

LICENCE 3 - STAGE DE PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE PARIS

EQUIPE MICROMÉGAS - LABORATOIRE DE PHYSIQUE

Mesure d'écoulements fluidiques aux nano-échelles par microscopie confocale à fluorescence

Auteur :
Esteban FOUCHER

Encadrant :
Dr. Nikita KAVOKINE

2020 - 2021



Table des matières

1	Introduction	2
2	Présentation de l'expérience	3
2.1	Le but de la mesure : la longueur de glissement	3
2.2	La fabrication des systèmes nanofluidiques	3
2.3	La mesure de débit	3
2.4	L'installation optique	4
3	Des fuites sous le bottom layer	5
3.1	Calcul du profil de fluorescence par advection-diffusion	5
3.2	Mesure de la hauteur de l'ouverture	6
4	Une mesure d'écoulement nanofluidique	7
4.1	Un brin de théorie	7
4.2	Analyse de données : des données brutes à la longueur de glissement	8
4.2.1	Les images de fluorescence	8
4.2.2	Faire le blanc avec une image de référence	8
4.2.3	Les profils de fluorescence radiaux et la longueur de glissement	8
5	Quelques problèmes pratiques	9
5.1	La prise en main de l'expérience	10
5.2	La prise en main de l'analyse de données	10
5.3	Une fuite de la cellule, un Fluo-4FF daté	10
5.4	Test avec $MgCl_2$ et diffusio-osmose	10
6	Conclusion et remerciements	11

1 Introduction

L'équipe Micromégas s'intéresse à des thématiques à l'interface entre la matière molle, la dynamique des fluides et les nanosciences. L'équipe combine expérience, théorie, et simulation afin d'explorer les mécanismes de la dynamique des fluides aux interfaces, des échelles macroscopiques à moléculaires. Les applications sont nombreuses : hydrodynamique, micro/nano-fluidique, science des matériaux, fluides complexes, dessalement, "énergie bleue"...

Mon stage s'inscrit dans l'exploration de la dynamique des fluides confinés dans des espaces nanométriques. A cette échelle, les interactions solide-liquide et donc le choix du couple solide-liquide ont toute leur importance sur la dynamique [4][5][6]. Le but de l'expérience sur laquelle j'ai travaillé est de mesurer le débit de l'eau à travers des canaux d'une largeur de l'ordre de 1 à 10 nm. Les débits en question, de l'ordre de $10^{-15} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$, sont trop petits pour être mesurés par des débitmètres classiques. L'équipe Micromégas a donc développé pour ce faire une méthode spécifique utilisant un microscope confocal à fluorescence.

L'effet à prendre en compte à cette échelle est le glissement de l'eau à la surface du solide. Ce glissement est caractérisé par une longueur typique appelée "longueur de glissement", dont la valeur est de l'ordre de quelques nanomètres. L'intérêt de l'expérience est de mesurer ces longueurs de glissement qui déterminent les débits aux nanoéchelles. Mais à cette échelle, la moindre fuite noie le signal et empêche la mesure. C'est le contrôle, ou plutôt l'annihilation de ces fuites qui a été l'enjeu majeur de mon stage...

2 Présentation de l'expérience

Mon encadrant a développé cette expérience théoriquement et expérimentalement au cours de sa thèse [3]. Comme expliqué plus haut, le but principal de cette expérience est de mesurer la longueur de glissement associée à différents couples solide-liquide. En particulier ici le couple eau-graphite.

2.1 Le but de la mesure : la longueur de glissement

Le but de l'expérience est de mesurer la longueur de glissement b du couple solide-liquide. Pour un système macroscopique, la vitesse du fluide aux parois est nulle : c'est la condition de non-glissement classique. Mais ceci est une approximation qui n'est plus vraie aux échelles nanométriques. Aux échelles nanométriques, la vitesse n'est pas nulle aux parois mais proportionnelle à la longueur de glissement b (voir [2]) :

$$v_x|_{\text{paroi}} = b \left. \frac{dv_x}{dz} \right|_{\text{paroi}} \quad (1)$$

où z est la direction normale à la paroi et x le sens d'écoulement. La longueur de glissement b est définie à partir de cette équation. Cette dernière est intrinsèque au couple solide-liquide et permet de décrire sa dynamique. C'est pour cela qu'il est intéressant de la mesurer.

2.2 La fabrication des systèmes nanofluidiques

Les systèmes nanofluidiques sont fabriqués par assemblage par forces de Van der Waals [1]. Ils sont composés de deux flocons de graphite superposés : le "top layer" et le "bottom layer". Sur le bottom layer sont gravés des canaux (Figure 1) via un faisceau d'électrons. Ces canaux sont recouverts par le top layer et le tout est posé sur une membrane de nitrure de silicium (SiN). Une ouverture est faite à travers la membrane et le bottom layer de manière à ce que l'eau ne puisse passer à travers le système qu'en passant par les canaux de graphite.

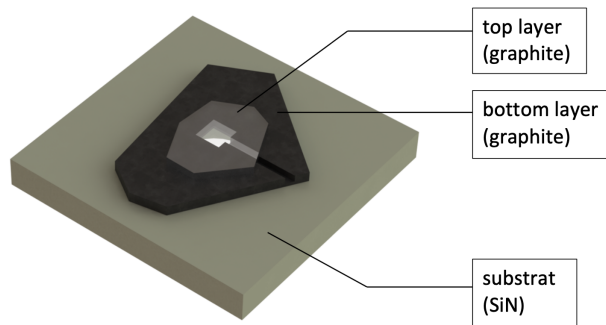


FIGURE 1 – Système nanofluidique (figure extraite de [1])

2.3 La mesure de débit

Afin de mesurer le débit à travers les nano-canaux, on utilise la fluorescence pour détecter le transport ionique (Figure 2).

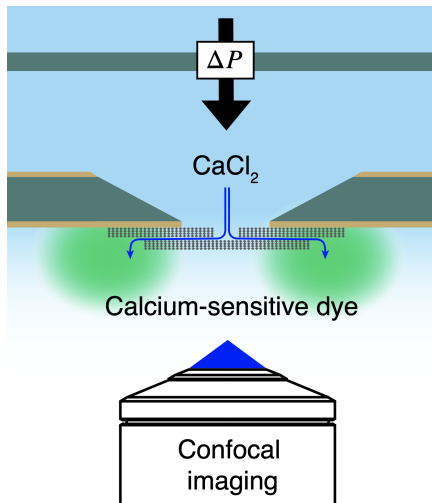
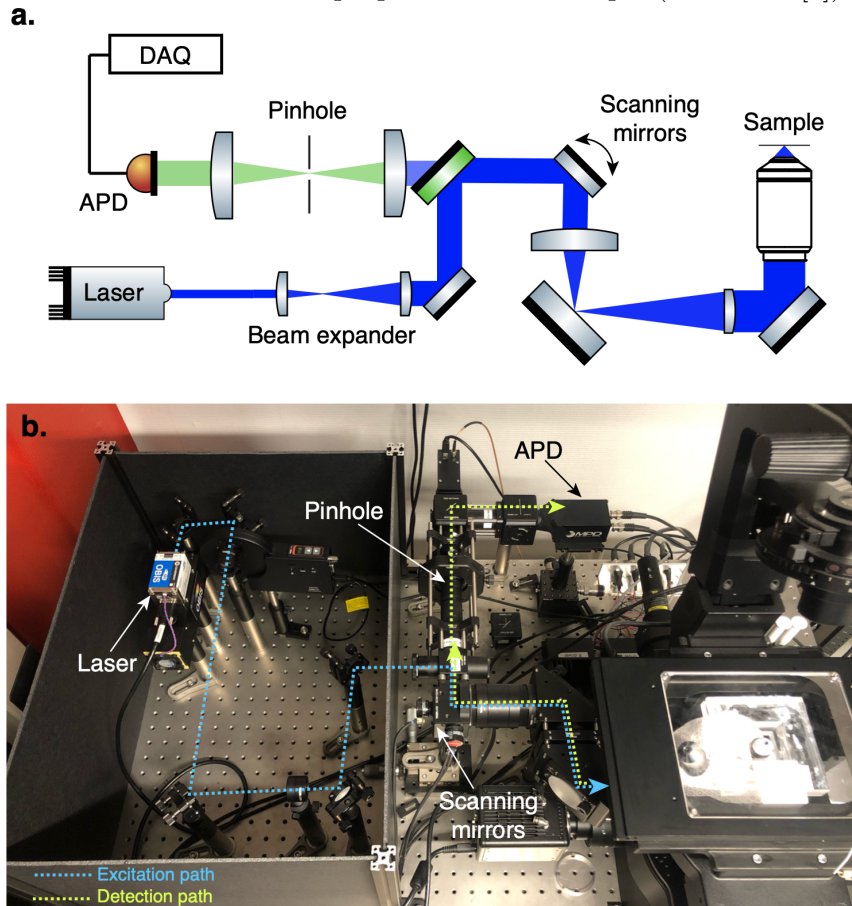


FIGURE 2 – Schéma expérimental. (extrait de [3])

On place une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) dans le réservoir du haut. Dans le réservoir du bas, on place un colorant fluorescent spécifique (Fluo-4FF) dont la fluorescence est multipliée par 300 en présence de Ca^{2+} . Le débit dû à la surpression exercée dans le réservoir du haut induit une augmentation de fluorescence due à l'afflux de Ca^{2+} dans le réservoir du bas. Le signal fluorescent en sortie basse du système est séparé du fond par sectionnage optique grâce au microscope confocal.

2.4 L'installation optique

FIGURE 3 – a. Schéma optique b. Le microscope. (extrait de [3])



Le microscope (Figure 3) est construit sur corps Olympus IX-83. La fluorescence est excitée par un laser bleu (Coherent Obis, 488 nm, 60 mW). Le faisceau est élargi à environ 5mm de diamètre, et projeté sur une paire de miroirs mobiles galvanométriques. Ces miroirs sont conjugués au plan focal arrière de l'objectif (Olympus LUMPlanFI, NA = 0.9, 60x, water immersion) par un doublet de lentilles (Thorlabs SL50-CLS2 et TTL200-CLS2). La fluorescence de l'échantillon revient sur le chemin optique jusqu'aux miroirs de balayage. Ce signal retour est séparé de l'excitation par un miroir dichroïque (Semrock Di03-R488-t3) et un filtre d'émission. La fluorescence est ensuite focalisée sur un diaphragme de 50 μm de diamètre pour le sectionnage optique, puis est imagée sur une photodiode à avalanche (MPD, PD-100-CTE). La sortie de la photo-diode est reliée à une carte d'acquisition (NI PCIE-6363), et le microscope est piloté par un code Labview personnalisé.

Cette expérience a préalablement fonctionné sur des systèmes produits par des collaborateurs à l'université de Manchester (B. Radha, A. Geim) ou fabriqués par l'équipe Micromégas selon le même protocole (voir [3]). Mon but a été d'étendre cette expérience à d'autres systèmes "maison" dont l'état de surface est "activé". C'est-à-dire que des groupements hydroxyles sont présents en surface, réduisant à priori la longueur de glissement par rapport au graphite pur.

3 Des fuites sous le bottom layer

Au cours de mes premières mesures sur ces nouveaux systèmes, je me suis heurté à des fuites importantes dues au décollement du bottom layer. Elles se voient à la tâche noire qu'elles entraînent sur les images de fluorescence (Figure 4). En effet, l'importante advection au niveau du point d'émission pousse le fluorophore dont l'absence est visible par ces taches. Je propose ici une explication du profil de fluorescence en sortie du point de fuite du système, et une mesure de la taille de l'ouverture de cette fuite.

3.1 Calcul du profil de fluorescence par advection-diffusion

On considère la sortie de la fuite comme un point source en $\vec{r} = \vec{0}$. Soit J son débit. Par approximation, le problème est à symétrie sphérique et inscrit dans un demi-espace. Donc le champ de vitesse le plus simple à considérer est le suivant :

$$\vec{u} = \frac{J}{2\pi r^2} \vec{e}_r \quad (2)$$

La concentration $c(r)$ en Fluo-4FF est gouvernée par l'équation d'advection-diffusion en régime stationnaire :

$$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} c = D_F \vec{\Delta} c \quad (3)$$

D'où :

$$\frac{J}{2\pi r^2} \frac{dc}{dr} = D_F \frac{d^2 c}{dr^2} \quad (4)$$

On pose la longueur caractéristique de compétition advection-diffusion :

$$r_0 = \frac{J}{D_F 2\pi} \quad (5)$$

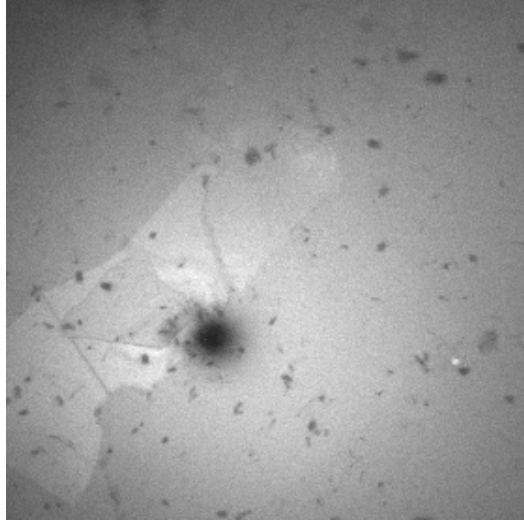


FIGURE 4 – La tâche noire au niveau de la fuite est une zone d’advection où la diffusion du colorant (Fluo-4FF) est trop faible pour qu’il puisse complexer Ca^{2+} et fluorescer. En sortie de la fuite, il sort de l’eau à $[\text{CaCl}_2] = 10\text{mM}$, sans Fluo-4FF. A r très grand, la concentration en Fluo-4FF est $c_0 = 100\mu\text{M}$.

La concentration en Fluo-4FF vérifie donc l’équation :

$$\frac{d^2c}{dr^2} - \frac{r_0}{r^2} \frac{dc}{dr} = 0 \quad (6)$$

Ainsi, en tenant compte des conditions aux limites :

$$c(r) = c_0 \frac{\int_0^r \exp\left(-\frac{r_0}{r'}\right) dr'}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{r_0}{r'}\right) dr'} \quad (7)$$

Ce profil décrit bien une tache non fluorescente de diamètre égal à $r_0 = \frac{J}{D_F 2\pi}$.

3.2 Mesure de la hauteur de l’ouverture

Ici nous mesurons l’évolution de r_0 (et donc de J) en fonction de la différence de pression ΔP entre les deux réservoirs afin d’en déduire la taille de l’ouverture correspondante (Figure 5). On nomme α leur rapport de proportionnalité.

Or d’après (5) :

$$J = D_F 4\pi\alpha\Delta P \quad (8)$$

Et pour un écoulement de Poiseuille :

$$J = \frac{h^4 \Delta P}{\eta L} \quad (9)$$

avec $L \approx 10\mu\text{m}$ la longueur du canal. En prenant D_F de l’ordre de $10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, on obtient une ouverture typique de fuite $h = 100\text{nm}$. C’est un ordre de grandeur au-dessus de la taille des canaux et l’hypothèse d’une fuite due à un décollement du bottom layer est

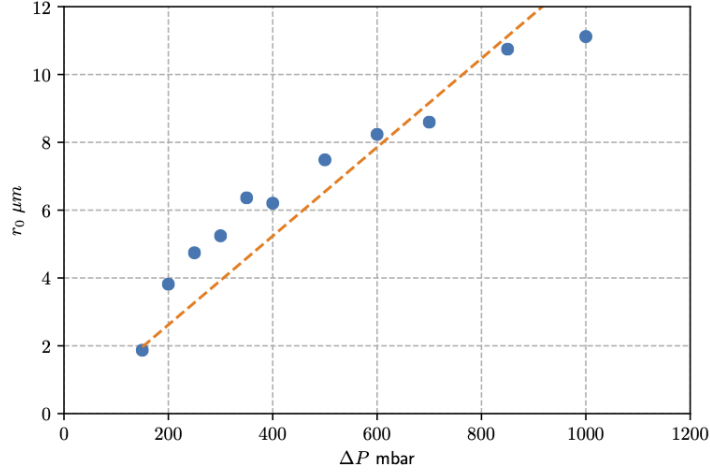


FIGURE 5 – $r_0 = \alpha \Delta P$, avec $\alpha = 1.3 \times 10^{-10} m^3.N^{-1}$

confirmée.

Les 3 systèmes que j'ai mesurés on tous fuit par le bottom layer. C'est en soi un résultat sur la robustesse du transfert du bottom layer sur la fenêtre en SiN dans ce processus de fabrication. A l'avenir, l'équipe Micromégas ne mesurera pas ce type de systèmes "maison" qui étaient plutôt dédiés à des mesures électriques sans contrainte mécanique due à la pression.

J'ai essayé de retourner le système pour que la pression exercée le plaque contre la membrane de SiN et empêcher qu'il se décolle. Un avantage qu'on peut trouver à imager les systèmes dans l'autre sens (Figure 6, au centre et à droite) est que la sortie du $CaCl_2$ est bien plus localisée et donc le signal est plus facilement identifiable. Cela a fonctionné pour la mesure de la partie suivante où il n'y avait plus de fuite.

4 Une mesure d'écoulement nanofluidique

4.1 Un brin de théorie

La théorie [3] prédit deux résultats qui permettent de déduire la longueur de glissement b des données expérimentales.

Le premier résultat est que la concentration de complexe fluorescent $[CaF]$ présente un profil diffusif en $1/r$, avec r la distance au point d'émission :

$$[CaF] = \frac{D_{CaF}}{D_{Ca}} \frac{J}{2\pi r} \quad (10)$$

où J est le débit total et r la distance au point d'émission. D_{CaF} et D_{Ca} sont les coefficients de diffusion respectifs des espèces CaF et Ca^{2+} dans l'eau.

Le deuxième résultat relie le débit J d'ions Ca^{2+} à ΔP . On le trouve en prenant en compte l'advection et la diffusion d'ions dans l'écoulement avec glissement aux bords selon la condition (1) :

$$\frac{J(\Delta P)}{J(\Delta P = 0)} = 1 + \frac{\Delta P h^2}{24\eta D_{Ca}} \left(1 + \frac{6b}{h} \right) \quad (11)$$

avec $h \approx 10 \text{ nm}$ la hauteur des canaux, $\eta \approx 10^{-3} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ la viscosité dynamique de l'eau, $D_{Ca} \approx 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, et b la longueur de glissement recherchée.

4.2 Analyse de données : des données brutes à la longueur de glissement

Le but de cette partie est d'expliquer la démarche à suivre pour obtenir la longueur de glissement à partir des données expérimentales. Le système nanofluidique en question dans cette partie est un système type "maison" à 12 canaux de 7 nm de largeur.

4.2.1 Les images de fluorescence

Pour obtenir une image, on contrôle le microscope via un code LabView. Il faut choisir les bons paramètres. Si le signal est trop fort, la photodiode sature (à environ 10^7 photons par seconde). S'il ne l'est pas assez, ou si on n'image pas assez longtemps, alors l'image est trop bruitée. On choisit d'imager à $20000 \text{ pixels.s}^{-1}$, et de répéter 10 fois pour moyenner. On peut enfin faire varier la puissance du laser pour la gestion de l'intensité de signal. A l'issue des mesures, on a des fichiers qui contiennent les images brutes de fluorescence (Figure 6).

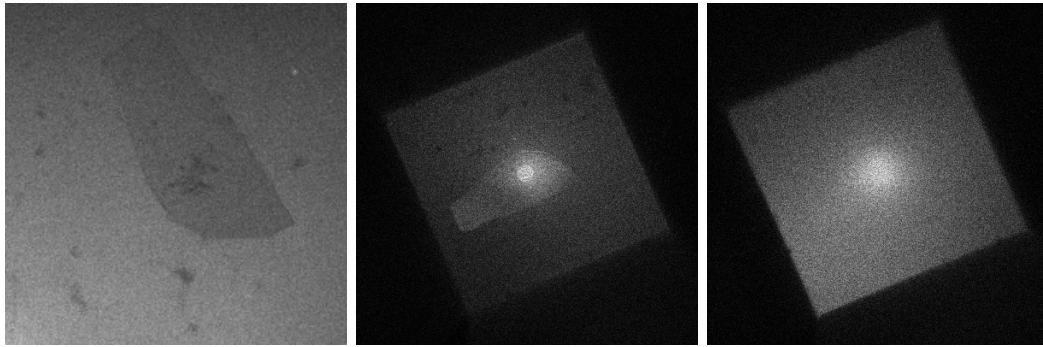


FIGURE 6 – Images de fluorescence. A gauche, le système vu du dessus. Au milieu, vu du dessous. A droite, vu du dessous avec défocus à $5 \mu\text{m}$ plus bas. C'est ce dernier type d'image qu'on utilise pour l'analyse de données.

4.2.2 Faire le blanc avec une image de référence

On veut également s'affranchir de l'erreur systématique du microscope. On divise donc toutes les images brutes par une image de blanc. Une de mes missions a été de refaire ce blanc car l'ancien était trop bruité. Pour ce faire j'ai mis une goutte de fluorescéine sur l'objectif du microscope que j'ai imagée pendant 25 min (200 répétitions).

4.2.3 Les profils de fluorescence radiaux et la longueur de glissement

A partir des images normalisées par le blanc et pour chaque ΔP (qui peut aller de 0 à 1 bar), on fait la moyenne radiale de fluorescence F et on calcule la pente de la courbe $F = f(\frac{1}{r})$ à longue distance (Figure 7), où r est la distance à la sortie du système.

En tenant compte des équations (10) et (11), on obtient le graphe (Figure 8) qui permet de calculer b . Ici on mesure $b = 9 \text{ nm}$. Cependant le fluorophore utilisé pour ces mesures

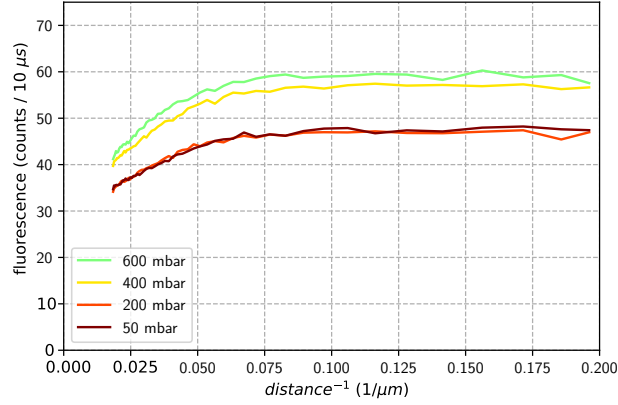


FIGURE 7 – Profils radiaux de fluorescence. La gauche des courbes correspond à une grande distance au point d’émission. La fluorescence est bien proportionnelle à l’inverse de la distance radiale (comme le prédit (10)).

se dégradait rapidement au cours de l’expérience (voir 5.3), ce qui a pour effet ici de sur-restimer b . Quand bien même le fluorophore serait sain, il faudrait répéter l’expérience plusieurs fois sur différents systèmes pour confirmer le résultat.

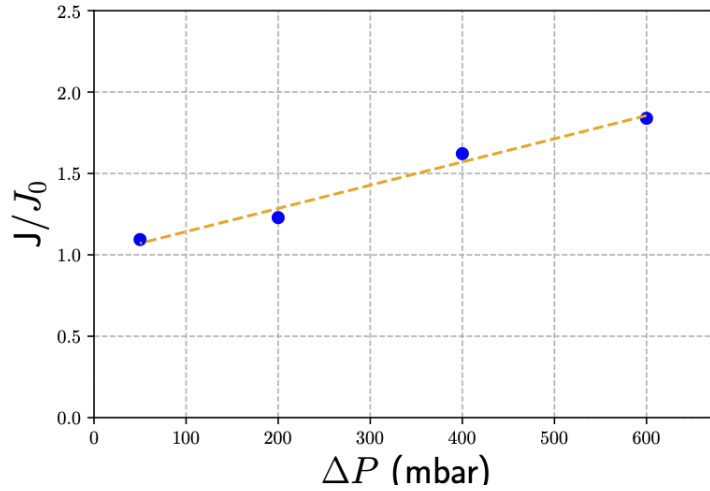


FIGURE 8 – $\frac{J(\Delta P)}{J(\Delta P = 0)} = \alpha \Delta P + 1$, où $\alpha = \frac{h^2}{24\eta D_{Ca}}(1 + \frac{6b}{h})$, d’après (11)

5 Quelques problèmes pratiques

Dans cette partie, j’aborderai certains problèmes expérimentaux auxquels j’ai été confronté mais aussi certaines tâches auxiliaires que j’ai dû effectuer au cours de mon stage.

5.1 La prise en main de l'expérience

Au cours de ma première semaine, j'ai dû prendre en main l'expérience. Il y a beaucoup d'étapes à effectuer avant d'obtenir des images de fluorescence. Il faut préparer la cellule avec le système sans l'endommager. Mettre la solution de CaCl_2 en prenant soin de ne pas la contaminer avec un quelconque produit. Allumer tout les appareils qui font fonctionner le microscope (laser, miroirs, photodiode, LabView) dans le bon ordre. Bien faire tous les réglages nécessaires et surtout... trouver le système et ne plus le perdre !

5.2 La prise en main de l'analyse de données

Toute l'expérience a été développée par mon encadrant qui a codé l'analyse de données... en Matlab... Dans un premier temps j'ai déchiffré ce code, appris à le faire fonctionner sur Matlab, puis j'ai fini par le traduire en Python pour plus de commodité.

5.3 Une fuite de la cellule, un Fluo-4FF daté

C'est un sujet qui m'a pris beaucoup de temps. Avant mon arrivée en stage, l'équipe avait constaté une augmentation globale de la fluorescence au cours de la mesure. Une fuite entre les deux réservoirs était probable. J'ai donc passé ma dernière semaine à découper au laser des nouveaux joints d'épaisseurs différentes, et à les tester dans des nouvelles cellules. J'ai enfin trouvé deux configurations bien étanches.

Ma conclusion est cependant que cette augmentation de fluorescence était surtout due au Fluo-4FF qui était trop vieux. C'est en effet un produit qui se dégrade vite à température ambiante ou à la lumière. Avec du nouveau Fluo-4FF, la sensibilité de la fluorescence est sensiblement améliorée : on règle à présent le laser sur 0,1mW contre 1 à 10 mW pour l'ancien.

5.4 Test avec MgCl_2 et diffusio-osmose

Un problème qui se pose dans cette mesure est la contribution au signal de la diffusio-osmose : le gradient de pression osmotique dû au gradient de soluté (ions Ca^{2+}) interagissant avec les parois induit un flux de solvant. Si on ne prend pas en compte ce flux diffusio-osmotique, on surestime la longueur de glissement. Pour surmonter ce problème, une idée est de mettre des ions Mg^{2+} dans le réservoir du bas en même concentration que les ions Ca^{2+} dans celui du haut. Mais le couple MgF n'est-il pas trop fluorescent et ne va-t-il pas induire une trop grande perte de contraste ?

Pour répondre à cette question j'ai préparé trois solutions :

- La solution 1 contient $100\mu\text{M}$ de Fluo-4FF et 20mM de CaCl_2
- La solution 2 contient $100\mu\text{M}$ de Fluo-4FF et 20mM de MgCl_2
- La solution 3 ne contient que $100\mu\text{M}$ de Fluo-4FF

On choisit les mêmes paramètres optiques pour imager la fluorescence des trois solutions. On considère la moyenne sur tous les pixels de chaque image.

Les résultats :

- On définit la fluorescence de la solution 1 à 100%
- La solution 2 est à 1,7%
- La solution 3 à 0,3%

La perte de contraste due à l'ajout de MgCl_2 est de l'ordre de 1%. C'est acceptable pour effectuer des mesures de fluorescence affranchies de la diffusio-osmose à l'avenir.

6 Conclusion et remerciements

J’ai aimé m’investir dans mon projet de stage. Le fait de constater que l’expérience n’est pas encore au point et faire le nécessaire pour régler les problèmes techniques est valorisant. Même si je pense qu’il y aura encore des problèmes à l’avenir, car c’est une leçon que j’ai tirée de ce stage, celle-ci a progressé et c’était l’objectif. Des mesures sur des nouveaux systèmes vont pouvoir être effectuées dans un avenir proche.

J’ai beaucoup été laissé en autonomie au cours de mon stage et je remercie l’équipe Micromégas pour la confiance qu’elle m’a accordée. Je les remercie aussi et surtout pour leur accueil chaleureux, les repas conviviaux le midi, les pots d’afterwork, le pot de thèse gastronomique. Merci à Lydéric Bocquet pour la summer school.

Merci à Nikita et Sandra pour leur ”micro(angstro ?)-management alterné” au top.

Références

- [1] T. Emmerich, K.S Vasu, A. Niguès, A. Keerthi, B. Radha, A. Siria, L. Bocquet. Exalted nanofluidic transport in activated carbon nanoconduits. *under review*, 2021.
- [2] L.Boquet, J.L.Barrat. Flow boundary from nano- to micro-scales. *Soft Matter*, 3(685-693), 2007.
- [3] Nikita Kavokine. *Effets à N corps dans le transport de fluides aux nanoéchelles*. PhD thesis, ENS Paris, 2021.
- [4] Nikita Kavokine, Roland R. Netz, and Lydéric Bocquet. Fluids at the nanoscale : From continuum to subcontinuum transport. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 53(1) :377–410, 2021.
- [5] Ashok Keerthi, Solleti Goutham, Yi You, Pawin Iamprasertkun, Robert A. W. Dryfe, Andre K. Geim, and Boya Radha. Water friction in nanofluidic channels made from two-dimensional crystals. *Nature Communications*, 12(1) :1–8, 2021.
- [6] E.Secchi, S.Marbach, A.Niguès, D.Stein, A.Siria, L.Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 2016.