

# Un capteur pour la mesure directe d'infimes débits liquides

**P. SHARMA<sup>a</sup>, F. FOURNEL<sup>b</sup>, J.F. MOTTE<sup>c</sup>, E. CHARLAIX<sup>a</sup>,  
C. PICARD<sup>a</sup>**

a. Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France, cyril.picard@univ-grenoble-alpes.fr

b. CEA, LETI, MINATEC, 38054 Grenoble, France

c. Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

## Résumé

Le débit, en nanofluidique, est une quantité centrale et notoirement difficile à mesurer expérimentalement à l'échelle d'un nanopore, nanotube ou nanocanal unique. Après avoir décrit une approche simple et versatile pour mesurer de tels débits nous présentons une mesure effectuée sur un nanopore modèle et discutons les valeurs obtenues qui suggèrent la présence d'un glissement à la paroi. L'origine de ce glissement est discutée.

## Abstract

*Flow rate is a quantity that is both central in nanofluidics and notoriously difficult to be measured experimentally at the scale of an individual nanopore, nanotube or nanochannel. We introduce a simple yet general approach to be able to measure such flow rates. A sensor built from this approach is used to characterize the flow rate through a model nanopore. The obtained value suggests the presence of slippage at the wall. The origin of such a slippage is discussed.*

**Mots clefs : nanofluidique, débit, capteur, nanopore, glissement**

## 1 Introduction

Les écoulements et les phénomènes de transport en milieu confiné présentent des propriétés spécifiques engendrées par des effets de surface prépondérants par rapport aux effets de volume. L'essor, de ce qu'on appelle aujourd'hui la nanofluidique, repose notamment sur le développement d'instruments pour caractériser les quantités physiques couplées aux phénomènes de transport au voisinage d'interfaces ou au sein de confinements nanométriques. Les écoulements présentent un caractère central dans ce domaine, néanmoins la mesure de débit, pour ne pas parler de vitesse, reste notoirement difficile aux échelles considérées. Alors que la caractérisation du courant électrique induit par le transport d'ions au travers d'un nanopore unique est devenue une mesure de routine il s'avère que pour le débit, les performances du meilleur appareil commercial disponible à ce jour sont insuffisantes de plus de trois ordres de grandeur par rapport au débit typique attendu de l'ordre de quelque 10 pL/min. Plusieurs approches, indirectes,

existent pour la mesure de débits au sein d'un nanocanal ou d'un nanotube, mais elles ne sont utilisables que dans des configurations spécifiques. Or de nombreuses interrogations subsistent concernant les phénomènes de transport couplés au travers de confinements nanométriques notamment en régime non-linéaire. Pour autant ce sont précisément ces phénomènes, contrôlés à l'échelle nanométrique, mais non optimisés, qui interviennent pour le dessalage d'eau de mer au moyen de membranes nanoporeuses sélectives [1] ou inversement la production d'électricité par mélange de solutions de salinités différentes [2].

## 2 Différentes stratégies de mesure de débit infimes

### 2.1 Quelques approches spécifiques

Pour mieux appréhender les écoulements en confinement nanométrique, propices à un couplage électro-diffusio-osmotique, plusieurs stratégies de mesures de débit, dans des configurations spécifiques, ont été proposées ces dernières années. On peut retenir l'approche spectroscopique (spec.) fondée sur le temps de vol de fluctuation de conductivité restreinte au cas d'un électrolyte [3]. L'utilisation d'un traceur moléculaire passif par exemple fluorescent (fluo)[4] restreinte au cas de canaux transparents. Enfin la mise à profit d'un jet de type Landau Squire (L. S. jet) engendré spécifiquement par l'écoulement sortant d'un nanotube [5]. On peut enfin considérer les approches par accumulation de liquide, par pesée [6] ou par mesure d'un déplacement de ménisque (meniscus) [7] dans un capillaire millimétrique qui requiert des temps d'intégration de plusieurs heures voir jours.

### 2.2 Mesure directe et versatile par variation de volume

L'approche historique par accumulation d'une quantité de liquide est directe et générique. La difficulté, pour pouvoir réaliser la mesure sur une durée de seulement quelques minutes, est de parvenir à détecter une quantité infime de liquide. Pour ce faire, nous avons proposé de collecter le liquide via la déflexion d'une membrane de silicium comme représenté schématiquement sur la figure 1A. Un ensemble d'électrovannes est employé pour relaxer la membrane à l'issue d'une série de mesures ou pour pouvoir purger le système et changer la composition du liquide [8].

La membrane, ancrée à l'extrémité d'une cavité collectrice de liquide, est dimensionnée de sorte à ce que sa déflexion reste négligeable devant son épaisseur. La déformation est alors proportionnelle à la différence de pression de part et d'autre de la membrane. Le volume associé à une déflexion  $w$  de la membrane par rapport à son état plan, est également proportionnel à la différence de pression  $p$  de part et d'autre de la membrane [9]. Le coefficient de proportionnalité entre volume et pression correspond à une capacité hydraulique  $C_h \propto a^6/(e^3 E^*)$  avec  $E^* = E/(1 - \nu^2)$ , où  $E$  est le module d'Young,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $a$  la largeur de la membrane et  $e$  son épaisseur. Le rapport  $e/a$  est tracé sur la figure 1B en fonction de  $a$  pour différentes valeurs de capacité  $C_h$  pour une membrane de silicium telle que  $E^* = 160$  GPa. La valeur de la pression maximale  $p_m \propto (e/a)^4$  supportée par la membrane, au-delà du régime linéaire de déformation, est indiquée sur l'axe de droite. Pour une capacité hydraulique  $C_h = 3$  pL.Pa<sup>-1</sup> et une surpression  $p_m = 0,1$  bar, le rapport d'aspect est  $e/a = 5,5.10^{-3}$  et la largeur  $a = 2,5$  mm, soit  $e = 13$  μm. Pour cette valeur de capacité, une variation de pression de 1 Pa, pression minimale détectable compte-tenu de la valeur de  $p_m$ , correspond à une variation de volume de 3 pL ce qui permet de mesurer des débits de l'ordre du pL/min pour un temps d'intégration de quelques minutes. Les dimensions de la membrane sont quant à elle compatible avec l'utilisation d'éléments commerciaux que sont les petits capteurs de pression. La déflexion de la membrane est mesurée à l'aide de jauges

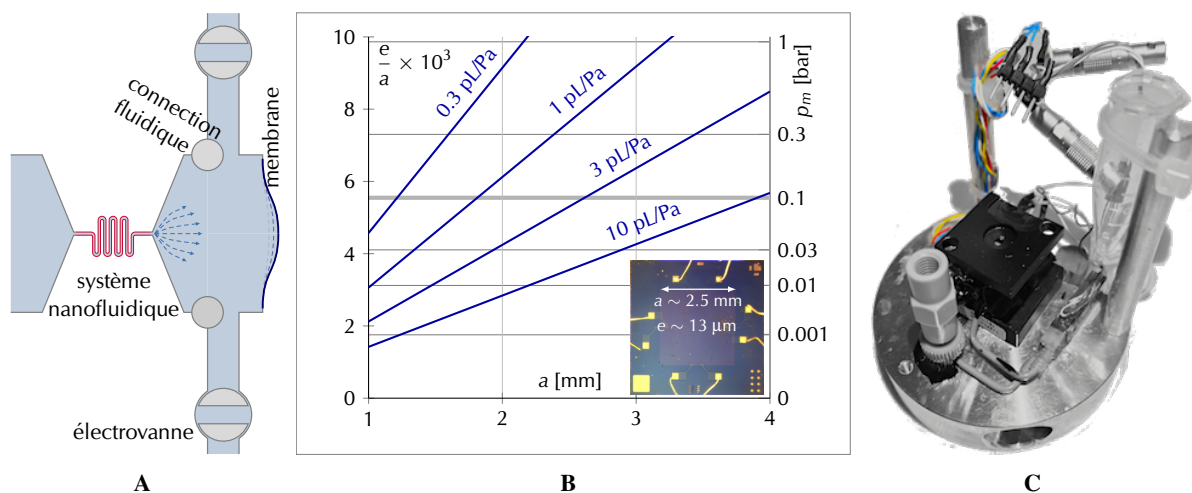


FIGURE 1 – A) Schéma de principe du capteur de pico-débit par accumulation de liquide. B) Courbes de dimensionnement d'une membrane carré d'épaisseur  $e$  et de largeur  $a$  pour différentes valeurs de capacité hydraulique et de pression maximale  $p_m$ . C) Photo du capteur de débit réalisé à partir d'un capteur de pression. La surface supérieure est utilisée pour la connection vers un circuit micro-nanofluidique.

de déformation, approche compacte, précise et éprouvée qui permet de caractériser avec une bonne sensibilité 3 décades de déflexion, en régime linéaire, en utilisant un montage électrique de type pont de Wheatstone. Ce montage délivre une différence de tension électrique proportionnelle à la déflexion de la membrane. Nous avons ainsi transformé un capteur piézorésistif (PX170, Omega), dont la membrane sensible est visible sur l'inset de la figure 1B, en lui adjoignant deux micro-électrovannes (Takasago) pour concevoir un prototype de débitmètre de haute sensibilité (voir photo 1C) [8]. En l'absence de bulle, la présence d'un volume mort au sein de ce dispositif fluidique macroscopique n'est pas rédhibitoire pour la mesure d'un débit de liquide incompressible. Nous prenons soin en revanche de travailler au sein d'une enceinte stabilisée thermiquement pour éviter tout effet de dilation parasite.

## 2.3 Validation de l'approche

Le capteur de débit ainsi réalisé a été qualifié en utilisant des écoulements induit par gradient de pression au travers de capillaires micrométriques. Nous avons ainsi caractérisé un débit d'huile silicone V20 (viscosité  $\eta = 20$  Pa.s à 23°C) au travers d'un capillaire de silice de 27 mm de long et  $10 \pm 2$  μm de diamètre d'après le fournisseur (Polymicro). La conductance hydraulique variant comme le diamètre à la puissance 4, d'après la loi de Poiseuille, ce capillaire a d'abord été calibré en utilisant la méthode indépendante du déplacement de ménisque. La valeur trouvée de  $1,95 \cdot 10^3$  pL/min/bar correspond à un diamètre effectif de 9,14 μm en accord avec le diamètre fournisseur. Cette mesure de référence correspond au cercle vide de la figure 2A. Des débits plus faibles au travers de ce même capillaire ont ensuite été caractérisés en employant le capteur à membrane (cercles plein sur la figure 2A). Trois décades de débit ont ainsi été balayées en excellent accord avec la première mesure indépendante. On observe un comportement parfaitement linéaire entre débit et pression (soit une pente de 1 en échelle loglog) comme prédit par la loi de Poiseuille à bas nombre de Reynolds. Chaque débit est obtenu comme la pente de la variation de volume mesurée en fonction du temps. Cette pente peut-être proprement déterminée avec un temps d'intégration de quelques minutes même pour le débit le plus faible considéré de  $1,7$  pL.min<sup>-1</sup>, comme illustré sur la figure 2B. Pour l'ensemble des débits, la variation de pression induite par la déflexion de la membrane au cours de la collecte de liquide est négligeable par rapport

à la différence de pression à l'origine de l'écoulement. A titre de comparaison nous présentons sur la figure 2C la gamme de débit mesurable avec notre capteur en comparaison des approches spécifiques introduites au paragraphe 2.1. Nous gagnons un facteur 1000 sur le temps d'intégration en comparaison de l'approche par pesée non représentée.

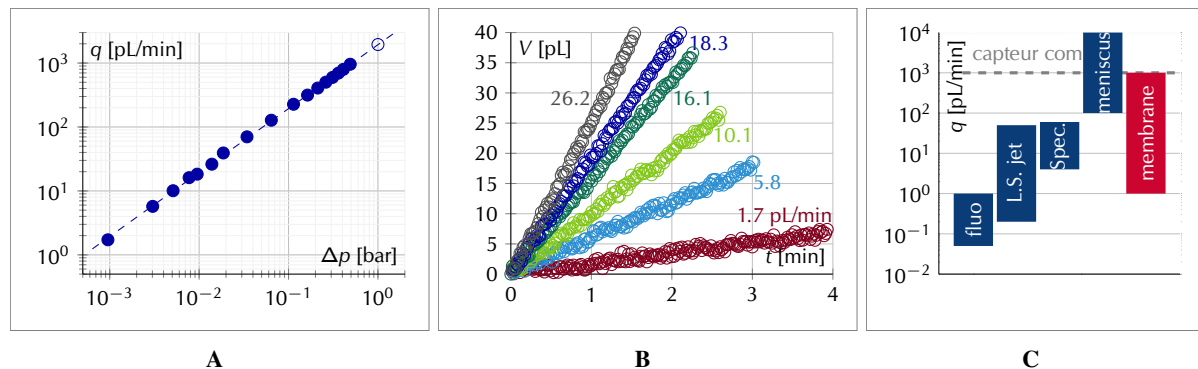


FIGURE 2 – A) Débit  $q$  d'un écoulement d'huile silicone au travers d'un capillaire de silice de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre et  $27 \text{ mm}$  de long mesuré en fonction de la différence de pression  $\Delta p$  appliquée. Le symbole vide est une mesure indépendante effectuée par la méthode de déplacement de ménisque. B) Variation de volume en fonction du temps pour différents débits. C) Comparaison de la gamme de débits mesurable par différentes approches décrites au paragraphe 2.1 et le capteur à membrane déformable (cadre rouge).

### 3 Écoulement au travers d'un nanopore unique

#### 3.1 Préparation d'un nanopore modèle

L'utilisation du capteur a également été illustrée en caractérisant le débit au travers d'un nanopore unique. Le nanopore est préparé à partir d'un morceau de wafer de silicium de  $15 \text{ mm}$  de côté couvert sur chaque face d'une couche de silice de  $1,35 \mu\text{m}$  d'épaisseur (figure 3A). Une attaque chimique sélective de la silice est d'abord employée pour ouvrir une fenêtre d'accès au silicium sur l'une des faces. Une seconde attaque chimique est employée pour graver spécifiquement le silicium avec une orientation imposée par sa structure cristalline. Est ainsi formé un puits pyramidal qui permet de dégager une membrane de silice carré de  $200 \mu\text{m}$  de côté sur la seconde face du wafer. Le nanopore est percé au travers de cette membrane au moyen d'un faisceau d'ions focalisé (LEO 1530 SEM FIB cross beam). Il présente une forme légèrement conique avec un rayon  $r_1 = 102 \pm 10 \text{ nm}$  à une extrémité et un rayon  $r_2 = 315 \pm 10 \text{ nm}$  à l'autre extrémité tous deux mesurés par microscopie électronique (MEB) à partir d'une vue de chaque face de la membrane de silice. Une coupe d'un nanopore similaire à celui employé est visible sur la figure 3B. Le morceau de wafer équipé de son nanopore est pincé sur le capteur de débit au moyen de deux joints toriques comme représenté sur l'inset de la figure 3C.

#### 3.2 Mesure de débit et interprétation

Un écoulement d'une huile silicone V20 est engendré au travers du nanopore par une surpression sur la face amont du wafer. Le débit a été mesuré pour trois différences de pression comme illustré sur la figure 3C. Un comportement linéaire est obtenu, comme attendu, avec comme coefficient de proportionnalité entre débit et pression une conductance hydraulique  $G = 132 \text{ pL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . A titre de comparaison, un capillaire cylindrique de même longueur  $L = 1,35 \mu\text{m}$  et de même conductance hydraulique aurait, d'après la loi de Poiseuille, un rayon de  $195 \text{ nm}$  soit une valeur intermédiaire entre  $r_1$  et  $r_2$ . Pour aller

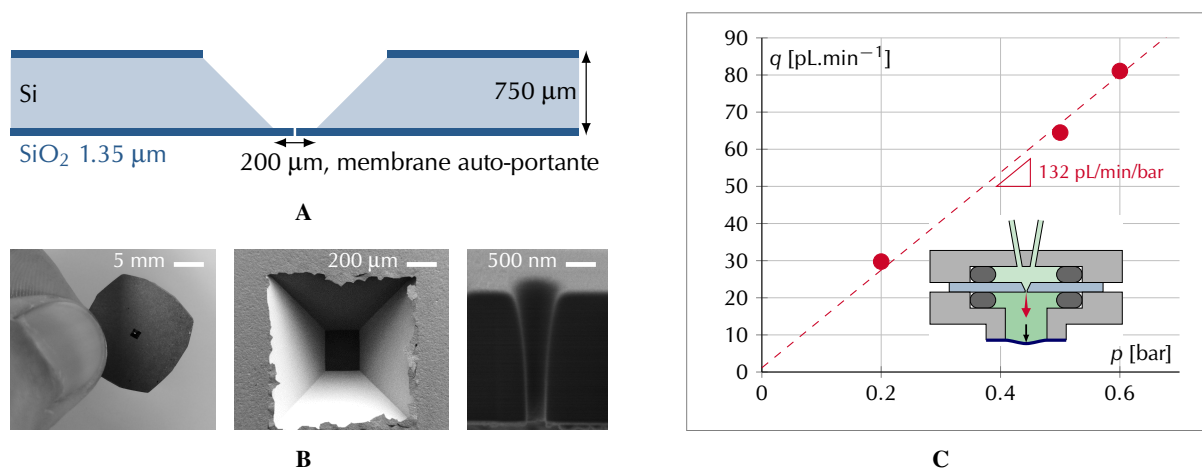


FIGURE 3 – A) Schéma en coupe d'un morceau de wafer percée en son centre d'un nanopore. B) Vues d'un échantillon réel. C) Débit d'huile silicone mesuré au travers d'un nanopore unique.

au delà de cet ordre de grandeur nous pouvons calculer la conductance attendue pour un pore conique de rayon  $r_p = r_1 + (r_2 - r_1)x/L$  avec  $0 < x < L$ . L'angle du cône étant faible, la composante radiale de vitesse est négligée. La composante longitudinale du gradient de pression est reliée au débit  $q$  par la loi de Poiseuille exprimée en utilisant le rayon local du pore  $r_p$  et en supposant l'absence de glissement à la paroi.

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{8\eta}{\pi r_p^4} q \quad (1)$$

La différence de pression entre les extrémités du pore est calculée par intégration de la composante longitudinale du gradient de pression en utilisant la conservation du débit. De plus, comme le rapport  $r/L$  n'est pas négligeable les effets d'extrémités sont pris en compte par la loi de Sampson [10] :

$$\frac{\Delta p_e}{Q} = \frac{3}{2}\eta \left( \frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right) \quad (2)$$

La conductance hydraulique  $G_{ng}$  totale est obtenue en ajoutant les pertes de charges engendrées au sein du nanopore et celles dues aux effets d'extrémités :

$$G_{ng} = \frac{r_1^3 r_2^3}{\eta} \left( \frac{8L}{3\pi} (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2) + \frac{3}{2} (r_1^3 + r_2^3) \right)^{-1} \quad (3)$$

La valeur de conductance calculée à partir de la relation 3 est  $G_{ng} = 79 \text{ pL.min}^{-1}.\text{bar}^{-1}$  avec une incertitude conséquente de l'ordre de 40% liée à l'incertitude sur la mesure des rayons. On remarque que la valeur de  $G_{ng}$  représente 60% de la valeur expérimentale. Il n'est donc pas possible de retrouver la valeur mesurée même en tenant compte de l'incertitude maximale sur la mesure de rayon. Afin de tenter de trouver une explication à cet écart, nous sommes revenu sur l'hypothèse de non-glissement dont la validité peut-être incertaine à cette échelle. Bien que l'huile silicone soit supposée parfaitement mouiller la silice ce qui devrait induire une absence de glissement, plusieurs études expérimentales fondées sur des moyens de mesure différents font mention d'un glissement effectif d'huile silicone sur de la silice et autres substrats hydrophiles, de même avec d'autres liquides mouillants non miscibles à l'eau [11, 12]. Un argument avancé pour expliquer ce glissement est la présence d'un film d'eau adsorbée sur le substrat jouant le rôle d'une couche lubrifiante comme illustré par le schéma de la figure 4A. Pour

une huile de viscosité  $\eta$  largement supérieure à celle de l'eau  $\eta_w$ , dont on prend en première approximation la valeur numérique de volume de  $10^{-3}$  Pa.s, une estimation de la longueur de glissement effective est  $b = e(\eta/\eta_w - 1)$  avec  $e$  l'épaisseur du film d'eau. Plusieurs mesures indépendantes confirment que cette épaisseur contrôlée par les forces de Van der Waals est principalement liée à l'hygrométrie de l'environnement [13, 14]. Comme indiqué sur la figure 4B, pour une hygrométrie du milieu ambiant de 50% une épaisseur de l'ordre de 1 nm est attendue tandis qu'à saturation cette épaisseur peut dépasser 2 nm. Il se trouve que notre dispositif de mesure est placé au centre d'une enceinte remplie d'eau utilisée comme inertie thermique afin d'éviter toute dérive de mesure de débit par dilatation du liquide. Dans ce cadre, il est plausible de considérer que cette valeur  $e = 2$  nm puisse être atteinte, ce qui conduit à une longueur de glissement  $b \sim 40$  nm qui est loin d'être négligeable par rapport au rayon de pore. Ce

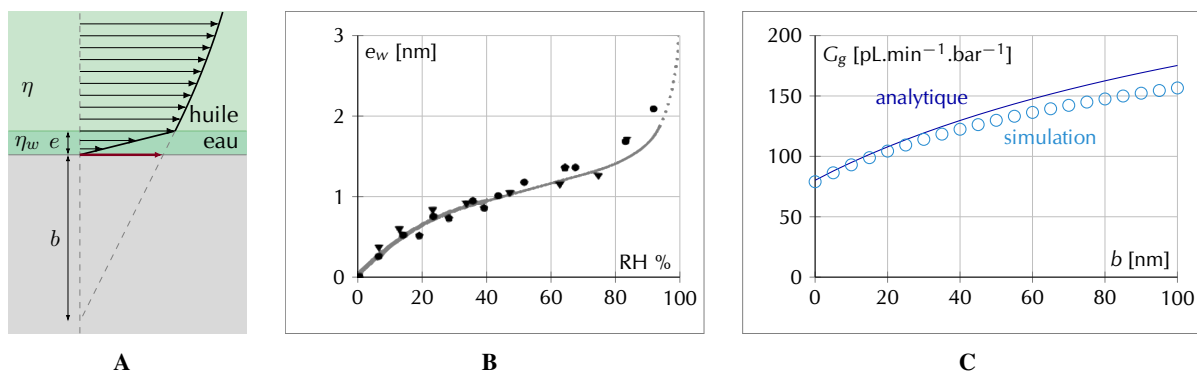


FIGURE 4 – A) Schéma de principe d'un glissement effectif induit par la présence d'un film d'eau adsorbé. B) Epaisseur d'eau  $e_w$  adsorbée sur une surface de silice en fonction de l'hygrométrie relative RH, d'après Verdaguer et col. [14]. C) Conductance hydraulique d'un pore conique (voir figure 5) déterminée analytiquement et par simulation en fonction de la longueur de glissement.

constat nous amène à abandonner la condition de non-glissement au profit d'une condition de Navier. Cette condition aux limites est fondée sur un coefficient de friction effectif  $\kappa = \eta/b$  tel que la contrainte visqueuse à la paroi est égale au produit de ce coefficient  $\kappa$  par la vitesse pariétale, non-nulle. L'écoulement résulte alors de la combinaison d'un écoulement de Poiseuille et d'un écoulement bouchon. La composante radiale du gradient de pression devient :

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{8\eta}{\pi r_p^4} \left(1 + \frac{4b}{r_p}\right)^{-1} Q \quad (4)$$

En reprenant la procédure d'intégration pour le calcul de la différence de pression à la traversée du nanopore, la conductance hydraulique en présence de glissement prend la forme suivante :

$$G_g = \left( \frac{8\eta L}{\pi(4b)^3} \left( \frac{1}{r_2 - r_1} \ln \left( \frac{r_2 r_1 + 4b}{r_1 r_2 + 4b} \right) - \frac{4b}{r_1 r_2} \left( 1 - 2b \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) \right) + \frac{3\eta}{2} \left( \frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right) \right)^{-1} \quad (5)$$

La conductivité hydraulique ainsi prédite est représentée en ligne pleine sur la figure 4C en fonction de la longueur de glissement. Afin de s'assurer de la pertinence de cette approche analytique qui reprend la contribution des effets d'extrémités selon la loi de Sampson, valable en l'absence de glissement, nous avons mené une simulation par éléments finis en utilisant le module python fenics. La géométrie du domaine de simulation est représentée sur la figure 5A en tenant compte de la géométrie axiale du problème (frontière rouge) et de la condition de Navier sur la surface de silice (frontière jaune).

Un profil de Poiseuille est imposé en entrée de domaine (frontière verte) et une pression de référence nulle est imposée en sortie de domaine (frontière grise). Le maillage triangulaire a été fortement raffiné à proximité du nanopore. L'écoulement ainsi obtenu est représenté sur la figure 5B pour un rapport  $b/r_1 = 0,5$ . En l'absence de glissement on retrouve bien la conductance estimée analytiquement, mais

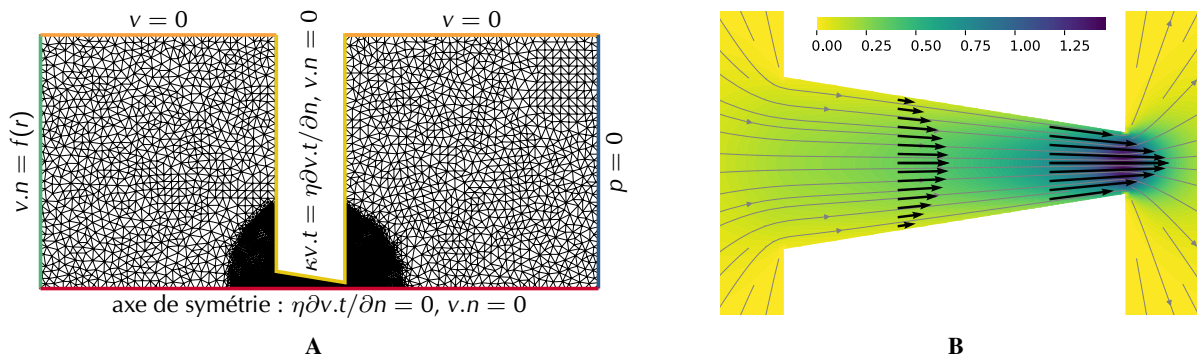


FIGURE 5 – A) Vue du domaine de simulation et des conditions aux limites, la longueur du pore est  $1,35 \mu\text{m}$ , son rayon compris entre  $r_1 = 102 \text{ nm}$  et  $r_2 = 315 \text{ nm}$ . B) Résultat de la simulation à proximité du nanopore, avec en gris les lignes de courant, le profil de vitesse au milieu du pore et à sa sortie. L'intensité de la vitesse est représentée par la carte de couleur, la valeur unitaire est la vitesse débitante à la sortie du nanopore.

les valeurs issues de la simulation s'écartent légèrement de celles calculées analytiquement lorsque la longueur de glissement augmente (symboles bleu clair de la figure 4C). On peut attribuer cet écart à l'inexactitude de la loi de Sampson en présence de glissement en particulier sur les surfaces d'entrée et de sortie perpendiculaires à l'axe du nanopore mais également à l'apparition d'une singularité sur la vitesse normale à la paroi, au niveau des angles vifs en entrée et sortie de nanopore. Pour une longueur de glissement de 40, l'écart relatif reste modeste, de l'ordre de 6%, et les deux approches donnent une valeur de conductance moyenne  $G_g = 125 \text{ pl.min}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , compatible avec celle mesurée expérimentalement compte-tenu de l'incertitude sur les rayons du nanopore.

## 4 Conclusion

Au moyen d'une mesure précise de variation de volume nous avons mis au point un débitmètre capable de caractériser des écoulements de liquide sur trois décades de débit jusqu'à un seuil de l'ordre du pL/min pour une durée d'intégration de quelques minutes. Ce capteur a été employé pour caractériser un écoulement d'huile silicone au travers d'un nanopore unique. Une conductance hydraulique élevée est obtenue alors que dans le cas de capillaire micrométrique la mesure est en parfait accord avec la valeur attendue. La présence d'un film d'eau, à l'origine d'un glissement effectif à la paroi, pourrait expliquer la conductance hydraulique importante mesurée, cependant cette explication repose sur l'hypothèse forte que la viscosité de ce film est voisine de celle de l'eau en volume, par ailleurs reste en suspens la question de la stabilité de cet éventuel film qui se trouve entraîné par l'écoulement. A ce stade une étude plus approfondie est nécessaire pour confirmer l'origine de cet éventuel glissement en particulier avec un contrôle précis de l'hygrométrie. Au delà de cette étude le capteur de débit versatile va permettre d'explorer les phénomènes de transport couplés non-linéaires telle que la rectification d'un écoulement électrosmotique attendue dès lors que le nanopore présente une dissymétrie de géométrie ou de charge de surface.

## Références

- [1] S. Porada, L. Borchardt, M. Oschatz, M. Bryjak, J. S. Atchison, K. J. Keesman, S. Kaskel, P. M. Biesheuvel, and V. Presser. Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization. *Energy Environ. Sci.*, 6(12) :3700, 2013.
- [2] Bruce E Logan and Menachem Elimelech. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature*, 488(7411) :313–9, aug 2012.
- [3] Klaus Mathwig, Dileep Mampallil, Shuo Kang, and Serge G. Lemay. Electrical cross-correlation spectroscopy : Measuring picoliter-per-minute flows in nanochannels. *Phys. Rev. Lett.*, 109(11) :1–5, 2012.
- [4] C. Lee, C. Cottin-Bizonne, A. L. Biance, P. Joseph, L. Bocquet, and C. Ybert. Osmotic flow through fully permeable nanochannels. *Phys. Rev. Lett.*, 112(24) :1–5, 2014.
- [5] Eleonora Secchi, Sophie Marbach, Antoine Niguès, Derek Stein, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 537(7619) :210–213, 2016.
- [6] B. Radha, A. Esfandiar, F. C. Wang, A. P. Rooney, K. Gopinadhan, A. Keerthi, A. Mishchenko, A. Janardanan, P. Blake, L. Fumagalli, M. Lozada-Hidalgo, S. Garaj, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, H. A. Wu, and A. K. Geim. Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision. *Nature*, 538(7624) :222–225, 2016.
- [7] N. V. Churaev, V. D. Sobolev, and A. N. Somov. Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 97(2) :574–581, 1984.
- [8] Preeti Sharma, Jean-françois Motte, Frank Fournel, Benjamin Cross, Elisabeth Charlaix, and Cyril Picard. A direct sensor to measure minute liquid flow rates. *Nano Lett.*, 18 :5726–5730, 2018.
- [9] S. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger. *Theory of Plates and Shells*. McGraw-Hill, 1987.
- [10] Kaare H Jensen, André X. C. N. Valente, and Howard A. Stone. Flow rate through microfilters : Influence of the pore size distribution , hydrodynamic interactions , wall slip , and inertia. *Phys. Fluids*, 26 :1–13, 2014.
- [11] J. T. Cheng and N. Giordano. Fluid flow through nanometer-scale channels. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 65(3) :1–5, 2002.
- [12] Christopher D. F. Honig and William A Ducker. Squeeze Film Lubrication in Silicone Oil : Experimental Test of the No-Slip Boundary Condition at Solid - Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 112(44) :17324–17330, 2008.
- [13] David B Asay and Seong H Kim. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B*, 109(35) :16760–16763, 2005.
- [14] Albert Verdager, Christoph Weis, Gerard Oncins, Guido Ketteler, Hendrik Bluhm, and Miquel Salmeron. Growth and Structure of Water on SiO<sub>2</sub> Films on Si Investigated by Kelvin Probe Microscopy and in Situ X-ray Spectroscopies. *Langmuir*, 23(17) :9699–9703, 2007.