

Simulation d'écoulements microfluidiques : Etude unidimensionnelle du Stacking

*Microfluidic flow simulation:
Stacking one-dimensional study*

Glawdys Alexis-Alexandre

Université Montpellier II, France

Bijan Mohammadi

Université Montpellier II, France

Juan G. Santiago

Université de Stanford, USA

Rajiv Bharadwaj

Université de Stanford, USA

This study deals with the analyte stacking one dimensional numerical approach which results are closed to the experimental data. The first section is a general presentation of this phenomenon and the multidimensional equations involved in the model. This model is made of a set of electro-diffusional coupled transport equations. In the second part the one-dimensional equations and the numerical methods used for their resolution are exposed. In the third section the time resolution algorithm is given and to increase the time precision order we propose a fixed point algorithm. The fourth and last part is dedicated to the numerical and the experimental results.

I ■ MISE EN PLACE DES ÉQUATIONS

Afin de développer des procédés d'analyse de concentrations en quantités infinitésimales dans des dispositifs bios analytiques de plus en plus miniaturisés, il convient d'augmenter localement les concentrations des échantillons à étudier. Le « stacking » est un des procédés permettant d'augmenter localement les concentrations.

● I.1 Qu'est ce le stacking?

Son principe est simple, un échantillon d'ions passant d'une région de forte conductivité à une région de faible conductivité s'accumule à l'interface de ces deux régions.

Le « stacking » peut-être alors schématisé grâce à la figure 1. On modélise ce phénomène par un système de trois équations couplées régissant le potentiel, la vitesse et les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution. On suppose pour simplifier cette approche que l'on est à température constante, à pH constant, qu'il n'y a ni génération de pression ni de réactions entre les espèces. Toutes les équations sont décrites dans [1].

● I.2 Equation de Poisson

Pour trouver le potentiel électrique, on utilise la différence de mobilité des espèces dans un champ électrique E (Volts/m). Dans le cas que nous étudions on suppose que les variations de densités de charges dues aux mouvements des espèces

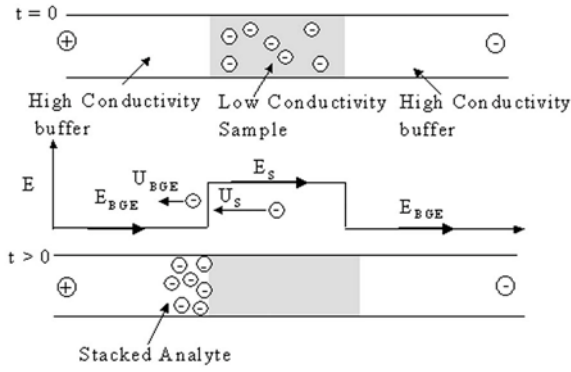


Figure 1 : « Stacking » dans le cas d'un échantillon d'anion. Cette figure a été fournie par le département « Mechanical Engineering » de l'Université de Stanford.

ionisées sont négligeables. Le champ électrique, qui peut-être instationnaire ou stationnaire, est donné par $E = -\nabla\Phi$ où le potentiel électrique Φ (Volts) est obtenu par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot E = -\Delta\Phi = \frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \rho_e, \text{ dans } \Omega \\ \Phi(\Gamma_{in}) = \Phi_1, \Phi(\Gamma_{out}) = \Phi_2, \\ \Phi = \Phi_3 \text{ ou } \frac{\partial\Phi}{\partial n} = 0 \text{ sur les autres frontières.} \end{array} \right. \quad (1.1)$$

Où $\rho_e = \sum_{k=1}^p z_k C_k$ est la charge totale (Coulomb/m³), p le nombre total d'espèces chimiques, $z_k \in Z$ est la valence de l'espèce k de concentration molaire C_k (mol/m³), F est la constante de Faraday ($F = 96\,500$), ϵ_r et ϵ_0 sont les permittivités relative et absolue (celle du vide). Ω est le domaine de résolution et $\Gamma_{in}, \Gamma_{out}$ sont les frontières d'entrée et de sortie du fluide.

On peut obtenir une autre équation de diffusion pour Φ dans les configurations électriquement neutres, c'est-à-dire où $\partial_t \rho_e = \rho_e = 0$. Si on suppose donc que l'on a électroneutralité, la charge électrique totale ρ_e est décrite par la loi d'Ohm généralisée :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_e - \nabla \cdot I = 0,$$

$I = F \sum_{k=1}^p z_k j_k$ désigne le courant de densité de charge. $j_k = z_k v_k F C_k \nabla\Phi + D_k \Delta C_k - U \cdot \nabla C_k$ est le flux molaire (s mol/m³) où v_k (s mol/kg) est la mobilité de l'espèce k et D_k (m²/s) est le coefficient de diffusion de celle-ci. Ainsi la nouvelle équation de diffusion intégrant les variations de charges dues aux espèces est :

$$\sum_{k=1}^p z_k^2 v_k F C_k \nabla\Phi + \sum_k D_k \Delta C_k = 0. \quad (1.2)$$

Les conditions limites étant comme pour (1.1).

● I.3 Vitesse de l'écoulement

La vitesse et la pression sont données par la résolution de l'équation de Navier Stokes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot U = 0, \\ \rho \frac{\partial}{\partial t} U + U \nabla U - \mu \Delta U + \nabla P = 0 \text{ dans } \Omega, \\ U = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 E \zeta}{\mu}, \text{ sur les parois } \partial\Omega - (\Gamma_{in} \cup \Gamma_{out}), \\ -\mu \frac{\partial}{\partial n} U + P \cdot \vec{n} = 0, \text{ sur } \Gamma_{in} \cup \Gamma_{out}. \end{array} \right. \quad (1.3)$$

Où μ est la viscosité dynamique (kg/ms), \vec{n} la normale unitaire extérieure, ρ la densité du fluide (kg/m³), P la pression (Pascal), U désigne le champs de vitesse (m/s) et ζ est le zêta-potential qui représente la polarisation de la paroi en présence des ions.

En l'absence de gradient de pression le système (1.3) régissant la vitesse des espèces est réduit en deux équations elliptiques. Ceci induit que le vecteur vitesse est localement parallèle aux parois et proportionnel au champ électrique

d'où $U = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 E \zeta}{\mu} \tilde{U}$. $\tilde{U} = (\tilde{u}_1, \tilde{u}_2)$ est solution du système :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\Delta \tilde{u}_1 = 0, -\Delta \tilde{u}_2 = 0, \text{ dans } \Omega, \\ \tilde{U} = (\tilde{u}_1, \tilde{u}_2) = \tau = (\tau_1, \tau_2), \text{ sur les parois } \partial\Omega - (\Gamma_{in} \cup \Gamma_{out}), \\ \frac{\partial}{\partial n} \tilde{U} = 0, \text{ sur } \Gamma_{in} \cup \Gamma_{out}. \end{array} \right. \quad (1.4)$$

où $\tau = (\tau_1, \tau_2)$ est le vecteur unitaire tangent aux parois du canal. Comme le champ électrique est lui-même parallèle aux parois cela implique que la vitesse est partout parallèle et proportionnelle au champ électrique donc :

$$U = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 E \zeta}{\mu} \quad (1.5)$$

● I.4 Advection des espèces

Le modèle est clos par la description du mouvement des espèces et leurs interactions mutuelles. On résout donc l'équation d'advection diffusion suivante pour chaque concentration :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} C_k - \nabla \cdot ((z_k v_k F C_k \nabla\Phi - U) C_k + D_k \nabla C_k) = 0 \text{ dans } \Omega, \\ C_k = \text{donné si } U \cdot \vec{n} \leq 0 \quad \frac{\partial}{\partial n} C_k = 0 \text{ si } U \cdot \vec{n} > 0, \\ C_k = \text{donné } t = 0. \end{array} \right. \quad (1.6)$$

II ■ DISCRÉTISATION SPATIALE

Les équations régissant le « stacking » étant présentées il faut les résoudre numériquement. Il n'est pas aisé de construire un modèle 2D simulant le phénomène. Une première

étape est alors de considérer que le canal n'est réduit qu'à une de ces parois pour se ramener à une dimension afin d'identifier les difficultés et construire un modèle 2D performant.

● II.1 Potentiel

En une dimension, l'équation de Poisson (1.1) s'écrit sous la forme :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} \Phi = \frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \rho_e, \text{ pour } x \in]x_{\min}, x_{\max}[\\ \Phi(x_{\min}) = v_g, \Phi(x_{\max}) = v_d. \end{cases} \quad (2.1)$$

On suppose à $t = 0$ que l'on a une électroneutralité et que le maillage est uniforme avec m nœuds, la solution de (2.1) est initialement triviale en chaque nœud $x_i = (i - 1)h$, $i = 1, \dots, m$ et $h = (x_{\max} - x_{\min}) / (m - 1)$ étant le pas d'espace :

$$\Phi_i^0 = v_d \frac{x_i - x_1}{x_m - x_1} - v_g \frac{x_i - x_m}{x_m - x_1}, \quad (2.2)$$

Dans la boucle en temps l'équation (2.1) est discrétisée par un schéma différences finies centrées d'ordre deux :

$$\begin{cases} -v \frac{\Phi_{i+1} - 2\Phi_i + \Phi_{i-1}}{h^2} = \rho_{e,i}, \quad i = 2, \dots, m-1, \\ \Phi_1 = v_g, \Phi_m = v_d. \end{cases} \quad (2.3)$$

avec $v = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{F}$ et $\rho_{e,i} = \sum_{k=1}^p z_k C_{k,i}$. Pour trouver les composantes $(\Phi_h)_{2 \leq i \leq m-1}$ de (2.3) on résout le système matriciel suivant :

$$A_h \Phi_h = b_h, \quad (2.4)$$

où A_h est une matrice $(m-2) \times (m-2)$ dont les composantes sont données par :

$$A_{i,i} = \frac{2v}{h^2}, A_{i,i+1} = \frac{-v}{h^2}, A_{i,i-1} = \frac{-v}{h^2}.$$

Les composantes du second membre sont données par :

$$\begin{aligned} b_{h,i} &= \rho_{e,i} \text{ pour } i = 3, \dots, m-2, \\ b_{h,2} &= \rho_{e,2} + \frac{v}{h^2} \Phi_1, b_{h,m-1} = \rho_{e,m-1} + \frac{v}{h^2} \Phi_m. \end{aligned}$$

Le système est résolu en utilisant l'algorithme de réduction de Gauss (factorisation LU de A_h).

Si on suppose qu'il y a toujours électroneutralité au cours du temps on doit résoudre l'équation (2.5) les conditions aux bords étant les mêmes que pour (2.1).

$$\sum_{k=1}^p \frac{\partial}{\partial x} (z_k^2 v_k F C_k \frac{\partial}{\partial x} \Phi) = - \sum_k z_k D_k \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_k. \quad (2.5)$$

Posons $\alpha(x) = \sum_{k=1}^p z_k^2 v_k F C_k$ et $\beta(x) = \sum_k z_k D_k \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_k$. La discrétisation en chaque nœud du maillage est, en faisant une interpolation de type point milieu pour α :

$$\begin{cases} \frac{\alpha_{i+1} + \alpha_i}{2h} \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_i}{h} - \frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2h} \frac{\Phi_i - \Phi_{i-1}}{h} = \beta_i, \quad i = 2, \dots, m-1, \\ \Phi_1 = v_g, \Phi_m = v_d. \end{cases} \quad (2.6)$$

On obtient un système matriciel semblable à (2.4) avec :

$$A_{i,i} = \frac{\alpha_{i+1} + 2\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2h^2}, A_{i,i+1} = -\frac{\alpha_{i+1} + \alpha_i}{2h^2}, A_{i,i-1} = -\frac{\alpha_{i-1} + \alpha_i}{2h^2},$$

$$\text{et } b_{h,i} = \beta_i \text{ pour } i = 3, \dots, m-2, \quad b_{h,2} = \beta_2 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2h^2} \Phi_1,$$

$$b_{h,m-1} = \beta_{m-1} + \frac{\alpha_{m-1} + \alpha_m}{2h^2} \Phi_m.$$

La méthode de résolution de ce système matriciel est identique à celle décrite pour l'équation de Poisson.

● II.2 Vitesse

On utilise le modèle réduit pour la vitesse 1D, l'équation (1.5) est donc discrétisée par un schéma différences finies centrées d'ordre un :

$$\begin{cases} U_i = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu} \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_{i-1}}{2h} \quad i = 2, \dots, m-1, \\ U_1 = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu} \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{h}; \\ U_m = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu} \frac{\Phi_m - \Phi_{m-1}}{h}. \end{cases} \quad (2.7)$$

● II.3 Concentrations

L'équation unidimensionnelle régissant les concentrations est :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} C_k = -\frac{\partial}{\partial x} \left(V_k C_k + D_k \frac{\partial}{\partial x} C_k \right) \quad x \in]x_{\min}, x_{\max}[, \\ C_k = \text{donné } t = 0. \end{cases} \quad (2.8)$$

avec $V_k = z_k v_k F C_k \frac{\partial}{\partial x} \Phi - U$.

On intègre (2.8) par parties en espace sur le domaine discrétisé $\Omega_h = \bigcup_i K_i$ vu comme réunion des cellules $K_i = [x_{i-1/2}; x_{i+1/2}]$, $i = 1, \dots, m-1$, on obtient :

$$\sum_i \int_{K_i} \frac{\partial}{\partial t} C_k = - \sum_i \int_{\partial K_i} \left(V_k C_k + D_k \frac{\partial}{\partial x} C_k \right) \cdot \vec{n}.$$

On a alors les équations algébriques suivantes pour chaque nœud du maillage initial, $i = 1, \dots, m - 1$:

$$\left| K_i \left(\frac{\partial}{\partial t} C_k \right)_i = h \left(\frac{\partial}{\partial t} C_k \right)_i = - \left((V_k C_k)_{i+1/2} - (V_k C_k)_{i-1/2} \right) - D_k \left((C_{k,x})_{i+1/2} - (C_{k,x})_{i-1/2} \right), \right.$$

que l'on réécrit :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} C_k \right)_i = - \left(\Psi(C_k) \right)_i, \quad (2.9)$$

$\Psi(C_k)$ représentant le flux numérique dans lequel a été inclus le terme de diffusion.

Le programme est construit de telle sorte que seul les termes $(C_{k,x})_{i+1/2}$ et $(V_k C_k)_{i+1/2}$ sont à discrétiser. On a alors pour le terme de diffusion :

$$(C_{k,x})_{i+1/2} = \frac{C_{k,i+1} - C_{k,i}}{h}.$$

La discrétisation spatiale du terme $(V_k C_k)_{i+1/2}$ est basée sur une méthode des volumes finis décentrés d'ordre 2. On introduit donc un décentrage et une interpolation adéquats suivant le signe de la vitesse V_k :

$$\begin{aligned} (V_k C_k)_{i+1/2} &= \max(0, V_{k,i+1/2}) C_{k,i+1/2^-} \\ &+ \min(0, V_{k,i+1/2}) C_{k,i+1/2^+}, \end{aligned}$$

avec $V_{k,i+1/2} = \frac{V_{k,i+1} + V_{k,i}}{2}$. Les valeurs $C_{k,i+1/2^\pm}$ sont construites à partir de développement de Taylor au premier et au deuxième ordre de $C_k(x)$:

$$\begin{cases} C_{k,i+1/2^-} = C_{k,i} + \frac{1}{2} \Delta C_{k,i+1/2^-}, \\ C_{k,i+1/2^+} = C_{k,i+1} - \frac{1}{2} \Delta C_{k,i+1/2^+}, \end{cases}$$

où les $\Delta C_{k,i+1/2^\pm}$ représentent des approximations de la dérivée $\frac{\partial}{\partial x} C_k$.

$$\begin{cases} \Delta C_{k,i+1/2^-} = \frac{1}{2} (C_{k,i+1} - C_{k,i}) + \frac{1}{2} (C_{k,i} - C_{k,i-1}) + \frac{1}{4} (C_{k,i+1} - 2C_{k,i} + C_{k,i-1}), \\ \Delta C_{k,i+1/2^+} = \frac{1}{2} (C_{k,i+1} - C_{k,i}) + \frac{1}{2} (C_{k,i+2} - C_{k,i+1}) + \frac{1}{4} (C_{k,i+2} - 2C_{k,i+1} + C_{k,i}). \end{cases}$$

Ce schéma permet de faire disparaître le terme de dissipation à l'ordre 2.

III ■ DISCRÉTISATION TEMPORELLE

Il faut maintenant construire un algorithme permettant de contourner la difficulté du couplage des équations assurant la stabilité des solutions.

● III.1 Algorithme

L'algorithme utilisé pour résoudre notre système d'équations découple le modèle :

1. Initialisation,
2. Calcul de Φ^{n+1} en utilisant les valeurs C_k^n ,
3. Calcul de U^{n+1} en utilisant les valeurs Φ^{n+1} ,
4. Calcul de C_k^n en utilisant les valeurs Φ^{n+1} et U^{n+1} ,
5. Retour en 2. (3.1)

● III.2 Boucle de point fixe

Notre problème est instationnaire, on utilise donc une boucle de point fixe pour augmenter l'ordre de précision en temps. On transforme la formulation temporelle explicite des équations d'advection diffusion des espèces k en une formulation implicite d'après l'algorithme ci-dessous. La discrétisation temporelle explicite de (2.9) étant :

$$\left(\frac{C_k^{n+1} - C_k^n}{\Delta t} \right)_i = - \left(\Psi(C_k^n) \right)_i,$$

on voudrait un schéma numérique de la forme :

$$\left(\frac{C_k^{n+1} - C_k^n}{\Delta t} \right)_i = - \left(\Psi(C_k^{n+1}) \right)_i,$$

Il convient alors de transformer (2.9) de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} C_k + \frac{\partial C_k}{\partial \tau} \right)_i = - \left(\Psi(C_k) \right)_i,$$

D'où l'algorithme de point fixe :

$$\begin{cases} C_k^{(0)} = C_k^{(n)}, \\ \frac{C_k^{(l+1)} - C_k^{(l)}}{\Delta \tau} + \frac{C_k^{(l+1)} - C_k^{(0)}}{\Delta t_p} = \\ - \Psi(C_k^{(l)}) \text{ jusqu'à ce que } \frac{|C_k^{(l+1)} - C_k^{(l)}|}{|C_k^{(1)} - C_k^{(0)}|} \leq \epsilon, \\ C_k^{n+1} = C_k^{(l+1)}. \end{cases} \quad (3.2)$$

avec $\epsilon = 1.e^{-6}$ et $\Delta t_p = \frac{\Delta t_{\text{imposé}}}{50}$ est le pas de temps physique.

$\Delta \tau$ est pas de temps numérique et $\Delta \tau_k$ le pas de temps assurant la stabilité des solutions de chacune des équations d'advection diffusion :

$$\begin{aligned} \Delta \tau &= \min \left(\min_k \Delta \tau_k, \Delta t_p \right) \times cfl, \\ \Delta \tau_k &= \frac{h^2}{2D_k + \max_{i-1 \leq j \leq i+1} \tilde{U}_{k,j}}. \end{aligned}$$

IV ■ RÉSULTATS NUMÉRIQUES ET EXPÉRIMENTAUX

Les résultats numériques présentés sont obtenus grâce à un code programmé en fortran selon l'algorithme présenté précédemment. On considère un maillage uniforme de 400 nœuds, pour un domaine rectiligne de 1 mm. Il y a trois espèces ioniques présentes :

- des cations A^+ ($C_{A0} = 1e^{-3}$, $z_A = 1$, $v_A = 5,38e^{-13}$, $D_A = 5e^{-10}$),
- des anions B^- ($C_{B0} = 1e^{-3}$, $z_B = -1$, $v_B = 3,1742e^{-12}$, $D_B = 3,5e^{-10}$),
- l'espèce C^- ($C_{C0} = 1e^{-6}$, $z_C = -2$, $v_C = 3,12039e^{-13}$, $D_C = 2,5e^{-10}$), dont on veut augmenter la concentration.

Ce modèle peut-être étendu à quinze espèces. On a de plus $\gamma = \frac{E_{right}}{E_{left}} = 4$ exprime les différences de conductivité des deux régions considérées. On a appliqué une différence de

potentiel de 50 V/cm. L'expérience dure 0,6 s et les résultats sont capturés toutes les 0,033 s (temps physique effectif).

Le potentiel obtenu, lorsque l'on suppose qu'il y a électroneutralité, est similaire à celui obtenu par résolution de l'équation de Poisson (fig. 2a). L'hypothèse d'électroneutralité est valide numériquement même si elle n'a pas d'existence physique. Ceci implique que les courbes des vitesses (fig. 2b) et des concentrations des espèces A (fig. 4a), B (fig. 4b), C (fig. 3a) obtenus par les deux méthodes se superposent en de nombreux points. Les résultats numériques pour les concentrations de l'espèce C (fig. 3a) sont concordants avec les résultats expérimentaux (fig. 4b) fournie par l'Université de Stanford). Cependant ils ont un certain nombre de différences, on observe bien le stacking mais les concentrations trouvées expérimentalement se dirigent vers la droite alors que celles trouvées numériquement restent dans la même zone. Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer cette différence : les données expérimentales ne

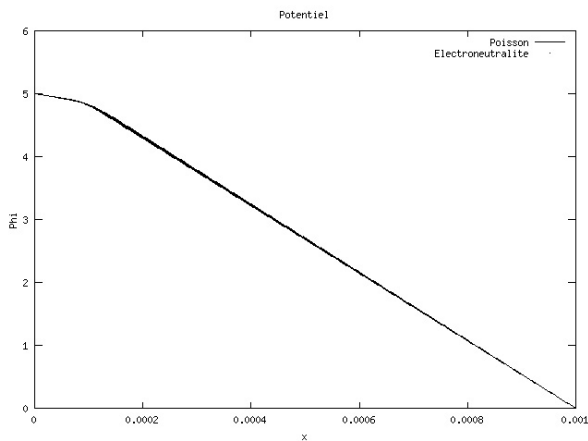


Figure 2a : Potentiels solutions de l'équation de Poisson (traits pleins) ou de l'équation issue de l'électroneutralité (pointillés) au cours du temps.

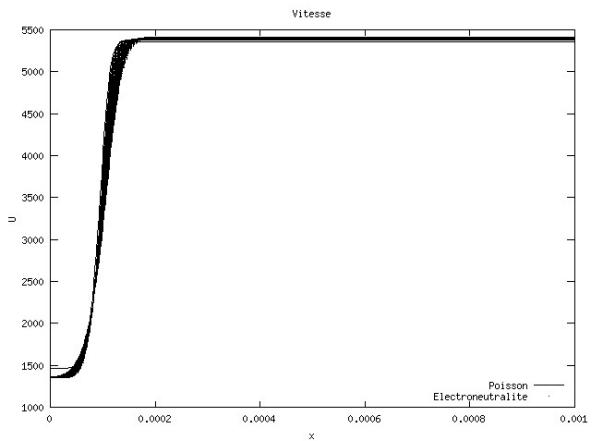


Figure 2b : Vitesses obtenues avec les deux potentiels au cours du temps.

Figure 2

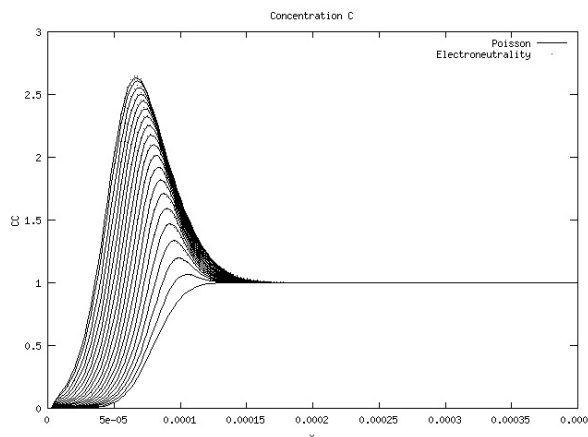


Figure 3a : Concentrations de l'espèce C obtenues au cours du temps, en utilisant le potentiel issu de l'équation de Poisson (traits pleins) ou le potentiel issu de l'hypothèse d'électroneutralité (pointillés).

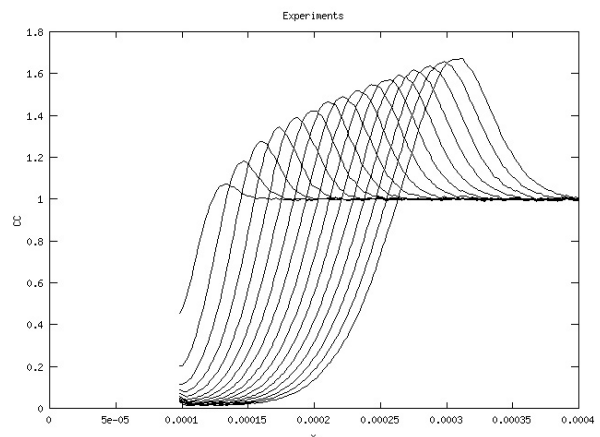


Figure 3b : Résultats expérimentaux pour la concentration de l'espèce C au cours du temps.

Figure 3

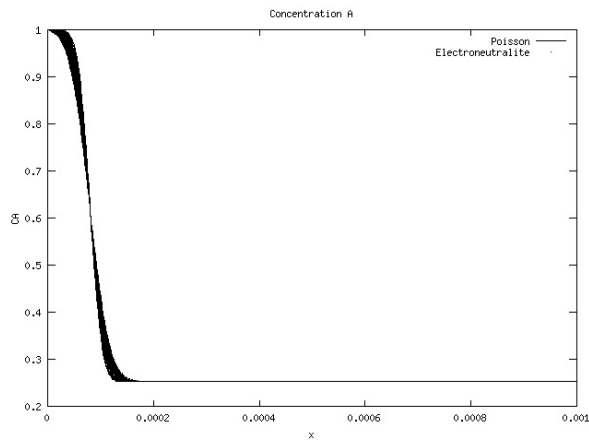


Figure 4a : Concentrations de l'espèce A obtenues au cours du temps, en utilisant le potentiel issu de l'équation de Poisson (traits pleins) ou le potentiel issu de l'hypothèse d'électroneutralité (pointillés).

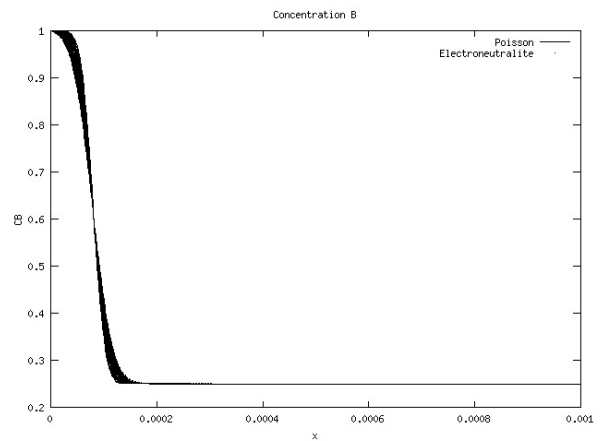


Figure 4b : Concentrations de l'espèce B obtenues au cours du temps, en utilisant le potentiel issu de l'équation de Poisson (traits pleins) ou le potentiel issu de l'hypothèse d'électroneutralité (pointillés).

Figure 4

sont pas complètement validées, de nombreuses hypothèses ont été considérées pour simplifier le modèle, il manque peut-être une composante à la vitesse, le zêta potentiel est constant dans tout le code. Le modèle développé reste cependant satisfaisant, il servira de base pour le développement d'une plate-forme 2D.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PROBSTEIN Ronald F. (1994). — Physicochemical Hydrodynamics, An Introduction, Second edition. New York : Wiley.