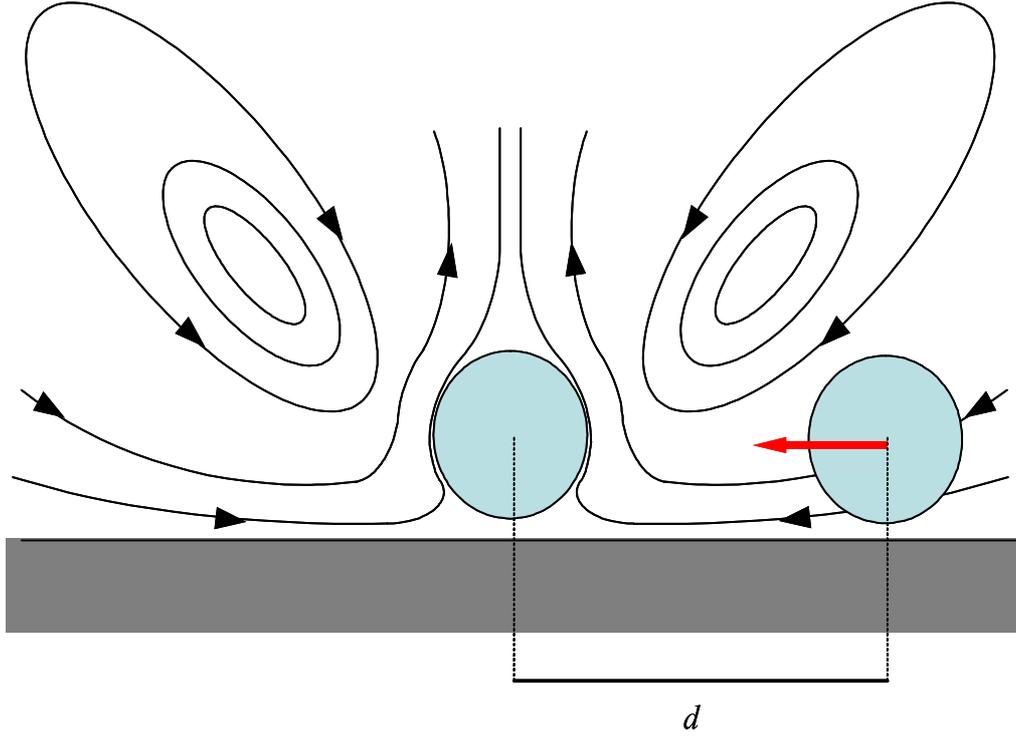


FIG. 3.15 – Mesure du potentiel hydrodynamique attractif entre deux particules identiques distante de d .

avec $U_c = 2u_\rho(\rho, h)$. La forme analytique de ce potentiel dépend de la précision du champ de vitesse U_c , soit du nombre de réflexions. On choisit ici de travailler avec le champ de vitesse radial obtenu après la seconde réflexion, soit $U_c = u^{(1)}$. En effet loin de la particule on a vu précédemment que la seconde réflexion constituait une bonne approximation du champ radiale. On donne ci dessous la forme analytique du potentiel $V(d) = 2k_B T/D \int_\infty^d u^{(1)} d\rho$

$$\frac{1}{Pe} \frac{V(d)}{k_B T} = \frac{4}{\varepsilon^3} (p_1 - \varepsilon^2 a_3) \frac{a^3}{r_h^3} + \frac{24}{\varepsilon^3} a_3 \frac{a^5}{r_h^5}, \quad (3.116)$$

où $Pe = u_0 a/D$, est le nombre de Peclet défini plus haut. Cette expression est différente à l'ordre linéaire en ε de celle trouvée par Squires et Brenner [64] qui ont étudié les interactions hydrodynamiques dues à la répulsion de particules de même charge confinées le long d'un mur.

Sur le graphe 3.16 on compare nos résultats (courbe rouge) avec ceux obtenus expérimentalement par Weinert and Braun [20] (carrés noirs). Loin de la particule les mesures expérimentales du potentiel sont en accord avec notre prédiction théorique d'une variation en $1/\rho^3$. Un bon ajustement en amplitude entre expérience et théorie est obtenu pour un nombre de Peclet de $Pe = au_0/D = 6$. Avec $D = k_B T/6\pi\eta a$ et $a = 1\mu m$ cela correspond

à une vitesse de glissement de $u_0 \simeq 1,4\mu m.s^{-1}$ en accord avec l'analyse numérique de [20]. Pour un gradient de température de $\nabla T = 0,28K.\mu m^{-1}$ on trouve un coefficient de transport de l'ordre de $D_T \simeq 4\mu m^2.K^{-1}.s^{-1}$ en très bon accord avec les mesures expérimentales pour ce type de particules, [25].

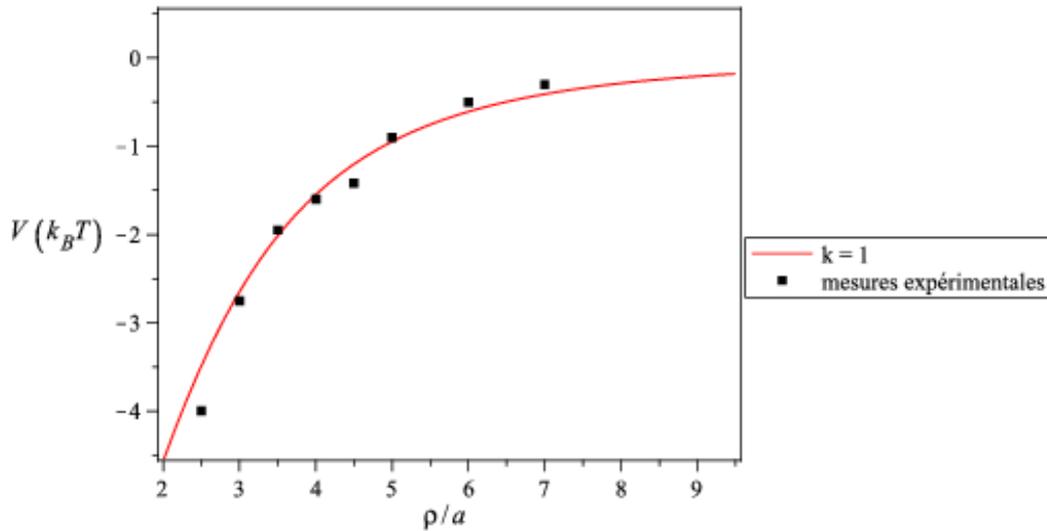


FIG. 3.16 – Comparaison entre potentiel théorique et expérimental. courbe rouge : potentiel tiré de la méthode des réflexions après deux réflexions, carrés noirs valeurs expérimentales de Weinert et Braun [20]. Bon fit obtenu pour un $Pe = 6$, soit une vitesse de pseudo glissement de $u_0 \simeq 1,4\mu m.s^{-1}$.

Par simple dérivation du potentiel hydrodynamique en (3.116) on obtient la force hydrodynamique théorique qu'il existe entre deux particules. Sur la figure 3.17 on compare nos résultats (courbe rouge) avec ceux obtenus expérimentalement par Di Leonardo *et al.* [21] (carrés noirs). Un bon fit est obtenu pour un nombre de Peclet de l'ordre de 24, qui correspond à une vitesse de glissement de l'ordre de $u_0 \simeq 5\mu m.s^{-1}$.

Les mesures expérimentales du potentiel hydrodynamique entre deux particules proche d'un mur proposées par Weinert et Braun [20] et Di Leonardo *et al.* [21] sont donc en très bon accord avec nos résultats théoriques. On retrouve un comportement en $1/\rho^3$ pour le potentiel hydrodynamique loin de la particule et de bons fits sont obtenus pour des vitesses de glissement et donc du fluide de l'ordre du micromètre par seconde, valeurs attendues dans ce type d'expériences de thermodiffusion pour des particules micrométriques, [25].

Le très bon accord entre théorie et expérience confirme l'origine hydrodynamique des attractions entre particules colloïdales chargées confinées le long d'un mur et soumises à un champ extérieur.

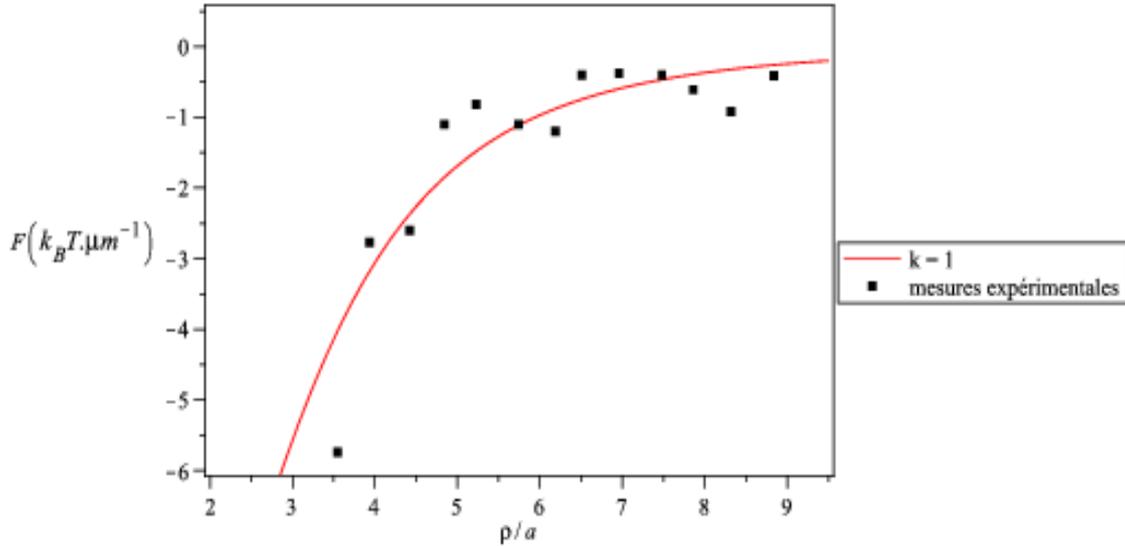


FIG. 3.17 – Comparaison entre la force hydrodynamique théorique et expérimentale. courbe rouge : force tirée de la méthode des réflexions après deux réflexions, carrés noirs valeurs expérimentales Di Leonardo *et al.* [20]. Un bon fit est obtenu pour $Pe = 24$, soit une vitesse de pseudo glissement de $u_0 \simeq 5 \mu m.s^{-1}$.

Remarque : Dans notre calcul du potentiel hydrodynamique de paire on a considéré que la vitesse de convection U_c de la particule était la même que la vitesse de l'écoulement en $z = h$, $U_c = 2u_\rho(\rho, h)$. Le facteur 2 provient du fait que les deux particules créent un écoulement. En général la vitesse acquise par une particule test de rayon b insérée dans l'écoulement radial u_ρ est inférieure à la vitesse de l'écoulement, i.e. $U_c < u_\rho(\rho, h)$. Deux mécanismes hydrodynamiques peuvent l'expliquer. Premièrement en l'absence de confinement la vitesse de la particule test dans l'écoulement convectif u_ρ est donnée par la loi de Faxen [5]

Chapitre 4

Le rôle du glissement hydrodynamique sur le transport phorétique de particules chargées

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2 nous avons vu que le transport de colloïdes chargés sous un champ extérieur, gradient de température ∇T ou champ électrique \mathbf{E} , est la conséquence d'une force interfaciale agissant sur le fluide chargé à la surface des particules. On définit alors la mobilité thermophorétique D_T et électrophorétique μ_E par l'intermédiaire de la vitesse acquise par les particules : $\mathbf{U}_T = -D_T \nabla T$ et $\mathbf{U}_E = \mu_E \mathbf{E}$.

La mobilité électrique est donnée par la formule de Smoluchowsky en fonction du potentiel de surface des particules ζ , de la viscosité η et de la permittivité du solvant ε , $\mu_E = \varepsilon_0 \varepsilon \zeta / \eta$. Une expression du coefficient D_T de particules chargées est dérivée en (2.43) en considérant la condition de non glissement à la surface des particules, [41] et [42]. Elle montre dans la limite de faible écrantage, $\lambda \ll a$, une dépendance quadratique en fonction de la longueur de Debye et une valeur constante en fonction de la taille des particules. Ces dépendances sont confirmées par les nombreux travaux théoriques [38], [39], [40] et expérimentaux [34], [56], [33] et [28].

La discussion proposée au chapitre 2 sur le transport phorétique de particules colloïdales chargées prend en compte uniquement le cas d'une condition limite de Stokes à la surface des particules, i.e. $v_x(y=0) = 0$. A une échelle macroscopique cela veut dire que le solvant adhère à la surface des particules suggérant une continuité du champ de vitesse du fluide. De récentes expériences ont indiqué l'importance du glissement hydrodynamique principalement pour des surfaces non mouillantes [67], [68]. Des simulations de dynamiques moléculaires sur des interfaces chargées ont montrées que le glissement dans les premières couches moléculaires peut significativement accélérer les mécanismes de transport tel que l'écoulement dans des microcanaux [23], [24].

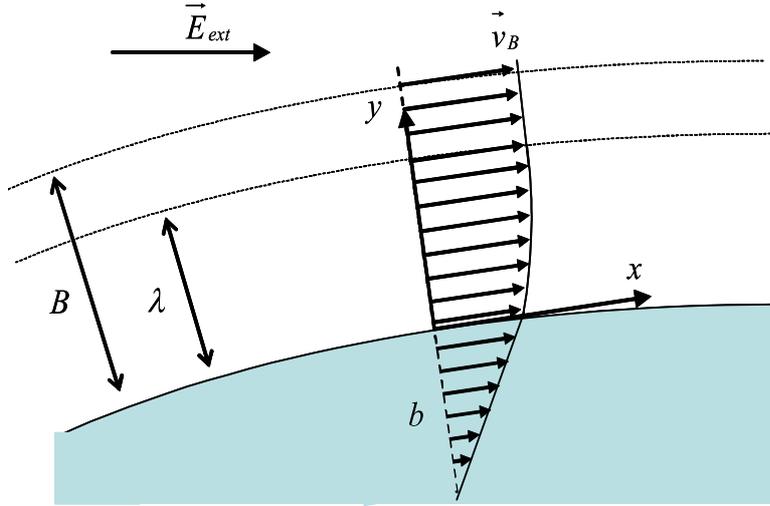


FIG. 4.1 – Vu schématique du champ de vitesse du fluide proche de la surface de la particule créé par l'interaction du champ extérieur sur la double couche électrique. A la surface de la particule on observe une vitesse de glissement v_P . La longueur de glissement b est définie comme la distance à laquelle le profil linéaire du champ de vitesse s'annule. A l'extérieur de la double couche électrique, à une distance B , le fluide atteint la vitesse limite v_B .

Au niveau moléculaire le glissement est expliqué en termes de faible adhérence du solvant sur la surface solide. Navier propose qu'un cisaillement du fluide puisse être à l'origine d'un glissement le long d'une interface solide. Il relie le cisaillement Σ_0 et la vitesse de glissement v_0 via une constante spécifique b adimensionnée à une longueur :

$$\eta v_0 = b \Sigma_0. \quad (4.1)$$

Cette longueur dite de glissement b est définie comme la distance où le profil linéaire de la vitesse doit s'annuler, voir Fig 4.1. De nombreuses expériences confirment la relation linéaire entre le cisaillement et la vitesse tandis que d'autres relatent un comportement non linéaire, i.e. la longueur de glissement b dépendrait alors du taux de cisaillement [67], [68].

Dans ce chapitre nous allons dériver la mobilité électrique et thermique en fonction de la taille des particules a , de la longueur de Debye λ , mais également en fonction de la longueur de glissement b . Nous montrerons qu'en fonction de la valeur de b comparée aux longueurs caractéristiques a et λ on peut retrouver les cas particuliers d'une valeur constante et d'une dépendance linéaire de D_T en fonction du rayon des particules, [69], [43].

4.2 Hydrodynamique de la couche limite

Le champ extérieur appliqué à la solution exerce une densité de force $\tilde{f}_x = f_x - \partial_x P$, cf chap.2 §2.2, à l'intérieur de la double électrique entraînant l'écoulement du fluide, voir Fig 4.1. Dans le repère fixé à la particule la composante normale du champ de vitesse est nulle et la composante parallèle satisfait à l'équation de Navier Stokes, voir (2.38),

$$\eta \partial_y^2 v_x + \tilde{f}_x = 0, \quad (4.2)$$

avec \mathbf{v}_B la vitesse limite du fluide à l'extérieur de la double couche électrique et $v_P = v_x(y = 0)$ la vitesse de glissement à la surface de la particule. Une première intégration de (4.2) donne la contrainte de cisaillement $\Sigma_{xy} = \eta \partial_z v_x$. En notant Σ_P sa valeur à la surface de la particule et Σ_B à l'extérieur de la couche limite on a

$$\Sigma_B = \Sigma_P - \int_0^B dy \tilde{f}_x \equiv \Sigma_P - \Delta \Sigma. \quad (4.3)$$

En intégrant une seconde fois on obtient la vitesse limite

$$v_B = v_P + \frac{1}{\eta} \int_0^B dy y \tilde{f}_x \equiv v_P + \Delta v. \quad (4.4)$$

Remarque : jusqu'à présent on considérait aucun glissement, i.e. $v_0 = 0$ et Δv s'apparentée à la vitesse de pseudo glissement.

L'écoulement du fluide à l'extérieur de la double couche est gouverné par l'équation de Stokes [5], [60] avec les conditions limites v_B et Σ_B . Pour une surface uniforme de la particule on a vu en (2.40) que la vitesse limite dépend de l'angle polaire comme

$$v_B = \bar{v}_B \sin \theta, \quad (4.5)$$

soit les composantes normale et tangentielle du champ de vitesse en coordonnées sphériques variant en $1/r^3$, voir (2.45), $v_r \propto (1 - \tilde{a}^3/r^3)$ et

$$v_\theta = \frac{2}{3} v_B \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\tilde{a}^3}{r^3} \right), \quad (4.6)$$

avec $\tilde{a} \equiv a + B$. Puisque la composante normale du fluide est nulle en $r = \tilde{a}$, la contrainte non diagonale s'écrit [60]

$$\Sigma_{r\theta} = \eta \left(\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r} \right). \quad (4.7)$$

avec $\tilde{a} \approx a$ on trouve que la relation contrainte-vitesse à l'extérieur de la double couche électrique est donnée par

$$a\Sigma_B = -2\eta v_B. \quad (4.8)$$

Remarque : pour une surface inhomogène de la particule la vitesse tangentielle prend une valeur plus générale $v_\theta = \sum_n c_n(\theta) r^{-n}$ et modifie le préfacteur numérique dans $a\Sigma_B$ [70].

Les équations (4.3)–(4.8) déterminent alors la vitesse limite v_B en fonction de la longueur de glissement comme

$$v_B = \frac{\Delta v + b\Delta\Sigma/\eta}{1 + 2b/a}. \quad (4.9)$$

Pour une condition limite de Stokes, i.e. $b = 0$, on retrouve $v_B = \Delta v$, tandis que dans le cas opposé d'une longueur de glissement infinie $b \rightarrow \infty$ on a $v_B = \frac{1}{2}a\Delta\Sigma/\eta$. La première expression est indépendante de la taille de la particule alors que la deuxième est linéaire avec a .

La vitesse limite v_B est la somme de deux contributions d'origines physiques différentes. Le premier terme tient compte de la variation de vitesse à travers la double couche électrique Δv , [27]. Il s'agit de l'écoulement osmotique dû à l'action des forces interfaciales sur le fluide à l'intérieur de la double couche électrique. La seconde contribution $\Delta\Sigma$ est reliée à la vitesse de glissement v_P due aux faibles adhésions des molécules du fluide sur la particule solide, comme on le rencontre pour l'eau sur une surface hydrophobique [24].

4.3 Application à l'électrophorèse

On discute tout d'abord du transport de particules chargées sous un champ électrique \mathbf{E}_∞ . La force interfaciale exercée sur le fluide à l'intérieur de la double couche électrique s'exprime dans ce cas, voir chapitre 2, par

$$f_x = \frac{3}{2}\rho E_\infty \sin \theta, \quad (4.10)$$

où ρ est la densité en ion. Les intégrations (4.3) et (4.4) donnent les variations de contraintes et de vitesse associées

$$\Delta\Sigma = -\sigma E_\infty \quad \text{et} \quad \Delta v = -\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} E_\infty, \quad (4.11)$$

où ζ et σ sont respectivement le potentiel de surface et la densité de charge de la particule. On obtient ainsi avec (4.9) la vitesse limite v_B et la mobilité électrophorétique de la particule

$$\mu_E = \frac{1}{\eta} \frac{\varepsilon\zeta + \sigma b}{1 + 2b/a}. \quad (4.12)$$

Pour $b = 0$ on retrouve la formule de Helmholtz-Smoluchowski $\mu_E = \varepsilon\zeta/\eta$, tandis que dans le cas opposé la mobilité se simplifie comme $\mu_E = a\sigma/2\eta$. Dans la limite de faible couplage le potentiel de surface s'écrit comme $\zeta = \lambda\sigma/\varepsilon$, ainsi pour une longueur de glissement faible, i.e. $b \ll a$, la mobilité est donnée par

$$\mu_E = \frac{1}{\eta} \varepsilon\zeta (1 + b/\lambda), \quad (4.13)$$

résultat déjà discuté par Ajdari et Bocquet [71].

4.4 Application à la thermophorèse

4.4.1 La mobilité thermophorétique D_T

On s'intéresse maintenant à l'influence du glissement hydrodynamique sur le coefficient de transport thermique D_T .

Dans l'approximation de Debye-Hückel la force exercée sur la double couche électrique se réécrit comme

$$\mathbf{f} = \frac{\varepsilon\Psi^2}{2\lambda^2} (1 + \alpha + \tau) \frac{\nabla T}{T}. \quad (4.14)$$

Remarque : On a volontairement négligé l'effet Seebeck, $\delta\alpha = 0$. Les différentes chaleurs de transport des ions et contre-ions introduit un champ électrique macroscopique $\mathbf{E}_0 = \delta\alpha k_B \nabla T/e$ [55]. Ainsi l'effet Seebeck peut être discuté par le même raisonnement que la section précédente, rôle du glissement hydrodynamique sous un champ électrique, voir [43].

En intégrant les équations (4.3) et (4.4) on trouve avec $T_x = dT/dx$

$$\Delta\Sigma = -\frac{\varepsilon\zeta^2}{4\lambda} (1 + \alpha + \tau) \frac{T_x}{T} \quad \text{et} \quad \Delta v = -\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\eta} (1 + \alpha + \tau) \frac{T_x}{T}. \quad (4.15)$$

L'insertion de ces expressions générales dans (4.9) permet de trouver la vitesse limite

$$v_B = -\frac{\varepsilon\zeta^2}{8\eta} (1 + \alpha + \tau) \frac{1 + 2b/\lambda}{1 + 2b/a} \frac{T_x}{T} \quad (4.16)$$

ainsi que le coefficient de transport thermique en identifiant $U_T = -\frac{2}{3}\bar{v}_B$ avec $U_T = -D_T T_x$:

$$D_T = \frac{\varepsilon\zeta^2}{12\eta T} (1 + \alpha + \tau) \frac{1 + 2b/\lambda}{1 + 2b/a}. \quad (4.17)$$

4.4.2 Discussion

Avec une condition de non-glissement à la surface des particules, i.e. $b = 0$, la mobilité thermique est donnée par

$$D_T^{(0)} = \frac{\sigma^2 \lambda^2}{12\eta\varepsilon T} (1 + \alpha + \tau). \quad (4.18)$$

Dans cette expression on a utilisé le potentiel de surface $\zeta = \lambda\sigma/\varepsilon$. On retrouve la variation quadratique avec la longueur de Debye comme déjà obtenu dans les premiers travaux théoriques [38], [28] et [41].

A l'opposé si l'on considère le glissement à la surface des particules on doit distinguer deux cas : une grande longueur de glissement par rapport à la taille de la particule, i.e. $a \ll b$, et le cas intermédiaire $\lambda \ll b \ll a$. Pour une grande longueur de glissement on trouve que la mobilité thermique varie linéairement avec la taille des particules,

$$D_T = \frac{a}{\lambda} D_T^{(0)}, \quad (4.19)$$

et qu'elle est indépendante de la longueur de glissement b . Ce résultat pourrait être en accord avec les données expérimentales de Duhr et Braun [72] qui ont observé récemment une variation linéaire avec la taille des particules de la mobilité thermique D_T de billes de polystyrène. Or un bon accord entre théorie et expérience exigerait une valeur de la longueur de glissement de l'ordre d'une centaine de nanomètres, beaucoup plus grande par rapport aux valeurs calculées numériquement pour des surfaces non mouillantes suggérant des valeurs de longueur de glissement de l'ordre de moins d'une dizaine de nanomètres. Par conséquent le glissement ne peut satisfaire entièrement les résultats obtenus en [25].

Dans le cas intermédiaire $\lambda \ll b \ll a$ la mobilité thermique se réécrit

$$D_T = (1 + 2b/\lambda) D_T^{(0)}.$$

En comparaison avec la mobilité électrophorétique [71] donnée en (4.13) on note la présence d'un facteur 2 supplémentaire qui s'explique par une dépendance quadratique avec le potentiel de surface ζ de la force thermique en (4.14), tandis qu'elle est linéaire dans le cas de l'électrophorèse.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la formation d'agrégats de particules colloïdales confinées le long d'un mur sous l'action d'un champ extérieur, champ électrique ou gradient de température. En particuliers nous avons justifié la nature hydrodynamique des attractions entre colloïdes confinés. Ce sujet a été traité d'un point de vue théorique pour être ensuite comparé aux récents travaux expérimentaux.

Dans une première partie nous nous sommes attachés à expliquer l'origine de l'écoulement du fluide fondement des attractions entre colloïdes le long du mur. L'interaction du champ extérieur avec la double couche chargée du fluide à la surface des particules colloïdales produit une force interfaciale sur le fluide qui provoque son écoulement. Cet écoulement osmotique de surface engendre un écoulement dans le reste du fluide qui est dévié par la présence du mur. On observe alors un écoulement latéral le long du mur et en direction des particules à l'origine des interactions hydrodynamiques attractives entre particules et donc de la formation des agrégats.

L'objectif de cette thèse a été de trouver une solution analytique exacte pour le champ de vitesse du fluide créé autour d'une particule confinée le long d'un mur dans le but de quantifier ces interactions hydrodynamiques. La difficulté de l'exercice était de satisfaire les conditions limites strictes imposées à la surface de la particule et sur le mur. Pour cela nous avons construit deux méthodes itératives, la méthode de réflexions et la méthode d'Oseen. Ces deux méthodes consistent à résoudre l'équation de Stokes en réalisant un développement perturbatif du champ de vitesse créé par la particule en fonction du paramètre sans dimension $\varepsilon = a/h$, rapport du rayon a d'une particule sur sa distance h par rapport au mur. Nous avons discuté dans cette thèse des solutions obtenues jusqu'à l'ordre quatre en ε . Nous avons montré que le développement du champ de vitesse jusqu'à l'ordre linéaire en ε constituait une bonne approximation pour l'écoulement loin de la particule. En revanche il faut pousser l'itération jusqu'à l'ordre quatre en ε pour trouver une solution satisfaisant la condition limite imposée à la surface de la particule.

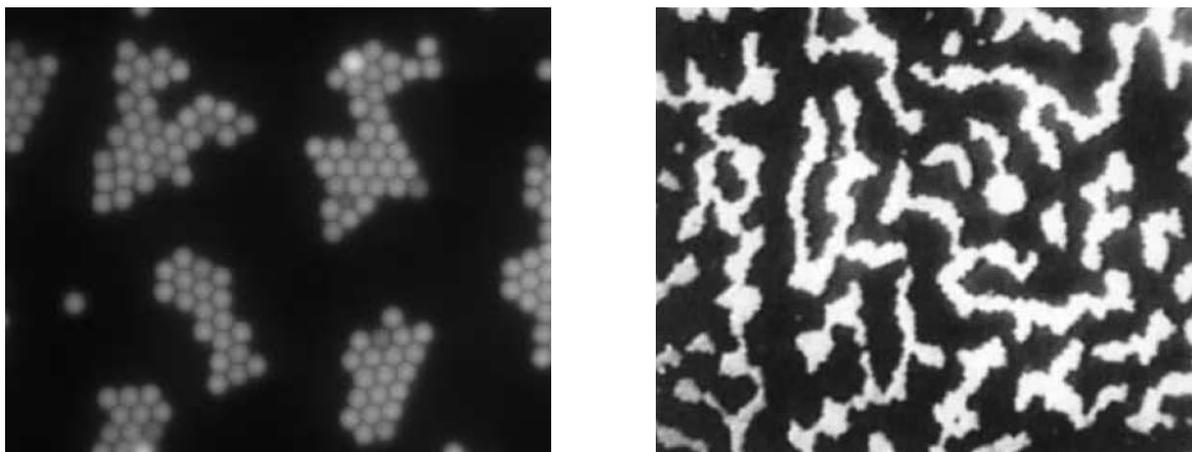


FIG. 5.1 – Structures rectangulaire et en bande d’agrégats de colloïdes formés par déposition électro/thermophorétique.

Du champ de vitesse du fluide trouvé à l’aide de ces deux méthodes perturbatives nous avons déduit un potentiel théorique de paire hydrodynamique à l’origine des interactions entre particules. La comparaison de nos résultats avec les récentes mesures expérimentales du potentiel hydrodynamique proposées dans [20] et [21] a montré un très bon accord pour des valeurs des paramètres a , h et u_0 , vitesse de pseudo glissement, caractéristiques des systèmes étudiés. Cette concordance entre théorie et expériences justifie ainsi l’origine hydrodynamique des attractions de particules colloïdales chargées confinées le long d’un mur rigide et soumises à un gradient de température ou à un champ électrique.

Enfin dans une dernière partie on s’est intéressé aux rôles du glissement hydrodynamique à la surface des particules au cours de leur transport phorétique. La dérivation des forces interfaciales a montrée que pour une grande longueur de glissement par rapport à la taille de la particule la mobilité thermophorétique dépend linéairement du rayon des particules.

Une perspective à cette thèse serait d’étudier la stabilité et la dynamique de formation des agrégats de particules afin de mieux comprendre les structures en bande ou rectangulaires observées lors de la formation des agrégats pour des solutions diluées, voir Fig. 5.1.

Les particules piégées à l’intérieur de l’agrégats et les particules périphériques n’ont pas le même rôle dans la dynamique de formation des agrégats. Les particules du bord continuent à créer un écoulement radial qui a pour conséquence l’attraction d’autres particules et l’agrandissement du crystal, voir Fig 5.2. En revanche au milieu de l’agrégat aucun écoulement radial n’est possible, les particules du centre sont trop proches les unes des autres. Continuent-elles alors à s’attirer ? L’écoulement osmotique créé par l’action du champ extérieur sur le fluide chargé autour des particules demeure. Si l’on considère aucun écoulement

possible sous l'agrégat cet écoulement osmotique est contrebalancé par un écoulement descendant entre les particules, voir Fig 5.2. De tels écoulements peuvent engendrer la répulsion des particules au coeur de l'agrégat, qui préfère alors rester petit ou former des structures en bandes afin de minimiser le nombre de particules de coeur et maintenir le crystal. Une perspective est donc de comprendre comment les écoulements au sein d'un agrégat influence sa taille, sa forme et sa stabilité ?

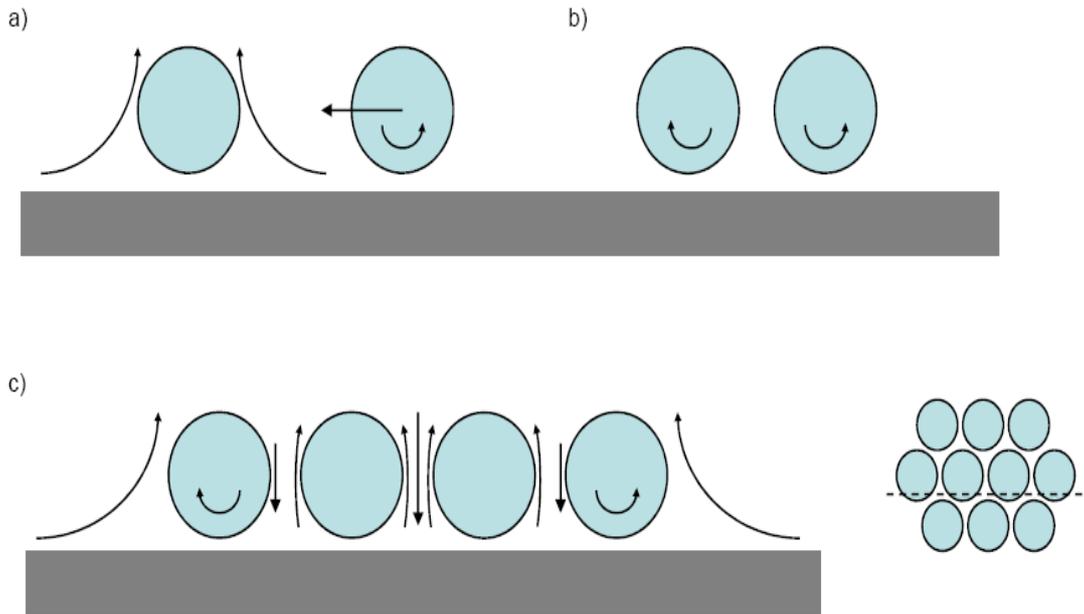


FIG. 5.2 – Dynamique des particules à l'intérieur d'un agrégat. Ecoulement osmotique à l'intérieur des agrégats *a)* et rotation des particules *a)*, *b)* et *c)*.

De plus l'écoulement latéral le long du mur dépend de la variable z . En particulier loin de la particule on trouve que le champ radial varie linéairement avec z : $u_\rho \sim -a^3 z / \rho$. Par conséquent le champ de vitesse exerce un couple sur la particule qui se met à tourner autour de son axe dans le plan $z - \rho$ comme montré dans la figure 5.2 *a)*. La fréquence de rotation Ω d'une particule test est donnée par le rotationnel de u_ρ , soit $\Omega \sim -u_0 a^3 / \rho^4$. Pour deux particules proches, voir Fig. 5.2 *b)*, et en particulier pour une particule en périphérie d'un agrégat cette rotation demeure. La fréquence de rotation est alors approximée par $\Omega \sim u_0 / a$, soit pour une particule micrométrique engendrant un écoulement de $1 \mu m.s^{-1}$ une fréquence de l'ordre de quelques Herz. Ce type de rotation a été observée sur des billes de polystyrènes agrégées le long d'une paroi rigide sous un champ électrique discontinu [66]. Seules les particules périphériques à l'agrégats tournent. Les fréquences de rotation mesurées sont de l'ordre de $1 Hz$ en accord avec notre prévision. Ce même type de rotation pourrait également être observé pour des expériences de thermophorèse.

Enfin à forte densité et après une longue application continue du champ extérieur (\mathbf{E} ou ∇T) on peut observer la formation de crystal structuré à trois dimensions [16]. Sur la figure 5.3 est représenté le crystal 3D formé par des particules colloïdales de polystyrène de $2\mu m$ confinées après une exposition à un champ électrique durant 40min. Une telle technique permet d'envisager la fabrication de nouvelles structures plus complexes, comme la succession de couches de colloïdes différents, voir fig 5.3.

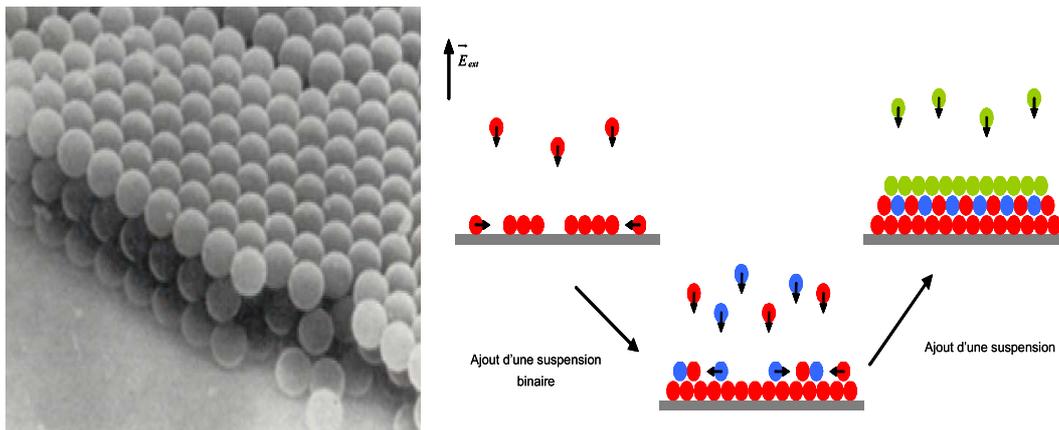


FIG. 5.3 – Proposition d'un schéma expérimental pour former une superposition de couche binaire ou unitaire de colloïdes par déposition électro ou thermophorétique.

Annexes

A. Méthode des réflexions

Annexe A.1

Le champ total $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$ autour de la particule est donné par la somme de l'écoulement créé par la particule réelle \mathbf{v} , avec en coordonnées sphériques (r, θ) liées à la particule réelle

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = u_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{r^n} (R_n(\theta) \mathbf{e}_r + T_n(\theta) \mathbf{e}_\theta),$$

et celui créé par la particule image symétrique par rapport au mur $\hat{\mathbf{v}}$

$$\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = u_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{\hat{r}^n} \left(\hat{R}_n(\hat{\theta}) \hat{\mathbf{e}}_r + \hat{T}_n(\hat{\theta}) \hat{\mathbf{e}}_\theta \right),$$

où $(\hat{r}, \hat{\theta})$ sont les coordonnées sphérique liées à la particule image. Les relations de passage des coordonnées sphérique aux coordonnées cylindrique liées au mur sont données par les équations (3.49) à (3.53). \mathbf{u} doit vérifier la condition limite de non glissement à la surface du mur, soit

$$\begin{aligned} u_\rho|_W &= v_\rho + \hat{v}_\rho|_W = 0 \\ u_z|_W &= v_z + \hat{v}_z|_W = 0. \end{aligned}$$

Sachant que sur le mur, i.e. $z = 0$, on a $\hat{c} = -c = h/r$, $s = \hat{s}$ et $r = \hat{r}$ cette dernière expression se traduit par

$$\begin{aligned}
u_z &= -u_0 \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n c^n \left(c \left(R_n - \hat{R}_n \right) - s \left(T_n + \hat{T}_n \right) \right) = 0 \\
u_\rho &= -u_0 \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n c^n \left(s \left(R_n + \hat{R}_n \right) + c \left(T_n - \hat{T}_n \right) \right) = 0.
\end{aligned}$$

Les fonctions R_n , \hat{R}_n , T_n et \hat{T}_n s'exprime en fonction des fonction de Legendre $P_n(c)$ par

$$\begin{aligned}
R_n(c) &= a_n P_{n-2}(c) + p_n P_n(c) \\
T_n(c) &= a_n \frac{s}{n-1} \frac{dP_{n-2}(c)}{dc} + p_n \frac{n-2}{n(n+1)} s \frac{dP_n(c)}{dc},
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\hat{R}_n(\hat{c}) &= \hat{a}_n P_{n-2}(\hat{c}) + \hat{p}_n P_n(\hat{c}) \\
\hat{T}_n(\hat{c}) &= \hat{a}_n \frac{\hat{s}}{n-1} \frac{dP_{n-2}(\hat{c})}{d\hat{c}} + \hat{p}_n \frac{n-2}{n(n+1)} \hat{s} \frac{dP_n(\hat{c})}{d\hat{c}},
\end{aligned}$$

avec a_n , \hat{a}_n , p_n et \hat{p}_n des coefficients à définir. En utilisant la définition suivante pour les polynômes de Legendre

$$P_n(c) = \sum_{m=0}^n \frac{1}{2^n} \frac{(-1)^{n-m} (2m)!}{m! (n-m)! (2m-n)!} c^{2m-n} = \sum_{m=0}^n k_n^m c^{2m-n},$$

ainsi que les relations

$$\begin{aligned}
P_n(-c) &= (-1)^n P_n(c), \\
(n+1)P_{n+1}(c) &= (2n+1)cP_n(c) - nP_{n-1}(c), \\
\partial_c P_n(c) &= \frac{n(P_{n-1}(c) - cP_n(c))}{1-c^2},
\end{aligned}$$

on peut réaliser un développement en puissance de c des composantes radiales et verticales du champ de vitesse \mathbf{u} ,

$$u_\rho = \sum_p \gamma_p c^p \quad \text{et} \quad u_z = \sum_p \delta_p c^p.$$

La condition sur le mur impose alors pour tout entier p , $\gamma_p = \delta_p = 0$, ce qui se traduit sur les coefficients a_n , \hat{a}_n , p_n et \hat{p}_n par

$$\sum_n (-1)^n \varepsilon^n \left[(p_n + (-1)^n \hat{p}_n) \left(k_n^l - \frac{2n-1}{n+1} k_n^{l-1} + \frac{n-2}{n+1} k_{n-1}^{l-1} \right) + (a_n + (-1)^n \hat{a}_n) \left(k_{n-2}^{m-1} - \frac{2n-3}{n-1} k_{n-2}^{m-2} + \frac{n-2}{n-1} k_{n-3}^{m-2} \right) \right] = 0$$

$$\sum_n (-1)^n \varepsilon^n \left[(p_n - (-1)^n \hat{p}_n) \left(\frac{2n-1}{n+1} k_n^l - \frac{n-2}{n+1} k_{n-1}^l \right) + (a_n - (-1)^n \hat{a}_n) \left(\frac{2n-3}{n-1} k_{n-2}^{l-1} - \frac{n-2}{n-1} k_{n-3}^{l-1} \right) \right] = 0,$$

où

$$k_n^l = \frac{(-1)^{n-l} (2l)!}{2^n l! (n-l)! (2l-n)!}.$$

On écrit ci-dessous les premières équations obtenues

$$\begin{aligned} p_1 + \hat{p}_1 &= 0 \\ p_1 - \hat{p}_1 + (p_2 + \hat{p}_2) \varepsilon &= 0 \\ (p_1 + \hat{p}_1) + (p_2 - \hat{p}_2) \varepsilon - \left(a_3 + \hat{a}_3 - \frac{1}{4} (p_3 + \hat{p}_3) \right) \varepsilon^2 &= 0 \\ (p_2 + \hat{p}_2) - \left(a_3 - \hat{a}_3 - \frac{13}{12} (p_3 - \hat{p}_3) \right) \varepsilon - \frac{1}{3} \left(a_4 + \hat{a}_4 - \frac{3}{4} (p_4 + \hat{p}_4) \right) \varepsilon^2 &= 0 \\ (p_2 - \hat{p}_2) - \left(a_3 + \hat{a}_3 - \frac{3}{2} (p_3 + \hat{p}_3) \right) \varepsilon - \left(a_4 - \hat{a}_4 - \frac{3}{4} (p_4 - \hat{p}_4) \right) \varepsilon^2 - \frac{1}{4} \left(a_5 + \hat{a}_5 - \frac{1}{2} (p_5 + \hat{p}_5) \right) \varepsilon^3 &= 0 \\ 4(p_3 - \hat{p}_3) - \left(a_3 + \hat{a}_3 - \frac{3}{2} (p_3 + \hat{p}_3) \right) \varepsilon - \left(a_4 - \hat{a}_4 - \frac{3}{4} (p_4 - \hat{p}_4) \right) \varepsilon^2 & \\ - \frac{1}{4} \left(a_5 + \hat{a}_5 - \frac{1}{2} (p_5 + \hat{p}_5) \right) \varepsilon^3 &= 0 \\ \dots & \end{aligned}$$

La résolution de ce système d'équations permet d'écrire chaque coefficients \hat{a}_n et \hat{p}_n en une combinaison des coefficients a_n et p_n , soit

$$\begin{aligned}
\hat{a}_3 &= \frac{1}{5\varepsilon^2} (10p_1 + 16\varepsilon p_2 + \varepsilon^2 (4p_3 - 11a_3)) \\
\hat{a}_4 &= -\frac{1}{7\varepsilon^2} (42p_2 + 6\varepsilon (8p_3 - 7a_3) + \varepsilon^2 (12p_5 - 23a_5)) \\
\hat{a}_5 &= \frac{1}{3\varepsilon^2} (30p_3 + 8\varepsilon (4p_4 + 3a_4) + \varepsilon^2 (8p_5 - 13a_5)) \\
\hat{a}_6 &= -\frac{1}{11\varepsilon^2} (154p_4 + \varepsilon (160p_5 - 121a_5) + \varepsilon^2 (40p_6 - 59a_6)) \\
\hat{a}_7 &= \dots
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
\hat{p}_1 &= -p_1 \\
\hat{p}_2 &= -\frac{1}{\varepsilon} (2p_1 + \varepsilon p_2) \\
\hat{p}_3 &= \frac{1}{5\varepsilon} (24p_2 + \varepsilon (11p_3 - 24a_3)) \\
\hat{p}_4 &= -\frac{1}{7\varepsilon} (50p_3 + \varepsilon (23p_4 - 40a_4)) \\
\hat{p}_5 &= \frac{1}{3\varepsilon} (24p_4 + \varepsilon (13p_5 - 20a_5)) \\
\hat{p}_6 &= -\frac{1}{11\varepsilon} (126p_5 + \varepsilon (59p_6 - 84a_6)) \\
\hat{p}_7 &= \dots
\end{aligned}$$

Dans ce cas le champ total $\mathbf{u} = \mathbf{v} + \hat{\mathbf{v}}$ autour de la particule s'exprime uniquement à l'aide des coefficients a_n et p_n .

On ci-dessous le programme Maple utilisé pour résoudre de manière générale les équations précédentes

Annexe A.2

La réflexion sur la particule $\mathbf{v}^{(k+1)}$ est recherchée à l'aide de $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$, champ de vitesse lié à la particule image, tel qu'à la surface de la particule la condition de glissement soit vérifiée. Il s'agit donc de trouver les coefficients a_n^{k+1} et p_n^{k+1} pour $k \geq 0$ tel que sur le mur

$$(\mathbf{v}^{(k+1)} + \hat{\mathbf{v}}^{(k)})|_P = O(\varepsilon^{k+2}). \quad (5.1)$$

Pour la $k + 1$ nième réflexion la condition sur la particule n'est réalisé qu'à l'ordre $k + 1$ en ε .

Pour satisfaire cette condition on a réalisé une série de deux développements à la surface de la particule : le premier en puissance de c et le second en ε . Ces développements ont été réalisés numériquement à l'aide du logiciel Maple 11. On obtient pour chaque puissance n de c une série d'équations à tous les ordres en ε . On regroupe chaque équation à l'ordre m en ε dans un système d'équations S_m . La résolution de S_0 donnent les solutions attendues $a_3^{(0)} = -1, p_1^{(0)} = 1$ et tous les autres coefficients $a_n^{(0)}$ et $p_n^{(0)}$ nuls. Les résolutions des systèmes d'équation S_m suivants nous permet de trouver les coefficients suivants $p_n^{(m)}$ et $a_n^{(m)}$. On donne ci dessous les équations que vérifient les coefficients a_n^{k+1} et p_n^{k+1} pour chaque réflexion pour $n \leq 9$.

Réflexion initiale : $\mathbf{v}^{(0)}$ à l'ordre constant en ε ou S_0 . Il s'agit de la solution trouvée pour une particule non confinée, $a_3^0 = -1$ et $p_1^0 = 1$

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2}p_2^0 - \frac{1}{2}a_4^0 + \frac{3}{8}a_6^0 - \frac{5}{16}a_8^0 - \frac{35}{352}p_6^0 + \frac{21}{256}p_8^0 &= 0 & c^0 \\
-\frac{1}{2}p_2^0 - \frac{3}{2}a_4^0 + \frac{15}{8}a_6^0 - \frac{35}{16}a_8^0 - \frac{175}{235}p_6^0 + \frac{147}{256}p_8^0 &= 0 & c^1 \\
\frac{7}{4}p_2^0 + \frac{11}{4}a_4^0 - \frac{87}{16}a_6^0 + \frac{275}{32}a_8^0 - \frac{15}{16}p_4^0 + \frac{1785}{704}p_6^0 - \frac{1765}{512}p_8^0 &= 0 & c^2 \\
\frac{3}{2}p_2^0 + \frac{5}{2}a_4^0 - \frac{35}{4}a_6^0 + \frac{315}{16}a_8^0 + \frac{25}{16}p_4^0 + \frac{1715}{352}p_6^0 - \frac{567}{64}p_8^0 &= 0 & c^3 \\
-\frac{11}{16}p_2^0 - \frac{19}{16}a_4^0 + \frac{669}{64}a_6^0 - \frac{4495}{128}a_8^0 + \frac{85}{32}p_4^0 - \frac{27825}{2816}p_6^0 + \frac{47859}{2048}p_8^0 &= 0 & c^4 \\
\frac{63}{8}a_6^0 - \frac{693}{16}a_8^0 + \frac{35}{16}p_4^0 - \frac{3969}{352}p_6^0 + \frac{22869}{640}p_8^0 &= 0 & c^5 \\
-\frac{5}{32}p_2^0 - \frac{9}{32}a_4^0 - \frac{423}{128}a_6^0 + \frac{10559}{256}a_8^0 - \frac{125}{128}p_4^0 + \frac{63301}{5632}p_6^0 - \frac{1077909}{20480}p_8^0 &= 0 & c^6 \\
a_8^0 + \frac{231}{32}p_6^0 - \frac{16731}{320}p_8^0 &= 0 & c^7 \\
-\frac{19}{256}p_2^0 - \frac{35}{256}a_4^0 - \frac{687}{1024}a_6^0 - \frac{20591}{2048}a_8^0 - \frac{55}{256}p_4^0 - \frac{120729}{45056}p_6^0 + \frac{7169091}{163840}p_8^0 &= 0 & c^8 \\
p_8^0 &= 0 & c^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
1 + \frac{1}{2}p_1^0 - \frac{1}{2}a_3^0 + \frac{3}{8}a_5^0 - \frac{5}{16}a_7^0 + \frac{35}{128}a_9^0 + \frac{1}{5}p_3^0 - \frac{1}{16}p_5^0 + \frac{25}{416}p_7^0 &= 0 & c^0 \\
-1 + \frac{1}{2}p_1^0 + \frac{3}{2}a_3^0 - \frac{15}{8}a_5^0 + \frac{35}{16}a_7^0 - \frac{315}{128}a_9^0 - \frac{11}{10}p_3^0 + \frac{11}{16}p_5^0 - \frac{305}{416}p_7^0 &= 0 & c^1 \\
-1 + \frac{1}{2}p_1^0 + \frac{3}{2}a_3^0 - \frac{15}{4}a_5^0 + \frac{105}{16}a_7^0 - \frac{315}{32}a_9^0 - \frac{27}{20}p_3^0 + \frac{25}{16}p_5^0 - \frac{245}{104}p_7^0 &= 0 & c^2 \\
\frac{1}{2} - \frac{1}{4}p_1^0 - \frac{3}{4}a_3^0 + \frac{85}{16}a_5^0 - \frac{455}{32}a_7^0 + \frac{7245}{256}a_9^0 + \frac{9}{5}p_3^0 - \frac{397}{96}p_5^0 + \frac{514}{64}p_7^0 &= 0 & c^3 \\
\frac{35}{8}a_5^0 - \frac{315}{16}a_7^0 + \frac{3465}{64}a_9^0 + \frac{5}{4}p_3^0 - \frac{245}{48}p_5^0 + \frac{2835}{208}p_7^0 &= 0 & c^4 \\
\frac{1}{8} - \frac{1}{16}p_1^0 - \frac{3}{16}a_3^0 - \frac{125}{64}a_5^0 + \frac{2653}{128}a_7^0 - \frac{85617}{1024}a_9^0 - \frac{39}{80}p_3^0 + \frac{2207}{384}p_5^0 - \frac{76627}{3328}p_7^0 &= 0 & c^5 \\
\frac{231}{16}a_7^0 - \frac{3003}{32}a_9^0 + \frac{63}{16}p_5^0 - \frac{2541}{104}p_7^0 &= 0 & c^6 \\
\frac{1}{16} - \frac{1}{32}p_1^0 - \frac{3}{32}a_3^0 - \frac{55}{128}a_5^0 - \frac{1463}{256}a_7^0 + \frac{168417}{2048}a_9^0 - \frac{7}{80}p_3^0 - \frac{1181}{768}p_5^0 + \frac{147299}{6656}p_7^0 &= 0 & c^7 \\
a_9^0 + \frac{429}{32}p_7^0 &= 0 & c^8
\end{aligned}$$

Première réflexion : $\mathbf{v}^{(1)}$ à l'ordre ε ou S_1

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}p_2^1 - \frac{1}{2}a_4^1 + \frac{3}{8}a_6^1 - \frac{5}{16}a_8^1 - \frac{35}{352}p_6^1 + \frac{21}{256}p_8^1 = 0 & c^0 \\
& -\frac{1}{2}p_2^1 - \frac{3}{2}a_4^1 + \frac{15}{8}a_6^1 - \frac{35}{16}a_8^1 - \frac{175}{235}p_6^1 + \frac{147}{256}p_8^1 = 0 & c^1 \\
& \frac{7}{4}p_2^1 + \frac{11}{4}a_4^1 - \frac{87}{16}a_6^1 + \frac{275}{32}a_8^1 - \frac{15}{16}p_4^1 + \frac{1785}{714}p_6^1 - \frac{1765}{512}p_8^1 = 0 & c^2 \\
& \frac{3}{2}p_2^1 + \frac{5}{2}a_4^1 - \frac{35}{4}a_6^1 + \frac{315}{16}a_8^1 + \frac{25}{16}p_4^1 + \frac{1715}{352}p_6^1 - \frac{567}{64}p_8^1 = 0 & c^3 \\
& -\frac{11}{16}p_2^1 - \frac{19}{16}a_4^1 + \frac{669}{64}a_6^1 - \frac{4495}{128}a_8^1 + \frac{85}{32}p_4^1 - \frac{27825}{2816}p_6^1 + \frac{47859}{2048}p_8^1 = 0 & c^4 \\
& \frac{63}{8}a_6^1 - \frac{693}{16}a_8^1 + \frac{35}{16}p_4^1 - \frac{3969}{352}p_6^1 + \frac{22869}{640}p_8^1 = 0 & c^5 \\
& -\frac{5}{32}p_2^1 - \frac{9}{32}a_4^1 - \frac{423}{128}a_6^1 + \frac{10559}{256}a_8^1 - \frac{125}{128}p_4^1 + \frac{63301}{5632}p_6^1 - \frac{1077909}{20480}p_8^1 = 0 & c^6 \\
& a_8^1 + \frac{231}{32}p_6^1 - \frac{16731}{320}p_8^1 = 0 & c^7 \\
& -\frac{19}{256}p_2^1 - \frac{35}{256}a_4^1 - \frac{687}{1024}a_6^1 - \frac{20591}{2048}a_8^1 - \frac{55}{256}p_4^1 - \frac{120729}{45056}p_6^1 + \frac{7169091}{163840}p_8^1 = 0 & c^8 \\
& p_8^1 = 0 & c^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{3}{4} + \frac{1}{2}p_1^1 - \frac{1}{2}a_3^1 + \frac{3}{8}a_5^1 - \frac{5}{16}a_7^1 + \frac{35}{128}a_9^1 + \frac{1}{5}p_3^1 - \frac{1}{16}p_5^1 + \frac{25}{416}p_7^1 = 0 & c^0 \\
& \frac{1}{2}p_1^1 + \frac{3}{2}a_3^1 - \frac{15}{8}a_5^1 + \frac{35}{16}a_7^1 - \frac{315}{128}a_9^1 - \frac{11}{10}p_3^1 + \frac{11}{16}p_5^1 - \frac{305}{416}p_7^1 = 0 & c^1 \\
& \frac{1}{2}p_1^1 + \frac{3}{2}a_3^1 - \frac{15}{4}a_5^1 + \frac{105}{16}a_7^1 - \frac{315}{32}a_9^1 - \frac{27}{20}p_3^1 + \frac{25}{16}p_5^1 - \frac{245}{104}p_7^1 = 0 & c^2 \\
& -\frac{1}{4}p_1^1 - \frac{3}{4}a_3^1 + \frac{85}{16}a_5^1 - \frac{455}{32}a_7^1 + \frac{7245}{256}a_9^1 + \frac{9}{5}p_3^1 - \frac{397}{96}p_5^1 + \frac{514}{64}p_7^1 = 0 & c^3 \\
& \frac{35}{8}a_5^1 - \frac{315}{16}a_7^1 + \frac{3465}{64}a_9^1 + \frac{5}{4}p_3^1 - \frac{245}{48}p_5^1 + \frac{2835}{208}p_7^1 = 0 & c^4 \\
& -\frac{1}{16}p_1^1 - \frac{3}{16}a_3^1 - \frac{125}{64}a_5^1 + \frac{2653}{128}a_7^1 - \frac{85617}{1024}a_9^1 - \frac{39}{80}p_3^1 + \frac{2207}{384}p_5^1 - \frac{76627}{3328}p_7^1 = 0 & c^5 \\
& \frac{231}{16}a_7^1 - \frac{3003}{32}a_9^1 + \frac{63}{16}p_5^1 - \frac{2541}{104}p_7^1 = 0 & c^6 \\
& -\frac{1}{32}p_1^1 - \frac{3}{32}a_3^1 - \frac{55}{128}a_5^1 - \frac{1463}{256}a_7^1 + \frac{168417}{2048}a_9^1 - \frac{7}{80}p_3^1 - \frac{1181}{768}p_5^1 + \frac{147299}{6656}p_7^1 = 0 & c^7 \\
& a_9^1 + \frac{429}{32}p_7^1 = 0 & c^8
\end{aligned}$$

Seconde réflexion : $\mathbf{v}^{(2)}$ à l'ordre ε^2 ou S_2

$$\begin{aligned}
& \frac{3}{16} - \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{1}{2}a_4^2 + \frac{3}{8}a_6^2 - \frac{5}{16}a_8^2 - \frac{35}{352}p_6^2 + \frac{21}{256}p_8^2 = 0 & c^0 \\
& -\frac{3}{8} - \frac{1}{2}p_2^2 - \frac{3}{2}a_4^2 + \frac{15}{8}a_6^2 - \frac{35}{16}a_8^2 - \frac{175}{235}p_6^2 + \frac{147}{256}p_8^2 = 0 & c^1 \\
& -\frac{3}{32} + \frac{7}{4}p_2^2 + \frac{11}{4}a_4^2 - \frac{87}{16}a_6^2 + \frac{275}{32}a_8^2 - \frac{15}{16}p_4^2 + \frac{1785}{704}p_6^2 - \frac{1765}{512}p_8^2 = 0 & c^2 \\
& \frac{3}{2}p_2^2 + \frac{5}{2}a_4^2 - \frac{35}{4}a_6^2 + \frac{315}{16}a_8^2 + \frac{25}{16}p_4^2 + \frac{1715}{352}p_6^2 - \frac{567}{64}p_8^2 = 0 & c^3 \\
& -\frac{3}{128} - \frac{11}{16}p_2^2 - \frac{19}{16}a_4^2 + \frac{669}{64}a_6^2 - \frac{4495}{128}a_8^2 + \frac{85}{32}p_4^2 - \frac{27825}{2816}p_6^2 + \frac{47859}{2048}p_8^2 = 0 & c^4 \\
& \frac{63}{8}a_6^2 - \frac{693}{16}a_8^2 + \frac{35}{16}p_4^2 - \frac{3969}{352}p_6^2 + \frac{22869}{640}p_8^2 = 0 & c^5 \\
& \frac{3}{256} - \frac{5}{32}p_2^2 - \frac{9}{32}a_4^2 - \frac{423}{128}a_6^2 + \frac{10559}{256}a_8^2 - \frac{125}{128}p_4^2 + \frac{63301}{5632}p_6^2 - \frac{1077909}{20480}p_8^2 = 0 & c^6 \\
& a_8^2 + \frac{231}{32}p_6^2 - \frac{16731}{320}p_8^2 = 0 & c^7 \\
& -\frac{15}{2048} - \frac{19}{256}p_2^2 - \frac{35}{256}a_4^2 - \frac{687}{1024}a_6^2 - \frac{20591}{2048}a_8^2 - \frac{55}{256}p_4^2 - \frac{120729}{45056}p_6^2 + \frac{7169091}{163840}p_8^2 = 0 & c^8 \\
& p_8^2 = 0 & c^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{27}{32} + \frac{1}{2}p_1^2 - \frac{1}{2}a_3^2 + \frac{3}{8}a_5^2 - \frac{5}{16}a_7^2 + \frac{35}{128}a_9^2 + \frac{1}{5}p_3^2 - \frac{1}{16}p_5^2 + \frac{25}{416}p_7^2 = 0 & c^0 \\
& \frac{1}{2}p_1^2 + \frac{3}{2}a_3^2 - \frac{15}{8}a_5^2 + \frac{35}{16}a_7^2 - \frac{315}{128}a_9^2 - \frac{11}{10}p_3^2 + \frac{11}{16}p_5^2 - \frac{305}{416}p_7^2 = 0 & c^1 \\
& \frac{1}{2}p_1^2 + \frac{3}{2}a_3^2 - \frac{15}{4}a_5^2 + \frac{105}{16}a_7^2 - \frac{315}{32}a_9^2 - \frac{27}{20}p_3^2 + \frac{25}{16}p_5^2 - \frac{245}{104}p_7^2 = 0 & c^2 \\
& -\frac{1}{4}p_1^2 - \frac{3}{4}a_3^2 + \frac{85}{16}a_5^2 - \frac{455}{32}a_7^2 + \frac{7245}{256}a_9^2 + \frac{9}{5}p_3^2 - \frac{397}{96}p_5^2 + \frac{514}{64}p_7^2 = 0 & c^3 \\
& \frac{35}{8}a_5^2 - \frac{315}{16}a_7^2 + \frac{3465}{64}a_9^2 + \frac{5}{4}p_3^2 - \frac{245}{48}p_5^2 + \frac{2835}{208}p_7^2 = 0 & c^4 \\
& -\frac{1}{16}p_1^2 - \frac{3}{16}a_3^2 - \frac{125}{64}a_5^2 + \frac{2653}{128}a_7^2 - \frac{85617}{1024}a_9^2 - \frac{39}{80}p_3^2 + \frac{2207}{384}p_5^2 - \frac{76627}{3328}p_7^2 = 0 & c^5 \\
& \frac{231}{16}a_7^2 - \frac{3003}{32}a_9^2 + \frac{63}{16}p_5^2 - \frac{2541}{104}p_7^2 = 0 & c^6 \\
& -\frac{1}{32}p_1^2 - \frac{3}{32}a_3^2 - \frac{55}{128}a_5^2 - \frac{1463}{256}a_7^2 + \frac{168417}{2048}a_9^2 - \frac{7}{80}p_3^2 - \frac{1181}{768}p_5^2 + \frac{147299}{6656}p_7^2 = 0 & c^7 \\
& a_9^2 + \frac{429}{32}p_7^2 = 0 & c^8
\end{aligned}$$

Troisième réflexion : $\mathbf{v}^{(3)}$ à l'ordre ε^3 ou S_3

$$\begin{aligned}
& \frac{27}{128} - \frac{1}{2}p_2^3 - \frac{1}{2}a_4^3 + \frac{3}{8}a_6^3 - \frac{5}{16}a_8^3 - \frac{35}{352}p_6^3 + \frac{21}{256}p_8^3 = 0 & c^0 \\
& -\frac{27}{64} - \frac{1}{2}p_2^3 - \frac{3}{2}a_4^3 + \frac{15}{8}a_6^3 - \frac{35}{16}a_8^3 - \frac{175}{235}p_6^3 + \frac{147}{256}p_8^3 = 0 & c^1 \\
& -\frac{27}{256} + \frac{7}{4}p_2^3 + \frac{11}{4}a_4^3 - \frac{87}{16}a_6^3 + \frac{275}{32}a_8^3 - \frac{15}{16}p_4^3 + \frac{1785}{704}p_6^3 - \frac{1765}{512}p_8^3 = 0 & c^2 \\
& \frac{3}{2}p_2^3 + \frac{5}{2}a_4^3 - \frac{35}{4}a_6^3 + \frac{315}{16}a_8^3 + \frac{25}{16}p_4^3 + \frac{1715}{352}p_6^3 - \frac{567}{64}p_8^3 = 0 & c^3 \\
& -\frac{3}{128} - \frac{11}{16}p_2^3 - \frac{19}{16}a_4^3 + \frac{669}{64}a_6^3 - \frac{4495}{128}a_8^3 + \frac{85}{32}p_4^3 - \frac{27825}{2816}p_6^3 + \frac{47859}{2048}p_8^3 = 0 & c^4 \\
& \frac{63}{8}a_6^3 - \frac{693}{16}a_8^3 + \frac{35}{16}p_4^3 - \frac{3969}{352}p_6^3 + \frac{22869}{640}p_8^3 = 0 & c^5 \\
& -\frac{27}{2048} - \frac{5}{32}p_2^3 - \frac{9}{32}a_4^3 - \frac{423}{128}a_6^3 + \frac{10559}{256}a_8^3 - \frac{125}{128}p_4^3 + \frac{63301}{5632}p_6^3 - \frac{1077909}{20480}p_8^3 = 0 & c^6 \\
& a_8^3 + \frac{231}{32}p_6^3 - \frac{16731}{320}p_8^3 = 0 & c^7 \\
& -\frac{135}{16384} - \frac{19}{256}p_2^3 - \frac{35}{256}a_4^3 - \frac{687}{1024}a_6^3 - \frac{20591}{2048}a_8^3 - \frac{55}{256}p_4^3 - \frac{120729}{45056}p_6^3 + \frac{7169091}{163840}p_8^3 = 0 & c^8 \\
& p_8^3 = 0 & c^9 \\
\\
& -\frac{35}{256} + \frac{1}{2}p_1^3 - \frac{1}{2}a_3^3 + \frac{3}{8}a_5^3 - \frac{5}{16}a_7^3 + \frac{35}{128}a_9^3 + \frac{1}{5}p_3^3 - \frac{1}{16}p_5^3 + \frac{25}{416}p_7^3 = 0 & c^0 \\
& -\frac{1}{8} + \frac{1}{2}p_1^3 + \frac{3}{2}a_3^3 - \frac{15}{8}a_5^3 + \frac{35}{16}a_7^3 - \frac{315}{128}a_9^3 - \frac{11}{10}p_3^3 + \frac{11}{16}p_5^3 - \frac{305}{416}p_7^3 = 0 & c^1 \\
& \frac{7}{16} + \frac{1}{2}p_1^3 + \frac{3}{2}a_3^3 - \frac{15}{4}a_5^3 + \frac{105}{16}a_7^3 - \frac{315}{32}a_9^3 - \frac{27}{20}p_3^3 + \frac{25}{16}p_5^3 - \frac{245}{104}p_7^3 = 0 & c^2 \\
& \frac{1}{16} - \frac{1}{4}p_1^3 - \frac{3}{4}a_3^3 + \frac{85}{16}a_5^3 - \frac{455}{32}a_7^3 + \frac{7245}{256}a_9^3 + \frac{9}{5}p_3^3 - \frac{397}{96}p_5^3 + \frac{514}{64}p_7^3 = 0 & c^3 \\
& \frac{35}{8}a_5^3 - \frac{315}{16}a_7^3 + \frac{3465}{64}a_9^3 + \frac{5}{4}p_3^3 - \frac{245}{48}p_5^3 + \frac{2835}{208}p_7^3 = 0 & c^4 \\
& \frac{1}{64} - \frac{1}{16}p_1^3 - \frac{3}{16}a_3^3 - \frac{125}{64}a_5^3 + \frac{2653}{128}a_7^3 - \frac{85617}{1024}a_9^3 - \frac{39}{80}p_3^3 + \frac{2207}{384}p_5^3 - \frac{76627}{3328}p_7^3 = 0 & c^5 \\
& \frac{231}{16}a_7^3 - \frac{3003}{32}a_9^3 + \frac{63}{16}p_5^3 - \frac{2541}{104}p_7^3 = 0 & c^6 \\
& \frac{1}{128} - \frac{1}{32}p_1^3 - \frac{3}{32}a_3^3 - \frac{55}{128}a_5^3 - \frac{1463}{256}a_7^3 + \frac{168417}{2048}a_9^3 - \frac{7}{80}p_3^3 - \frac{1181}{768}p_5^3 + \frac{147299}{6656}p_7^3 = 0 & c^7 \\
& a_9^3 + \frac{429}{32}p_7^3 = 0 & c^8
\end{aligned}$$

Quatrième réflexion : $\mathbf{v}^{(4)}$ à l'ordre ε^4 ou S_4

$$\begin{aligned}
& -\frac{165}{1024} - \frac{1}{2}p_2^4 - \frac{1}{2}a_4^4 + \frac{3}{8}a_6^4 - \frac{5}{16}a_8^4 - \frac{35}{352}p_6^4 + \frac{21}{256}p_8^4 = 0 & c^0 \\
& \frac{285}{512} - \frac{1}{2}p_2^4 - \frac{3}{2}a_4^4 + \frac{15}{8}a_6^4 - \frac{35}{16}a_8^4 - \frac{175}{235}p_6^4 + \frac{147}{256}p_8^4 = 0 & c^1 \\
& \frac{405}{2048} + \frac{7}{4}p_2^4 + \frac{11}{4}a_4^4 - \frac{87}{16}a_6^4 + \frac{275}{32}a_8^4 - \frac{15}{16}p_4^4 + \frac{1785}{704}p_6^4 - \frac{1765}{512}p_8^4 = 0 & c^2 \\
& -\frac{15}{32} + \frac{3}{2}p_2^4 + \frac{5}{2}a_4^4 - \frac{35}{4}a_6^4 + \frac{315}{16}a_8^4 + \frac{25}{16}p_4^4 + \frac{1715}{352}p_6^4 - \frac{567}{64}p_8^4 = 0 & c^3 \\
& -\frac{315}{8192} - \frac{11}{16}p_2^4 - \frac{19}{16}a_4^4 + \frac{669}{64}a_6^4 - \frac{4495}{128}a_8^4 + \frac{85}{32}p_4^4 - \frac{27825}{2816}p_6^4 + \frac{47859}{2048}p_8^4 = 0 & c^4 \\
& \frac{63}{8}a_6^4 - \frac{693}{16}a_8^4 + \frac{35}{16}p_4^4 - \frac{3969}{352}p_6^4 + \frac{22869}{640}p_8^4 = 0 & c^5 \\
& -\frac{75}{16384} - \frac{5}{32}p_2^4 - \frac{9}{32}a_4^4 - \frac{423}{128}a_6^4 + \frac{10559}{256}a_8^4 - \frac{125}{128}p_4^4 + \frac{63301}{5632}p_6^4 - \frac{1077909}{20480}p_8^4 = 0 & c^6 \\
& a_8^4 + \frac{231}{32}p_6^4 - \frac{16731}{320}p_8^4 = 0 & c^7 \\
& -\frac{135}{131072} - \frac{19}{256}p_2^4 - \frac{35}{256}a_4^4 - \frac{687}{1024}a_6^4 - \frac{20591}{2048}a_8^4 - \frac{55}{256}p_4^4 - \frac{120729}{45056}p_6^4 + \frac{7169091}{163840}p_8^4 = 0 & c^8 \\
& p_8^4 = 0 & c^9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{267}{2048} + \frac{1}{2}p_1^4 - \frac{1}{2}a_3^4 + \frac{3}{8}a_5^4 - \frac{5}{16}a_7^4 + \frac{35}{128}a_9^4 + \frac{1}{5}p_3^4 - \frac{1}{16}p_5^4 + \frac{25}{416}p_7^4 = 0 & c^0 \\
& -\frac{9}{64} + \frac{1}{2}p_1^4 + \frac{3}{2}a_3^4 - \frac{15}{8}a_5^4 + \frac{35}{16}a_7^4 - \frac{315}{128}a_9^4 - \frac{11}{10}p_3^4 + \frac{11}{16}p_5^4 - \frac{305}{416}p_7^4 = 0 & c^1 \\
& \frac{63}{128} + \frac{1}{2}p_1^4 + \frac{3}{2}a_3^4 - \frac{15}{4}a_5^4 + \frac{105}{16}a_7^4 - \frac{315}{32}a_9^4 - \frac{27}{20}p_3^4 + \frac{25}{16}p_5^4 - \frac{245}{104}p_7^4 = 0 & c^2 \\
& \frac{8}{128} - \frac{1}{4}p_1^4 - \frac{3}{4}a_3^4 + \frac{85}{16}a_5^4 - \frac{455}{32}a_7^4 + \frac{7245}{256}a_9^4 + \frac{9}{5}p_3^4 - \frac{397}{96}p_5^4 + \frac{514}{64}p_7^4 = 0 & c^3 \\
& \frac{35}{8}a_5^4 - \frac{315}{16}a_7^4 + \frac{3465}{64}a_9^4 + \frac{5}{4}p_3^4 - \frac{245}{48}p_5^4 + \frac{2835}{208}p_7^4 = 0 & c^4 \\
& \frac{9}{512} - \frac{1}{16}p_1^4 - \frac{3}{16}a_3^4 - \frac{125}{64}a_5^4 + \frac{2653}{128}a_7^4 - \frac{85617}{1024}a_9^4 - \frac{39}{80}p_3^4 + \frac{2207}{384}p_5^4 - \frac{76627}{3328}p_7^4 = 0 & c^5 \\
& \frac{231}{16}a_7^4 - \frac{3003}{32}a_9^4 + \frac{63}{16}p_5^4 - \frac{2541}{104}p_7^4 = 0 & c^6 \\
& \frac{9}{1024} - \frac{1}{32}p_1^4 - \frac{3}{32}a_3^4 - \frac{55}{128}a_5^4 - \frac{1463}{256}a_7^4 + \frac{168417}{2048}a_9^4 - \frac{7}{80}p_3^4 - \frac{1181}{768}p_5^4 + \frac{147299}{6656}p_7^4 = 0 & c^7 \\
& a_9^4 + \frac{429}{32}p_7^4 = 0 & c^8
\end{aligned}$$

B. Méthode d'Oseen

Annexe B.1

Le développement du champ de vitesse (3.13) dans la base cylindrique à l'aide des expressions de passage (3.49) – (3.53) amène à

$$v_\rho = u_0 \rho \sum_{n=1}^{\infty} c_n(z) \frac{a^{n+1}}{r^{n+2}} \quad \text{et} \quad v_z = u_0 \sum_{n=1}^{\infty} b_n(z) \frac{a^n}{r^n},$$

où les coefficients $c_n(z)$ et $b_n(z)$ sont exprimé avec $\xi = z_-/a$. On donne ici les premiers termes :

$$\begin{aligned} c_1 &= -\frac{1}{2}p_1\xi - \frac{1}{2}p_2 \\ c_3 &= \frac{3}{2}p_2\xi^2 + \frac{1}{2}\left(3a_3 - \frac{13}{4}p_3\right)\xi - \frac{1}{2}a_4 + \frac{3}{8}p_4 \\ c_5 &= \frac{25}{8}p_3\xi^3 + \frac{1}{2}(5a_4 - 9p_4)\xi^2 - \frac{1}{8}\left(15a_5 - \frac{33}{2}p_5\right)\xi + \frac{3}{8}a_6 - \frac{5}{16}p_6 \\ c_7 &= \frac{49}{8}p_4\xi^4 + \frac{1}{8}(35a_5 - 91p_5)\xi^3 - \frac{1}{4}\left(21a_6 - \frac{125}{4}p_6\right)\xi^2 + \frac{5}{16}\left(7a_7 - \frac{101}{8}p_7\right)\xi - \frac{5}{8}a_8 + \frac{35}{128}p_8 \\ c_9 &= \frac{189}{16}p_5\xi^5 + \frac{1}{8}\left(63a_6 - \frac{435}{16}p_6\right)\xi^4 - \frac{5}{8}\left(101a_7 - \frac{639}{16}p_7\right)\xi^3 + \frac{1}{16}\left(27a_8 - \frac{147}{4}p_8\right)\xi^2 \\ &\quad - \frac{1}{128}\left(315a_9 - \frac{679}{2}p_9\right)\xi + \frac{35}{128}a_8 - \frac{63}{256}p_8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{2}p_1 \\ b_3 &= \frac{1}{2}p_1\xi^2 - \frac{1}{2}p_2\xi - \frac{1}{2}a_3 + \frac{1}{8}p_3 \\ b_5 &= \frac{3}{2}p_2\xi^3 + \frac{3}{2}\left(a_3 - \frac{3}{2}p_3\right)\xi^2 - \frac{3}{2}\left(a_4 - \frac{3}{4}p_4\right)\xi + \frac{3}{8}a_5 - \frac{3}{16}p_5 \\ b_7 &= \frac{25}{8}p_3\xi^4 + \frac{5}{2}\left(a_4 - \frac{5}{2}p_4\right)\xi^3 - \frac{5}{4}\left(3a_5 - \frac{15}{4}p_5\right)\xi^2 + \frac{5}{8}\left(3a_6 - \frac{5}{2}p_6\right)\xi - \frac{5}{16}a_7 + \frac{25}{128}p_7 \\ b_9 &= \frac{49}{8}p_4\xi^5 + \frac{5}{8}\left(7a_5 - \frac{49}{2}p_5\right)\xi^4 - \frac{5}{4}\left(7a_6 - \frac{49}{2}p_6\right)\xi^3 + \frac{5}{16}\left(101a_7 - \frac{49}{2}p_7\right)\xi^2 \\ &\quad - \frac{5}{116}\left(7a_8 - \frac{49}{2}p_8\right)\xi + \frac{35}{128}a_9 - \frac{49}{256}p_9 \end{aligned}$$

Annexe B.2

Avec $\hat{q} = qh$, pour n un entier impair, la fonction μ_n est définie à l'aide de la fonction de Bessel K_n du second type :

$$\mu_n(\hat{q})e^{-qh} = \frac{\hat{q}^{\frac{n}{2}}}{2^{\frac{n}{2}-1}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} K_{\frac{n}{2}}(\hat{q}),$$

avec les premiers termes

$$\begin{aligned}\mu_1(\hat{q}) &= 1, \\ \mu_3(\hat{q}) &= 1 + \hat{q}, \\ \mu_5(\hat{q}) &= 1 + \hat{q} + \frac{1}{3}\hat{q}^2, \\ \mu_7(\hat{q}) &= 1 + \hat{q} + \frac{2}{5}\hat{q}^2 + \frac{1}{15}\hat{q}^3, \\ \mu_9(\hat{q}) &= 1 + \hat{q} + \frac{3}{7}\hat{q}^2 + \frac{2}{21}\hat{q}^3 + \frac{1}{105}\hat{q}^4.\end{aligned}$$

Annexe B.3

On définit les fonctions $F_{m,p}$ et $G_{n,m,p}$, pour $n \geq 3$ un entier impair, $m \in \{-1, 0, 1\}$ et $p \in \{0, 1\}$ et avec $\varepsilon = a/h$

$$\begin{aligned}G_{n,p}(\rho, z) &= \frac{a^2\varepsilon^{n+p-3}}{n-2} \int_0^\infty dq q J_1(\rho q) e^{-qz} \hat{q}^{1-p} (1-p-qz) \mu_{n-2}(\hat{q}) \\ H_{n,p}(\rho, z) &= \frac{a^2\varepsilon^{n-p-2}}{n-2} \int_0^\infty dq q J_0(\rho q) e^{-qz} \hat{q}^p (1-p+qz) \mu_{n-2}(\hat{q})\end{aligned}$$

$$F_{p,m}(\rho, z) = -a^2 \int_0^\infty dq q J_{|m|}(\rho q) e^{-qz} (qa)^{-(p+m)} (p + (-1)^m qz).$$

En prenant la transformée de Fourier inverse en fonction du paramètre q de $\hat{\mathbf{w}}(q, z) = \hat{w}_\rho \mathbf{e}_\rho + \hat{w}_z \mathbf{e}_z$ donné en (3.96) à l'aide des expressions en $z = 0$ (3.99) on trouve que le champ de vitesse du fluide $\mathbf{w}(\rho, z) = w_\rho \mathbf{e}_\rho + w_z \mathbf{e}_z$ dans l'espace réelle s'écrit comme

$$w_\rho(\rho, z) = u_0 \sum_{n \text{ odd}}^\infty I_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}} \quad \text{et} \quad w_z(\rho, z) = u_0 \sum_{n \text{ odd}}^\infty J_n(\rho, z) \frac{a^{n+2}}{\hat{r}^{n+2}},$$

avec les fonctions suivantes

$$\begin{aligned}
I_1(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^3 &= -b_1^{(0)} F_{0,1}(\rho, z) \\
I_3(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^5 &= c_1^{(0)} F_{1,-1}(\rho, z) + b_3^{(0)} G_{3,1}(\rho, z) \\
I_n(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^{n+2} &= b_n^{(0)} G_{n,1}(\rho, z) - \frac{c_{n-2}^{(0)}}{(n-4)} G_{n,0}(\rho, z)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_1(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^3 &= b_1^{(0)} F_{1,0}(\rho, z) \\
J_3(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^5 &= -c_1^{(0)} F_{0,0}(\rho, z) - b_3^{(0)} H_{3,0}(\rho, z) \\
J_n(\rho, z) \left(\frac{a}{r_+}\right)^{n+2} &= -b_n^{(0)} H_{n,0}(\rho, z) + \frac{c_{n-2}^{(0)}}{(n-4)} H_{n,1}(\rho, z).
\end{aligned}$$

Annexe B.4

Le développement en puissance de $c = z_-/a$ de la composante radiale et verticale du champ de vitesse \mathbf{u} autour de la particule permet d'écrire la condition limite de glissement imposée à la surface de la particule comme

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \left(\frac{z_-}{a}\right)^n = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{\infty} D_n \left(\frac{z_-}{a}\right)^n = 0,$$

où les coefficients C_n et D_n s'exprime uniquement en fonction des coefficients a_n , p_n et du paramètre sans dimension ε . On donne les premiers termes de C_n et D_n :

$$\begin{aligned}
C_0 &= a_2 - \frac{1}{2}a_4 + \frac{3}{8}a_6 - \frac{5}{16}a_8 + \frac{35}{128}a_{10} + \dots \\
&\quad - \frac{1}{16}p_1\varepsilon^2 \frac{1}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{16}\varepsilon^2 \frac{2p_1 - 4a_2\varepsilon - (\frac{1}{4}p_1 + \frac{3}{2}a_3)\varepsilon^2 + \frac{1}{2}a_2\varepsilon^3}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} + \dots \\
C_1 &= -1 + \frac{1}{2}p_1 + \frac{3}{2}a_3 - \frac{15}{8}a_5 + \frac{35}{8}a_7 - \frac{315}{128}a_9 + \dots + \frac{1}{2^6}p_1\varepsilon^3 \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} \\
&\quad - \frac{3}{2^7}\varepsilon^3 \frac{-4p_1 + 8a_2\varepsilon + 4(p_1 + a_3)\varepsilon^2 - 8a_2\varepsilon^3 - \frac{3}{2}a_3\varepsilon^4}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{7}{2}}} + \dots \\
C_2 &= \frac{3}{4}p_2 + \frac{5}{2}a_4 - \frac{21}{4}a_6 + \frac{135}{8}a_8 + \dots - \frac{3}{2^7}\varepsilon^4 \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{7}{2}}} \\
&\quad - \frac{3}{2^9}\varepsilon^4 \frac{16p_1 - 32a_2\varepsilon - (27p_1 + 18a_3)\varepsilon^2 + 54a_2\varepsilon^3 + (p_1 + 11a_3)\varepsilon^4 - 2a_2\varepsilon^5 - \frac{1}{2}a_3\varepsilon^6}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{9}{2}}} + \dots
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
D_0 &= 1 + \frac{1}{2}p_1 - \frac{1}{2}a_3 + \frac{3}{8}a_5 - \frac{5}{16}a_7 + \frac{35}{128}a_9 + \dots - \frac{1}{8}p_1\varepsilon \frac{3 + \frac{1}{2}\varepsilon^2}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{3}{2}}} \\
&\quad - \frac{1}{2^5}\varepsilon \frac{28p_1 - 56a_2\varepsilon - (p_1 - 24a_3)\varepsilon^2 - 2a_2\varepsilon^3 - \frac{3}{2}a_3\varepsilon^4}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} + \dots \\
D_1 &= a_2 - \frac{3}{2}a_4 + \frac{15}{8}a_6 - \frac{35}{16}a_8 + \dots + \frac{1}{2^5}p_1\varepsilon^2 \frac{4 - \frac{1}{2}\varepsilon^2}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} \\
&\quad - \frac{1}{2^7}\varepsilon^2 \frac{-32p_1 + 64a_2\varepsilon + (20p_1 + 24a_3)\varepsilon^2 - 40a_2\varepsilon^3 - (\frac{1}{2}p_1 + 9a_3)\varepsilon^4 + a_2\varepsilon^5}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{7}{2}}} + \dots \\
D_2 &= -1 + \frac{1}{2}p_1 + \frac{3}{2}a_3 - \frac{15}{4}a_5 + \frac{105}{16}a_7 + \dots - \frac{1}{2^7}p_1\varepsilon^3 \frac{14 - 2\varepsilon^2 - \frac{1}{2}\varepsilon^4}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{7}{2}}} \\
&\quad - \frac{3}{2^9}\varepsilon^3 \frac{5p_1 - 112a_2\varepsilon - (32p_1 + 40a_3)\varepsilon^2 + 64a_2\varepsilon^3 + (6p_1 + 15a_3)\varepsilon^4 - 12a_2\varepsilon^5 - \frac{5}{2}a_3\varepsilon^6}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{9}{2}}} + \dots
\end{aligned}$$

On donne un exemple pour $n = 1$

$$\begin{aligned}
C_1 &= 0 = -1 + \frac{1}{2}p_1 + \frac{3}{2}a_3 - \frac{15}{8}a_5 + \frac{35}{8}a_7 - \frac{315}{128}a_9 + \dots \\
&\quad + \frac{1}{2^6}p_1\varepsilon^3 \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} - \frac{3}{2^7}\varepsilon^3 \frac{-4p_1 + 8a_2\varepsilon + 4(p_1 + a_3)\varepsilon^2 - 8a_2\varepsilon^3 - \frac{3}{2}a_3\varepsilon^4}{(1 + \frac{1}{4}\varepsilon^2)^{\frac{7}{2}}} + \dots \quad (5.2)
\end{aligned}$$

Dans la première ligne le terme constant -1 provient du terme $-u_0\rho z_-/a^2$ dans (3.102) linéaire en z_-/a . La somme infinie qui suit donne tous les termes linéaires en z_-/a dans les coefficients $c_n(z)$ provenant de la vitesse radiale v_ρ créée par la particule. En revanche l'infinité des termes de la deuxième ligne provient du développement de la vitesse radiale w_ρ créée par le mur, i.e. les termes linéaires de $I_m(\rho, z) (a/r_+)^{m+2}$ en z_-/a pour tout m entier. Les mêmes formes d'équations sont trouvées pour les coefficient C_n et D_n suivants.

Bibliographie

- [1] H.C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [2] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press Limited : London (1992).
- [3] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston and V. Starov, *Adv. Colloïdal Int. Science* **134**, 151 (2007).
- [4] W.B. Russel, D.A. Saville and W.R. Schowalter, *Colloïdal Dispersions*, Cambridge University Press : New York (1989)..
- [5] J. Happel and H. Brenner, *Low-Reynolds Number Hydrodynamics*, Kluwer Academic Publisher (1991).
- [6] J. Morthomas and A. Würger, sous presse (2009).
- [7] M. Giersig and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.* **97**, 6334 (1993).
- [8] M. Böhmer, *Langmuir* **12**, 5747 (1996).
- [9] Y. Solomentsev, M. Böhmer and J.L. Anderson, *Langmuir* **13**, 6058 (1997).
- [10] W.D. Ristenpart, I.A. Aksay and D.A. Saville, *J. Fluid Mech.* **575**, 83 (2006).
- [11] W.D. Ristenpart, I.A. Aksay and D.A. Saville, *Langmuir* **23**, 4071 (2007).
- [12] S.R. Yeh, M. Seul and B.I. Shraiman, *Nature* **386**, 57 (1997).
- [13] A.T. Poortinga, R. Bos and H.J. Busscher, *Biotech. and Bioengin.* **67**, 5 (2000).
- [14] M. Trau, D.A. Saville and I.A. Askay, *Science* **272**, 706 (1996).
- [15] W.D. Ristenpart, *Electric-field induced assembly of colloïdal particles*, Thèse (2005).
- [16] M. Trau, D.A. Saville and I.A. Askay, *Langmuir* **13**, 6375 (1997).
- [17] V. Brisson and R.D. Tilton, *Biotech. and Bioengin.* **77**, 290 (2001).
- [18] F. Nadal, F. Argoul P. Hanusse, B. Pouligny and A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **65**, 061409 (2002).
- [19] P. Richetti, J. Prost and P. Barois, *J. Physique Lett.* **45**, 1137 (1984).
- [20] F.M. Weinert and D. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 168301 (2008).

- [21] R. Di Leonardo, F. Ianni and G. Ruocco, *Langmuir*, (2009).
- [22] H. Faxen, *Annalen der Physik* **353** (10), 89 (1922).
- [23] L. Joly, *Nanohydrodynamique au voisinage d'une surface solide : de la caractérisation....*, Thèse (2005).
- [24] L. Joly *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 204716 (2006).
- [25] S. Duhr and D. Braun, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 19678 (2006).
- [26] F.F. Reuss, *Mem. Soc. Imperial Naturalistes de Moscow* **2**, 327 (1809).
- [27] J.L. Anderson, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **21**, 61 (1989).
- [28] M. Braibanti, D. Vigoloa and R. Piazza, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 108303 (2008).
- [29] R. Piazza and A. Parola, *J. Condens. Matter* **20**, 153102 (2008).
- [30] S. Wiegand, *J. Phys. Cond. Matt.* **16**, 357(2004).
- [31] C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève* **t.II**, 48 (1879).
- [32] J.C. Giddings *et al.*, *Macromolecules* **9**, 106 (1976). M. Schimpf and J.C. Giddings, *Macromolecules* **20**, 1561 (1987). J.C. Giddings, *Science* **260**, 1456 (1993).
- [33] D. Vigolo, G. Brambilla and R. Piazza, *Phys. Rev. E* **75**, 040401 (R) (2007).
- [34] R. Piazza and A. Guarino, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208302 (2002).
- [35] S.A. Putnam and D.G. Cahill, *Langmuir* **21**, 5317 (2005).
- [36] B.V. Derjaguin and G.P. Sidorenkov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **32**,622 (1941).
- [37] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev and V.M. Muller, *Surface Forces* (Plenum, New York, 1987).
- [38] E. Ruckenstein, *J. Colloid Int. Sci.* **83**, 77 (1981).
- [39] K.I. Morozov, *JETP* **88**, 944 (1999)..
- [40] A. Parola and R. Piazza, *Eur. Phys. J. E* **15**, 255 (2004).
- [41] S. Fayolle, T. Bickel and A. Würger, *Phys. Rev. E* **77**, 041404 (2008).
- [42] A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 108302 (2008).
- [43] J. Morthomas and A. Würger, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 035103 (2009).
- [44] J. Morthomas and A. Würger, *Eur. Phys. J. E* **27**, 425 (2008)
- [45] H.A. Lorentz, *Abh. Theoret. Phys.* **1**, 23 (1907).
- [46] H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.* **16**, 242 (1961).
- [47] A. Einstein, *Ann. Physik* **19**, 289 (1906), A. Einstein, *Ann. Physik* **34**, 591 (1906); traduction anglaise voir A. Einstein, *The Theory of Brownian Movement*, (Dover, New York, 1956).

- [48] R. Simha, *J. Appl. Phys.* **23**, 1020 (1952).
- [49] V. Vand, *J. Phys. Colloid. Chem.* **52**, 277 (1948).
- [50] G.K. Batchelor, *J. Fluid Phys.* **52**, 245 (1972).
- [51] G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
- [52] D.L. Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [53] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965).
- [54] E.D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 283 (1928).
- [55] G. Guthrie *et al.*, *J. Chem. Phys.* **17**, 310 (1949)..
- [56] S.A. Putnam, D.G. Cahill and G.C.L. Wong, *Langmuir* **23**, 9221 (2007).
- [57] S.H. Chen, *Aerosol Sci. Thecnol* **30**, 364 (1999)..
- [58] R. Di Leonardo, F. Saglimbeni and G. Ruocco, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106103 (2008).
- [59] H.J. Keh and J.L. Anderson, *J. Fluid Mech.* **153**, 417 (1985).
- [60] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluids Mechanism* (Elsevier, New York, 1987).
- [61] J.R. Blake and A.T. Chwang, *J. Eng. Math.* **8**, 23 (1974).
- [62] J.R. Blake, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **70**, 303 (1971).
- [63] G.K.L. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **41**, 545 (1970).
- [64] T.M. Squires and M. P. Brenner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4976 (2000).
- [65] T.M. Squires, *J. Fluid Mech.* **443**, 403 (2001).
- [66] J. Santana-Solano, D.T. Wu and D.W.M. Marr, *Langmuir* **22**, 5932 (2006).
- [67] C. Neto *et al.*, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 2859 (2005).
- [68] E. Lauga, M.P. Brenner and H.A. Stone, *Handbook of Experimental Fluid Dynamics* (New York : Prentice-Hall, 2007).
- [69] A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 138301 (2007).
- [70] R. Golestanian, T.L. Liverpool and A. Ajdari, *New J. Phys.* **9**, 126 (2007).
- [71] A. Ajdari and L. Bocquet, *Phys. Rew. Lett.* **96**, 186102 (2006).
- [72] S. Duhr and D. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 168301 (2006).

Interactions hydrodynamiques entre colloïdes confinés le long d'une paroi

Résumé : Appliquer un champ électrique ou un gradient de température à une solution colloïdale implique la migration des particules (soluté) en suspension. Ce déplacement n'est pas la conséquence de forces de volume comme dans le cas de la sédimentation mais de forces interfaciales agissant sur la double couche électrique présente à la surface des particules colloïdales chargées. Ces forces induisent un écoulement de surface qui à son tour engendre un champ de vitesse du fluide en $1/r^3$ autour des particules dans la direction opposée à leurs déplacements, où r distance au centre des particules. Dans ce travail on considère une situation différente où la suspension est confinée dans un demi-espace infini limité par une paroi rigide. Un colloïde, sous l'action d'un champ extérieur, se dépose le long de la surface rigide. Bien qu'immobile le colloïde continue de pomper le fluide environnant. Il apparaît alors un écoulement latéral le long du mur et en direction du colloïde. D'autres colloïdes insérés dans un tel écoulement subissent une force hydrodynamique de traînée à l'origine de la formation d'agrégats. De tels agrégats ont été observés aussi bien lors de déposition électrophorétique que plus récemment lors de déposition thermophorétique pour des particules micrométriques en solution aqueuse. Le champ de vitesse confiné prend une forme plus complexe que dans le cas infini : il doit satisfaire à la fois la condition limite fixée à la surface de la particule et sur le mur. Deux méthodes perturbatives, la méthode des réflexions et la méthode d'Oseen, sont utilisées pour résoudre l'équation de Stokes et trouver une solution exacte pour l'écoulement autour du colloïde confiné en puissance de $\varepsilon = a/h$ rapport du rayon de la particule sur sa distance au mur. La solution usuelle à l'ordre zéro en ε donne de pauvres résultats alors que les corrections suivantes donnent de meilleurs conclusions en accord avec les récentes mesures expérimentales de potentiel hydrodynamique de paire entre colloïdes sous champ confinés le long d'un mur.

Mots-clé : Interactions hydrodynamiques, Microfluidique, conditions limites, méthode des réflexions, agrégations de colloïdes en milieu confiné.

Hydrodynamic Interactions between colloids confined near a wall

Abstract : Applying a steady electric field or a constant thermal gradient to a colloidal suspension induces a finite velocity of the dispersed particles. The motion of particles is not due to a net body force like in sedimentation but to interfacial forces acting on the electric double layer at their surface. These forces involve a surface flow, which, in turn, results in a velocity field of the surrounding fluid in $1/r^3$ in the opposite direction of the particle displacement, with r the distance from the centre of the particle. In this work we consider a somewhat different situation, where the suspension is confined to a semi-infinite half space. The particle, under the action of the applied field, is trapped against the solid interface. Still, the creep flow remains; more precisely the particle continues to pump the fluid in the opposite direction. As a consequence there arises a lateral flow along the solid surface towards the particle. Thus others particles inserting themselves in this flow undergo drag forces and form clusters. Particles aggregation has been observed in Electrophoresis deposition and more recently in Thermophoresis deposition for micron sized polystyrene beads in aqueous solution. The total velocity field takes a form significantly more complicated than in the above mentioned unbounded cases; it must satisfy boundary conditions both at the particle surface and at the confining wall. Using the perturbative method of reflections or Oseen method based on Fourier transform we resolve the Stokes equation and find an analytic solution for the drag flow along the interface in powers of the ratio $\varepsilon=a/h$ of particle radius and wall distance. The usual solution at the zero order induces poor approximation, when following corrections in ε involves better results in agreement with experimental measurements of hydrodynamic pair potential between two particles along a wall.

Keywords: hydrodynamic interactions, Microfluidics, boundary conditions, 2D colloids crystallization.