



Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique

Simon Raffy

► **To cite this version:**

Simon Raffy. Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2014. Français. <NNT : 2014BORD0135>. <tel-01194825>

HAL Id: tel-01194825

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01194825>

Submitted on 7 Sep 2015

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

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

Thèse

Présentée à

L'université de Bordeaux

École doctorale des sciences chimiques

Par Simon Raffy

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique

Soutenance : 30 septembre 2014

Devant la commission d'examen formée de :

Rapporteurs	Sébastien MANNEVILLE Cédric BOISSIERE	Professeur, Laboratoire de Physique, ENS Lyon Chargé de Recherche CNRS, LCMCP
Examineurs	Philippe RICHETTI Valentin LEROY Thomas BRUNET	Directeur de Recherches CNRS, CRPP Chargé de Recherche CNRS, MSC Maître de Conférences, Bordeaux INP
Directeurs	Olivier MONDAIN-MONVAL Jacques LENG	Professeur, Université de Bordeaux Chargé de Recherches CNRS, LOF

Remerciements

Ce manuscrit est issu d'un travail de thèse entre trois laboratoires : le CRPP, le LOF et l'I2M. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de recherche.

Premièrement, Philippe Richetti (directeur du CRPP), Patrick Maestro et Paul Deschrijver (directeurs du LOF) pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires où j'ai pu faire mes expériences. Je remercie également mes directeurs de thèse Olivier Mondain-Monval et Jacques Leng pour m'avoir permis de faire cette thèse et initié à la démarche de chercheur. Ils ont su recadrer mon travail, le recontextualiser aux moments où je m'éparpillais et ont pris le temps de corriger les nombreuses fautes d'orthographe parsemées dans ce manuscrit. Je souhaite aussi remercier les membres du jury qui ont jugé mes travaux au bout de ces trois années de thèse : Sébastien Manneville, Cédric Boissière, Valentin Leroy, Philippe Richetti et Thomas Brunet. Je souhaiterais exprimer ma reconnaissance à la région Aquitaine et au CNRS pour avoir financé ces travaux.

J'adresse aussi de grands remerciements à toute mon équipe de recherche : metacoustik où je me suis très bien intégré et plus particulièrement à Thomas Brunet et Benoit Mascaro que j'ai assisté dans les mesures acoustiques sur mes échantillons. Ils ont su m'inculquer des notions d'acoustique en étant pédagogues avec le profane que je suis lors de nos expériences et sont restés disponibles pour répondre à mes incessantes questions.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à tous les gens qui m'ont aidé de manière plus ponctuelle : Isabelle Ly pour ces remarquables photos de MEB, Kevin Zimmy pour ces conseils avisés, Odile Babot pour ces mesures de BET, Philippe Barbotau et l'équipe de l'atelier du CRPP pour leurs fabrications hors pair ainsi que Corinne Amengual, capable de dénouer n'importe quel problème administratif.

De manière plus personnelle, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont fait mon quotidien de laboratoire. Plus particulièrement : Nadine Lafargue avec qui je peux parler de tout et de rien, de l'important à la première ânerie venue. Cédric Laval et Yohan Paiola avec qui j'ai pu discuter aussi bien de problèmes de recherche que de soucis personnels. Pour les bières partagées et les délires en tous genres. Je remercie l'ensemble de CRPP pour m'avoir permis d'être le barman du laboratoire pendant les fêtes de l'été et de l'hiver. J'espère que mes cocktails se perpétueront. Je souhaite également remercier Marie Dufrechou pour m'avoir nourri au CAES pendant une longue période en me donnant la fin (moitié) de son plateau de manière assez récurrente. Je remercie aussi toutes les personnes avec qui je discutais aux pauses thé ou pendant les repas : Hélène, Eloïse, Joe, Kevin, Christophe, Martin, Emanuel, Lise, Natalie, Quentin et bien d'autres.

Je voudrais aussi remercier ma famille pour m'avoir soutenu quoiqu'il arrive. C'est grâce à eux que je suis arrivé jusqu'à cette thèse.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	5
I. CONTEXTE ET ETAT DE L'ART	7
I.1 Historique des métamatériaux	7
I.2 Ondes acoustiques	11
I.2.1 Présentation des ondes acoustiques.....	11
I.2.2 Analogie entre l'électromagnétisme et l'acoustique.....	11
I.2.3 Principe de déphasage mécanique	12
I.3 Résonateurs acoustiques	13
I.3.1 Résonance de Minnaert	13
I.3.2 Résonance de Helmholtz.....	14
I.3.3 Résonance cœur/écorce	14
I.3.4 Résonance membranaire	15
I.3.5 Résonance de Mie.....	16
I.4 Procédé de mise en œuvre.....	18
I.4.1 Microfluidique	18
I.4.2 Émulsification en microfluidique.....	20
I.4.3 Degré de complexité des objets produits par microfluidique	22
a Contrôle de la forme	23
b Dispersions compartimentées.....	25
c Microstructuration des dispersions obtenues par microfluidique	26
II. SYNTHESE ET PROPRIETES ACOUSTIQUES D'EMULSIONS RESONANTES	29
II.1 Réalisation des matériaux résonants	29
II.1.1 Cahier des charges	29
a Contraste de vitesse de phase.....	29
b Tailles caractéristiques des inclusions	29
c Monodispersité des résonateurs en taille et en propriétés intrinsèques	30
d Matrice non absorbante.....	30

e	Matériaux désordonnés	30
II.1.2	Choix des matériaux et formulation	30
a	Phase dispersée: recherche d'un liquide « lent »	30
b	Matrice porteuse.....	31
i	Caractéristiques et formulation du gel de Carbopol	31
ii	Propriétés acoustiques du gel.....	34
II.1.3	Choix de la technique de mise en forme : Robotique	36
a	Description du montage et fabrication de gouttes calibrées.....	36
b	Contrôle de la fraction volumique en phase dispersée	40
II.2	Caractérisation Acoustique	41
II.2.1	Montage expérimental et principe des mesures.....	41
a	Montage.....	41
b	Extraction des propriétés acoustiques de l'émulsion	42
II.2.2	Résultats et discussions	43
a	Observation des phénomènes de résonance	43
b	Influence de la polydispersité	48
c	Émulsion bidisperse	50
II.3	Conclusion	52
III.	RESONATEURS A BASE DE SILICE POREUSE	53
III.1	Introduction	53
III.1.1	Matériaux poreux	53
III.1.2	Sol-gel en microfluidique	55
III.2	Formulation et caractérisation de monolithes	57
III.2.1	Introduction à la chimie sol-gel.....	57
III.2.2	Choix du système physico-chimique	58
III.2.3	Caractérisation des monolithes	59
a	Mesure macroscopique des temps de prise du gel	59
b	Mesures de la cinétique d'hydrolyse du TEOS par spectroscopie Raman	60
c	Caractérisation du temps caractéristique de croissance de la silice par spectroscopie UV-Visible	62
d	Analyse rhéologique de la prise en gel	65
III.3	Mise en œuvre du montage microfluidique.....	67
III.3.1	Montage microfluidique	67
III.3.2	Précision des pousse-seringues.....	68
III.3.3	Diagramme d'écoulement dans le système	71
a	Géométrie de l'injecteur : reproductibilité.....	71
b	Facteur de forme.....	72
c	Diagramme de stabilité de l'écoulement.....	73
III.3.4	Temps de stabilisation des concentrations à l'ouverture de la vanne	74
III.3.5	Cartographie de vitesse	75
III.3.6	Temps de mélange dans le montage microfluidique	78
III.3.7	Suivie d'hydrolyse en ligne par spectroscopie Raman.....	80
III.4	Post-traitement des billes de silice	83
III.4.1	Récupération des particules formées	83

Sommaire

III.4.2	Vieillessement des particules	83
III.4.3	Transfert et lavage	84
III.4.4	Traitement de surface des particules	84
III.4.5	Séchage	84
III.4.6	Oxydation de la surface externe au plasma	87
III.5	Caractérisation des objets finis	88
III.5.1	Mesure de taille	88
III.5.2	Propriétés mécaniques des particules	88
III.5.3	Mesures de masse volumique.....	90
III.5.4	Variabilité optique	92
III.5.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	93
III.5.6	Observation par microscopie électronique en transmission (MET) après microtomie	94
III.5.7	Mesures de porosité par adsorption d'azote et méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	95
III.6	Acoustique.....	98
III.6.1	Échantillons réalisés.....	98
III.6.2	Comparaison avec les émulsions d'huile fluorée	99
III.6.3	Fractions volumiques intermédiaires ($\phi \approx 5-8\%$).....	101
a	Montage acoustique	101
b	Mesures acoustiques	102
c	Comparaison aux prédictions théoriques.....	103
III.6.4	Fractions volumiques élevées ($\phi \approx 20\%$)	105
a	Montage acoustique	105
b	Mesures acoustiques	105
c	Reproductibilité.....	107
d	Comparaison avec les prédictions théoriques.....	107
III.7	Conclusion	110
	CONCLUSIONS GENERALES	113

Introduction générale

Les métamatériaux sont des matériaux dans lesquels les ondes ne se propagent pas de manière conventionnelle. Le préfixe "méta" signifie en grec ancien "au-delà". Les propriétés de tels matériaux vont donc au-delà de ce que la nature peut proposer et ne peuvent être atteintes que dans des matériaux artificiels. Cette propagation non conventionnelle a pour origine des valeurs elles-mêmes non conventionnelles des grandeurs physiques qui pilotent la propagation des ondes dans le milieu.

Une partie importante des recherches actuellement menées concernent les ondes électromagnétiques et les ondes acoustiques. Dans le premier cas, ce sont les constantes ϵ (permittivité diélectrique) et μ (perméabilité magnétique) qui contrôlent la propagation. Dans le second cas, ce sont la masse volumique ρ et la compressibilité χ qui jouent ce rôle. Le but étant de pouvoir piloter les ondes qui traversent de tels milieux, le défi relevé par les chercheurs du domaine est de fabriquer des matériaux structurés dans lesquels les valeurs prises par ces grandeurs peuvent être contrôlées. Les applications potentielles de ces matériaux sont très nombreuses, des écrans atténuateurs aux guides d'onde en passant par les lentilles à résolution sub-longueur d'onde et les capes de furtivité acoustiques ou optiques.

Ces travaux de thèse se concentrent sur la synthèse de métamatériaux acoustiques dans le domaine de l'ultrasonore. Ce type de matériaux peut avoir de nombreuses applications à relativement court terme. Il a été ainsi démontré récemment la possibilité de fabriquer des lentilles planes [1] permettant une focalisation optimale des ondes du fait de l'absence d'aberrations géométriques induites par la forme de la lentille. Il est également possible de fabriquer des dispositifs d'imagerie permettant de passer en dessous de la limite de diffraction et d'atteindre ainsi une résolution sub-longueur d'onde [2]. De telles réalisations pourront sans doute permettre d'améliorer l'imagerie médicale par échographie acoustique. Les récepteurs des sonars pourraient en être équipés, ce qui améliorerait grandement la résolution des images reconstituées par les échos. Des dispositifs de camouflage acoustique peuvent également être envisagés à l'aide de matériaux à gradient de propriété mécanique [3]. De tels matériaux pourraient par exemple permettre de rendre un sous-marin indétectable aux sonars.

Initialisées par les idées de Veselago en 1968 [4], les recherches sur les métamatériaux ont véritablement connu leur essor à la fin des années 1990 lorsque J. Pendry [5] introduit le concept de « résonateur ». Il apparaît alors que l'obtention de métamatériaux peut être réalisée par l'insertion d'un grand nombre d'inclusions de tailles très inférieures à la longueur d'onde λ incidente, typiquement $\lambda/10$, dans une matrice continue. Le rôle joué par ces éléments est de rentrer en résonance avec l'onde incidente et d'exalter, dans une gamme de fréquence donnée, les valeurs des constantes pilotant la propagation des ondes. Initialement pensé pour les ondes électromagnétiques, ce concept a été par la suite étendu aux ondes acoustiques.

La plupart des résonateurs pour métamatériaux acoustiques mis au point à l'heure actuelle sont faits avec des techniques de fabrication de type micro-mécaniques (notamment à

l'aide d'imprimantes 3D par exemple) et concernent des matériaux solides, la plupart du temps bidimensionnels et actifs dans le domaine des fréquences audibles (typiquement de la centaine de Hz jusqu'à quelques dizaines de kilohertz). Pour des fréquences plus élevées telles que la gamme des ultrasons, ces techniques ne peuvent plus fournir de matériaux car les tailles caractéristiques des structures deviennent trop petites pour être fabriquées par voie mécanique. Les ondes ultrasonores sont de fréquences trop élevées pour être perceptibles par l'oreille humaine. Les tailles caractéristiques des résonateurs pour de telles ondes sont typiquement comprises entre 1 μm et 1 mm. Ce sont exactement les échelles de tailles qui peuvent être atteintes par les techniques de fabrication issues de ce que l'on appelle la « matière molle ».

La « matière molle » est un sous-domaine de la matière condensée qui comprend les matériaux de structure intermédiaire entre celle des liquides simples et celles des solides cristallins. Parmi les systèmes concernés, on peut entre autre citer les matériaux colloïdaux (qui sont des systèmes structurés sur des échelles de longueur comprises entre 10 nm et 100 μm) au sein desquels on trouve, entre autres, les polymères en solution, les émulsions, les mousses, les gels ou encore les cristaux liquides. Les techniques de formulation et de fabrication de tels systèmes permettent ainsi de structurer la matière à l'échelle colloïdale. Ces techniques sont donc parfaitement adaptées à la fabrication d'objets de tailles submillimétriques destinés à être potentiellement dispersés dans une phase liquide et à remplir le rôle de résonateurs sub-longueur d'onde dans le domaine ultrasonore que nous visons ici.

Une des technologies les plus avancées pour obtenir des systèmes de ce genre est la microfluidique car elle permet un contrôle précis de la taille et de la structure d'objets à l'échelle micrométrique.

Le but de cette thèse est donc de synthétiser des métamatériaux acoustiques dans le domaine ultrasonore en utilisant des techniques de formulation et de mise en forme de matériaux par microfluidique.

Ce projet de thèse implique la mise en commun de nombreuses compétences issues de collaborations entre différents domaines scientifiques. Trois laboratoires ont été impliqués, le CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal) pour la partie formulation, le LOF (Laboratory Of the Future) pour la partie mise en forme par microfluidique et le département « Acoustique Physique » de l'IMM (Institut de Mécanique et d'Ingénierie) pour les mesures acoustiques et leur modélisation.

Cette thèse est segmentée en trois grandes parties : nous commençons par un bref état de l'art pour décrire où en est la recherche actuelle et notre position par rapport à tous ces travaux. Nous présentons ensuite une première partie sur des systèmes d'émulsions résonantes. Enfin, dans le troisième chapitre, nous décrivons la synthèse de nouveaux types de résonateurs acoustiques constitués par des billes de « xérogel » de silice dispersées en phase aqueuse. Chacun des deux chapitres de résultats expérimentaux comprend une section sur la formulation et la mise en forme des matériaux suivie d'une section sur leur caractérisation acoustique.

I. Contexte et état de l'art

I.1 Historique des métamatériaux

Cette histoire commence en 1968 avec Victor Veselago [4], physicien soviétique. Veselago examine le cas théorique où les constantes constitutives de la matière pour l'électromagnétisme (permittivité diélectrique (ϵ) et la perméabilité magnétique (μ)) peuvent prendre des valeurs non usuelles, négatives par exemple. Il décrit alors des milieux « conceptuels » où les ondes se propagent de manière différente à tout ce qui fut observé jusqu'alors. La conséquence première serait une vitesse de phase (v_ϕ) et un indice de réfraction (n) pouvant être négatifs comme le montrent les équations 1 et 2.

$$v_\phi = \pm \sqrt{\frac{1}{\epsilon \mu}} = \pm \frac{\omega}{k} \quad (1)$$

$$n = \pm \frac{c_0}{v_\phi} = \pm \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} = \pm \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (2)$$

Avec ω la pulsation (rad/s), k le nombre d'onde (norme du vecteur d'onde \vec{k}), c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide, l'indice "0" correspond au vide et "r" indique les grandeurs relatives. Les signes de ces équations peuvent être déterminés à l'aide de deux trièdres de vecteur. Les vecteurs champs magnétique (\vec{B}) et électrique (\vec{E}) sont perpendiculaires entre eux. Le vecteur d'onde \vec{k} détermine la direction et le sens de propagation de la phase de l'onde (figure I.1). Les équations de Maxwell permettent d'obtenir des équations vectorielles de la forme :

$$\vec{k} \times \vec{B} = -\omega \epsilon \vec{E} \quad (3)$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{B} \quad (4)$$

Le trièdre composé par ces produits vectoriels est dépendant du signe de la permittivité diélectrique (ϵ) et de la perméabilité magnétique (μ). Le vecteur de Poynting \vec{S} représente le flux d'énergie de l'onde, il donnera le sens de propagation du groupe de l'onde. Il peut être écrit de sous la forme :

$$\vec{S} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} \quad (5)$$

Son sens est donc invariant avec les grandeurs μ et ϵ .

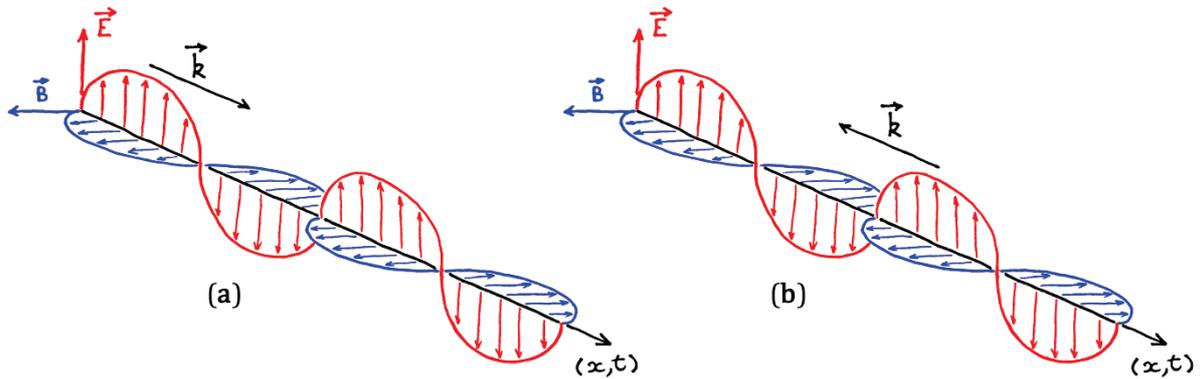


Figure 1.1 :

Représentation simplifiée d'une onde électromagnétique. En rouge est représenté le champ électrique. En bleu, le champ magnétique. (a) Propagation classique, milieu "right-handed". (b) Propagation dans un milieu à indice négatif ("left-handed"). Les normes des vecteurs d'ondes ne sont pas à l'échelle ($|\vec{k}|=2\pi/\lambda$).

Pour des valeurs de μ et ε positives, les vecteurs \vec{k} et \vec{S} iront dans le même sens. Les vecteurs de vitesse de phase et de vitesse de groupe auront aussi le même sens. L'indice de réfraction et la vitesse de phase seront positifs. Le milieu sera dit "right-handed" (figure 1.1.a), et c'est ce qu'il y a de plus commun dans la nature.

Dans le cas où μ et ε sont négatifs, les vecteurs \vec{k} et \vec{S} auront un sens opposé. La phase de l'onde ira donc dans le sens opposé au groupe. L'indice de réfraction et la vitesse de phase seront alors négatifs. Le milieu sera dit "left-handed" (trièdre \vec{k}, \vec{B} et \vec{E} chirale par rapport au trièdre "right-handed", figure 1.1.b). Cet effet aurait de considérables conséquences sur la propagation des ondes.

V. Veselago a ainsi déterminé que des milieux à indice de réfraction négatif pourraient permettre d'inverser l'effet Doppler : les longueurs d'onde se dilateraient alors que la source et le récepteur se rapprocheraient. Une des plus intéressantes de ses prédictions est la réfraction inversée par une onde en entrant dans un milieu si l'indice de réfraction est égal à -1. L'onde réfractée restera de même côté de la normale à l'interface en entrant dans le milieu "left-handed" (figure 1.2). Un tel comportement laisse imaginer des lentilles planes sans aberrations géométriques.

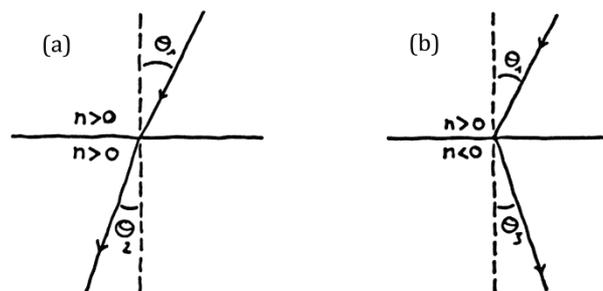


Figure 1.2 :

Diffraction des ondes suivant la loi de Snell-Descartes. (a) Passage d'un milieu à indice positif à un autre milieu d'indice positif. (b) Passage d'un milieu à indice positif à un milieu d'indice négatif.

I. Contexte et état de l'art

La problématique soulevée par Veselago est bien plus vaste que cela. Est-il possible de jouer sur le couple qu'est la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique pour piloter une onde ? L'indice de réfraction pourrait être soit positif soit négatif en prenant les valeurs souhaitées. Si une seule de ces grandeurs (μ et ε) est négative, l'onde aurait une propagation évanescence (décroissance exponentielle de l'énergie de l'onde sur son chemin de propagation). On pourrait parler de "design" de la propagation d'une onde.

Les matériaux conventionnels ne permettent pas une grande liberté de contrôle de ces valeurs ε et μ . Les métaux et les plasmas sont connus pour avoir des permittivités électriques négatives dans certaines gammes de fréquences. La fréquence plasma f_p d'un métal caractérise une transition de comportement électromagnétique (décrit par le modèle de Drude [6, 7], la f_p se situe dans la gamme des ultraviolets en général) : en dessous de la f_p , la partie réelle de la permittivité ε_r est négative et la partie imaginaire ε_i devient très grande, le métal est alors opaque pour ces fréquences ($\varepsilon_i \gg 1$). Au-dessus de cette fréquence le métal est transparent à l'onde : ε_r tend vers 1 et ε_i vers 0. La gamme la plus intéressante est pour des valeurs ε_r négative et ε_i pas trop élevée ($\varepsilon_i < 1$) proche de la transition de f_p . Malgré cela, aucun matériau naturel n'offre de perméabilité magnétique négative. C'est ainsi que, malgré des concepts théoriques de premier ordre, un tel domaine d'investigation scientifique est resté somnolent pendant plus de 30 ans.

Les recherches ont repris à partir de la fin des années 90. John Pendry et son équipe proposent alors des systèmes constitués de « résonateurs » pouvant interagir avec les ondes tout en étant de taille bien inférieure aux longueurs d'onde en question [5, 8]. Ils commencèrent par présenter des résultats de modélisation sur de petits cylindres métalliques arrangés de manière périodique permettant d'obtenir des permittivités électriques négatives pour de plus basses fréquences. Par exemple, avec de l'aluminium, de petits cylindres d'un micromètre de rayon espacés entre eux de quelques millimètres permettent d'obtenir un comportement de "métal dilué". La densité d'électrons est moins importante que dans un métal et permet de passer d'une fréquence plasma f_p de $4 \cdot 10^{15}$ Hz pour le métal à $8 \cdot 10^9$ Hz pour le matériau constitué de ces bâtonnets d'aluminium). Peu de temps après, ils montrèrent que des résonateurs en forme d'anneaux ouverts en métal (« split-ring resonator » : SRR) permettent en théorie d'obtenir une perméabilité magnétique négative. Les longueurs d'onde utilisées dans ces deux cas étant bien plus grandes que la taille des résonateurs, le milieu contenant ces objets serait perçu par l'onde comme homogène. Les valeurs de permittivité et de perméabilité ainsi obtenues seraient des valeurs effectives décrivant le milieu dans son ensemble (contribution de la matrice et des résonateurs).

Par la suite, le groupe de David Smith [9, 10] a produit le premier métamatériau avec une bande de vitesse de phase négative dans le domaine des micro-ondes. Pour faire cela, ils ont couplé les deux types de résonateurs proposés par Pendry *et al* en ajustant les tailles de chaque résonateur pour les faire fonctionner aux mêmes fréquences. Smith *et al* ont utilisé des méthodes d'impression de circuits imprimés du cuivre pour générer les différents résonateurs qui ont ensuite été arrangés en réseau périodique (figure I.3).

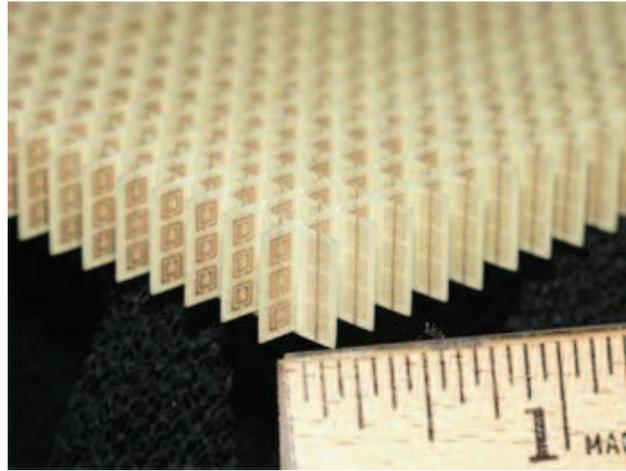


Figure I.3 :

Premier métamatériau à indice de réfraction négatif (entre 10 et 11 GHz). D'après les références [9] et [10].

De telles découvertes ont ouvert un champ d'investigation extrêmement vaste et il est désormais envisageable d'avoir un contrôle total sur la propagation des ondes électromagnétiques. De plus, nous allons maintenant voir que ces concepts sont également applicables aux ondes acoustiques.

I.2 Ondes acoustiques

Les travaux présentés dans ce travail sont focalisés sur les ondes acoustiques. Nous verrons qu'une analogie est possible avec les concepts de l'électromagnétique et que de nombreux types de résonateurs acoustiques ont été proposés.

I.2.1 Présentation des ondes acoustiques

I.2.2

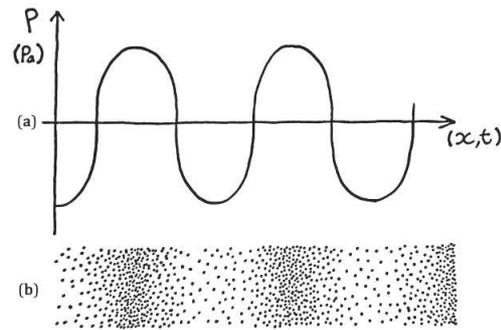


Figure 1.4 :

Représentation schématique d'une onde acoustique. (a) Champ de pression. (b) Oscillation de densité induite par le champ de pression.

Les ondes acoustiques sont des ondes de pression qui génèrent des modulations de densité dans un milieu (figure 1.4). La densité et la compressibilité du milieu sont les grandeurs physiques pilotant la propagation de ces ondes. De façon plus fondamentale, c'est la mécanique du milieu (hydrodynamique, mécanique des milieux continus, etc.) qui permet de faire le lien pression / déplacement. De façon simpliste, si le milieu est liquide, seules des ondes longitudinales se propagent, si le milieu est solide, des ondes transverses (de cisaillement) se propagent également.

I.2.3 Analogie entre l'électromagnétisme et l'acoustique

Une analogie entre électromagnétisme et acoustique peut être mise en évidence en comparant les paramètres matériels qui contrôlent le transport des ondes. Dans le cas fluide, le plus simple, la vitesse de phase d'une onde acoustique (v_{Ac}) peut être écrite selon une forme similaire à celle d'une onde électromagnétique et il est possible d'introduire un indice acoustique (n_{Ac}) :

$$v_{Ac} = \sqrt{\frac{1}{\rho \chi}} \quad (6)$$

$$n_{Ac} = \frac{v_{Ac0}}{v_{Ac1}} = \sqrt{\frac{\rho_1 \chi_1}{\rho_0 \chi_0}} = \sqrt{\rho_r \chi_r} \quad (7)$$

Dans ces équations, ρ est la masse volumique (en kg/m^3), χ est la compressibilité adiabatique (Pa^{-1}), les indices 0 et 1 correspondent respectivement au milieu extérieur et au milieu interne ;

l'indice "r" désigne une grandeur relative. Les grandeurs physiques qui nous intéressent sont donc la masse volumique et la compressibilité d'un matériau. De façon générale, un métamatériau est un milieu composite dans lequel la masse volumique et la compressibilité « effectives » (c'est-à-dire de l'ensemble matrice + inclusions résonantes) prennent des valeurs non conventionnelles (éventuellement négatives).

Pour obtenir de tels effets, il faut, comme pour l'électromagnétisme, réaliser des résonateurs pouvant entrer en interaction avec un champ de pression. Au voisinage d'une fréquence de résonance qui leur est propre, de tels objets verront leur volume (pour la compressibilité) et/ou leur centre de gravité (pour la masse volumique) osciller sous l'effet de l'onde incidente. Nous décrivons le principe de résonance de ces objets dans les paragraphes suivants.

1.2.4 Principe de déphasage mécanique

Un objet peut osciller sous un champ de pression. L'amplitude maximale de cette oscillation sera atteinte à la fréquence de résonance de l'objet (f_0). Pour des fréquences plus basses ou égales ($f \leq f_0$) à cette fréquence de résonance, l'objet oscillera en phase avec l'onde incidente. Pour les fréquences plus élevées que cette fréquence de résonance ($f > f_0$), l'oscillation de l'objet se fera en opposition de phase avec l'onde incidente. Dans un tel cas, l'objet peut se dilater alors que la pression augmente et/ou son centre de gravité peut subir une accélération allant dans la direction opposée à la force appliquée par l'onde acoustique (figure 1.5). On pourra alors parler, dans cette gamme de fréquence, d'une compressibilité et/ou d'une masse volumique négative. Si un nombre suffisamment grand de tels objets (résonateurs) se trouve dispersé dans un matériau et qu'ils ont une taille largement plus faible que l'onde incidente, on peut alors parler de milieu effectif [11]. Pour la gamme de fréquences où il y a opposition de phase entre l'onde et la réponse des résonateurs, il est ainsi possible d'obtenir un matériau composite présentant des valeurs effectives *négatives* de compressibilité [1, 12-15] et de masse volumique [1, 13-17]. Ces valeurs négatives résultent donc d'effets dynamiques dépendant de l'onde incidente et représentent la réponse globale du matériau.

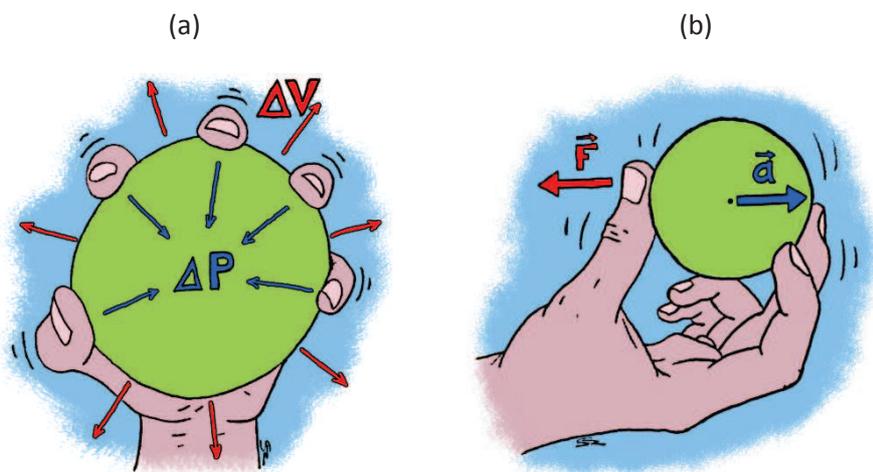


Figure 1.5 :

Représentations schématisques de déphasage mécanique. (a) L'objet se dilate alors qu'une pression lui est appliquée. (b) L'accélération du centre de gravité de l'objet va dans la direction opposée à la force appliquée [18].

I.3 Résonateurs acoustiques

Plusieurs types de résonateurs acoustiques ont été réalisés, en voilà une liste non exhaustive.

I.3.1 Résonance de Minnaert

L'équipe de Valentin Leroy a étudié des milieux effectifs contenant des bulles d'air dans une matrice aqueuse [19, 20]. Les résonances mises en jeu sont ce que l'on appelle les résonances de Minnaert [21], du nom de la première personne à les avoir étudiées.

Une bulle est très compressible. Lorsqu'elle subit des variations de pression, elle va se dilater ou se comprimer. Quand une onde acoustique la traverse, elle va donc subir des modifications de volume en fonction de ce champ de pression. Si l'onde a une longueur d'onde très grande par rapport au rayon de la bulle, le champ de pression sera perçu comme uniforme pour la bulle. La variation de volume sera donc uniforme dans toute la bulle. Cette variation de volume est donc isotrope. La bulle oscille entre dilatation et compression au passage de cette onde (figure I.6).

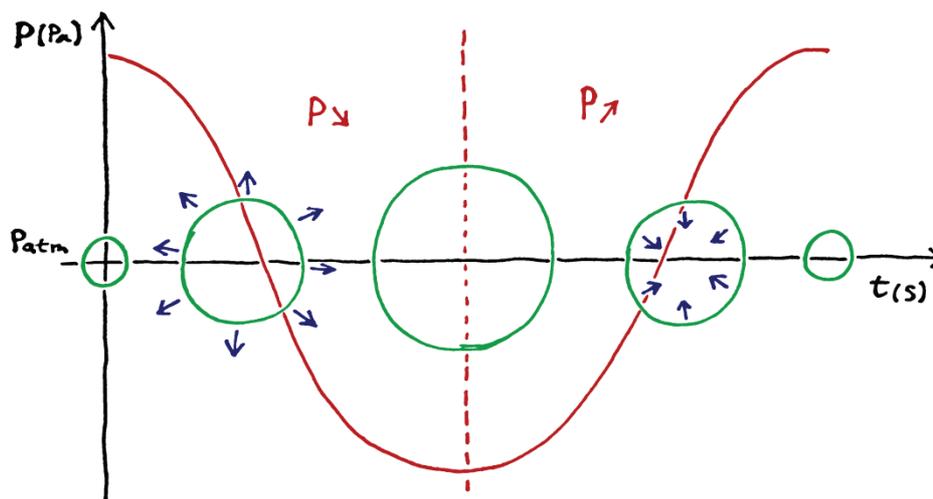


Figure I.6 :

Représentation d'une résonance de Minnaert, la bulle (en vert) se déforme en fonction du champ de pression de l'onde.

Ces résonances ont donc la capacité de jouer fortement sur la compressibilité effective d'un matériau. Les fréquences de résonance sont inversement proportionnelles aux rayons des bulles. Dans le cas présent, les bulles ont des rayons de l'ordre de la centaine de microns et résonnent aux alentours de 50 kHz. Un inconvénient de ce type de résonance est que les niveaux d'atténuations sont élevés. Avec des fractions volumiques de l'ordre de 5 %, une grande partie du signal incident est atténuée ce qui rend l'analyse compliquée.

I.3.2 Résonance de Helmholtz

L'équipe de Nicholas Fang a mis au point des systèmes où la compressibilité effective est négative [12]. Leurs systèmes se composent d'un guide d'onde (un tube immergé) où débouchent des résonateurs de Helmholtz (figure I.7.a).

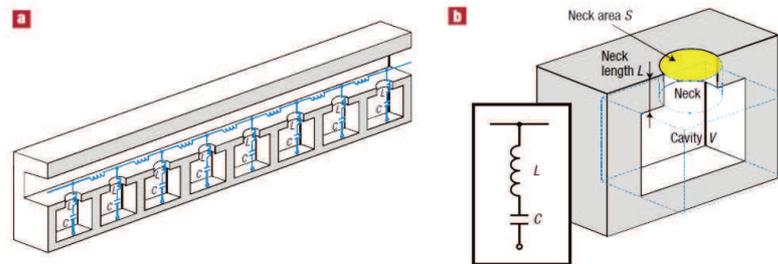


Figure I.7 :

(a) Milieu 1D à compressibilité effective négative. (b) schéma d'un résonateur de Helmholtz. D'après la référence [12].

Ces résonateurs se composent d'une cavité ouverte par une encolure (figure I.7.b). La masse d'eau dans l'encolure entre en oscillation au passage d'une onde acoustique. L'eau dans la cavité se fait comprimer par l'eau de l'encolure puis relaxe, comprimant à son tour l'eau dans le guide d'onde et ainsi de suite.

I.3.3 Résonance cœur/écorce

Le premier métamatériau de densité effective négative a été produit par l'équipe de Zhengyou Liu [16]. Il se compose d'un réseau cubique de résonateurs sphériques cœur/écorce dans une matrice de polyépoxy rigide (figure I.8.b). L'écorce des résonateurs est en silicone et le cœur en plomb (donc très dense $\approx 11.35 \text{ g/cm}^3$, figure 8.a).

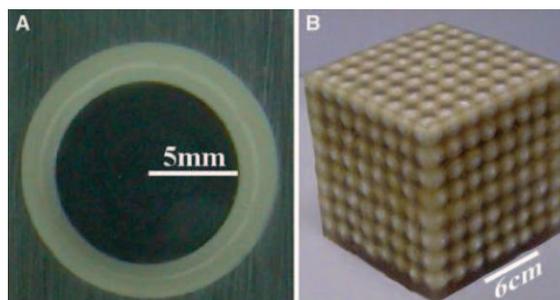


Figure I.8 :

(a) Résonateur cœur/écorce, le centre est en acier et la paroi extérieure en silicone. (b) Métamatériau à densité effective négative, les résonateurs sont disposés dans une matrice de polyépoxy en réseau cubique. D'après la référence [16].

Un résonateur ne peut pas bouger ni changer de volume car la matrice en résine rigide l'immobilise. Par contre, le silicone étant souple, il permet un déplacement de la bille de plomb. Il

I. Contexte et état de l'art

Il y a donc un déplacement du centre de gravité du résonateur au passage d'une onde acoustique. Suivant la fréquence, cette résonance peut être en phase ou en opposition de phase avec le champ de pression et générer ainsi des comportements anormaux de la transmission sonore dans une gamme de fréquence donnée.

I.3.4 Résonance membranaire

Pour générer des oscillations où le centre de gravité entre en mouvement, il est possible d'utiliser des membranes tendues placées perpendiculairement à la direction de propagation d'onde acoustique. Dans de telles conditions, la force induite par un champ de pression mettra en mouvement la membrane (l'amplitude maximale de ce mouvement sera au centre de la membrane). Pour accentuer cet effet, il est possible d'ajouter une masse au centre de la membrane, cela permet d'accroître la sensibilité par rapport à l'onde acoustique. Le mouvement d'une telle membrane peut être en phase ou en opposition de phase avec le champ de pression incident.

Plusieurs travaux utilisent ces résonateurs pour obtenir des densités effectives négatives. L'équipe de Z. Yang utilise des plans de membrane [17, 22], de petites masses sont accrochées aux membranes (figure I.9).

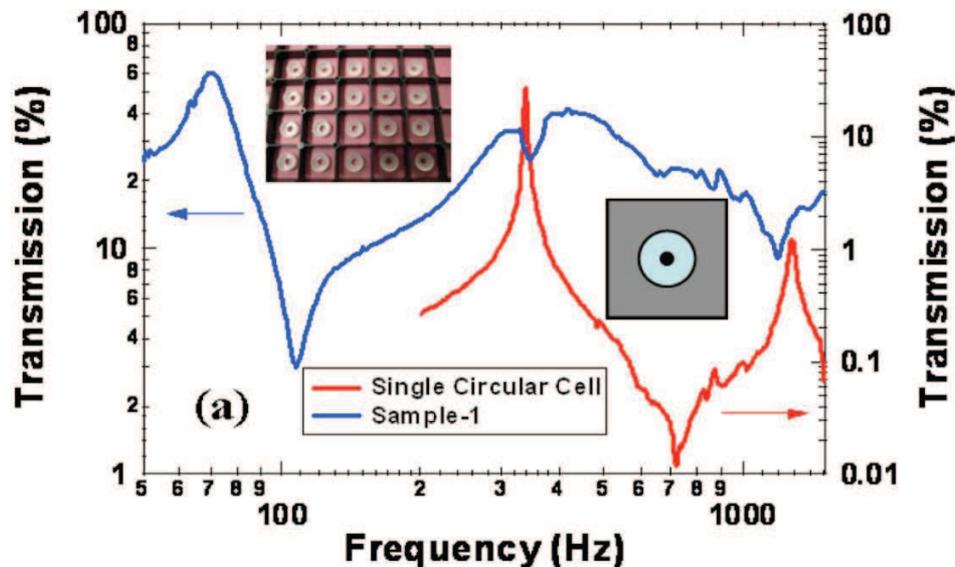


Figure I.9 :

Mesures en transmission d'échantillons de l'équipe de Z. Yang. En rouge, transmission pour un échantillon d'une seule cellule avec une masse de 0,11 g. en bleu, transmission au travers d'un échantillon avec des masses de 0,71 g (photographie au-dessus de la courbe bleue). D'après la référence [22].

S. H. Lee *et al* travaillent sur des systèmes unidimensionnels. Ils se composent de guides d'onde où des membranes sont placées de manière régulière [23].

Les différents résonateurs listés ci-dessus génèrent des comportements atypiques pour la densité ou la compressibilité du matériau. Pour obtenir un métamatériau double négatif ($\rho_{\text{eff}} < 0$ et $\chi_{\text{eff}} < 0$), une

stratégie consiste à faire des combinaisons de ces différents résonateurs dans les matériaux. [13, 14]

I.3.5 Résonance de Mie

Un type de résonance très intéressant est la résonance de Mie [24]. Initialement calculée pour l'électromagnétisme, une analogie a été développée pour les modes d'oscillation d'une cavité acoustique soumise à un champ de pression. Des résonances se produisent quand une onde a une longueur d'onde de l'ordre de taille du résonateur (figure I.10). Il y a plusieurs modes de résonance. Le premier mode de résonance ($n = 0$) correspond au cas où une demi-longueur d'onde est de la taille de l'objet. Avec une onde acoustique, le résonateur subira de manière alternée, soit une augmentation de pression, soit une diminution de pression dans tout son volume. L'objet se comprimera puis se dilatera de manière alternée. Ce mode de résonance a donc une influence sur la compressibilité effective. Pour ce qui est du 2^{ème} mode de résonance ($n = 1$), la longueur d'onde entière est égale au rayon de l'objet. Il y aura donc à tout instant dans le volume du résonateur une zone de surpression et une zone de dépression. Cela induit une oscillation du centre de gravité du résonateur. Lors de ces résonances, l'objet aura un impact dynamique sur la masse volumique effective du matériau. Les modes de résonances supérieurs sont plus complexes à décrire et s'incrémentent par demi longueur d'onde.

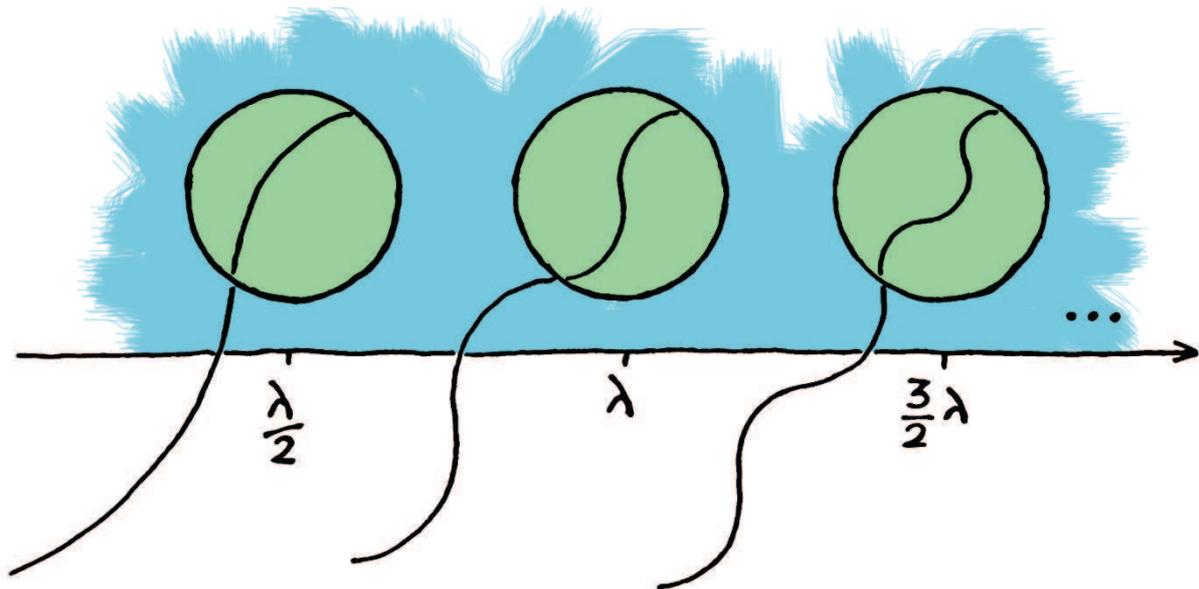


Figure I.10 :

Représentation schématique des conditions de résonance de Mie pour les trois premiers modes (de gauche à droite $n = 0$ 1 et 2). La vitesse de phase étant inférieure dans les résonateurs par rapport au milieu extérieur, les longueurs d'onde se contractent en entrant dans les inclusions.

La résonance de mode 0 permet aux résonateurs d'interagir avec la compressibilité effective du milieu alors que la résonance de mode 1 joue sur leur masse volumique effective (par le biais de

I. Contexte et état de l'art

déplacement des centres de gravité des résonateurs). Ces résonateurs peuvent donc influencer les deux grandeurs pilotant la propagation d'une onde acoustique. Un métamatériau double négatif peut être envisagé avec un seul type de résonateur lorsque les résonances sont d'intensité importante (pour de grandes différences de vitesse de phase entre le résonateur et le milieu qui l'entoure) et présente une gamme de fréquence suffisamment large : on peut dans ce cas avoir une superposition des résonances de mode 0 et 1, la gamme de fréquence double négative sera observée lorsque ces deux résonances sont en déphasage avec l'onde incidente. [25]

I.4 Procédé de mise en œuvre

Les ondes, qu'elles soient électromagnétiques, acoustiques ou autres, ont des gammes de fréquences couvrant de nombreux ordres de grandeur. Pour être capable d'interagir avec d'aussi larges gammes de fréquences, il faut être en mesure de fabriquer des matériaux adaptés en taille à chaque gamme de fréquence. Les tailles caractéristiques mises en jeu dépendent généralement de la longueur d'onde et les matériaux doivent être adaptés à cette condition. Dans notre cas, pour obtenir un milieu effectif, la taille caractéristique des résonateurs doit être largement inférieure à cette longueur d'onde afin que le milieu soit perçu comme homogène par l'onde qui s'y propage.

Pour ce qui est des métamatériaux électromagnétiques, un des buts visés est d'atteindre la gamme spectrale du visible. Cela correspond à des objets de taille caractéristique d'une dizaine de nanomètres. Les premiers métamatériaux avaient été confectionnés à une échelle millimétrique [9, 10]. La technique utilisée était celle des circuits imprimés, puis il a été question de diminuer les tailles par l'usage de la lithographie. Cette technique atteint néanmoins ses limites (~ 50 nm et il faut donc changer de stratégie. Une piste suivie actuellement est l'usage de la nanochimie et de l'auto-assemblage de nano-objets [26, 27]. Les métamatériaux résultants pourraient alors atteindre le spectre visible et être tridimensionnels.

De la même manière, pour l'acoustique, nous proposons l'utilisation de la physico-chimie et de la matière molle pour la conception de résonateurs adaptés au domaine ultrasonore et l'usage de la microfluidique pour leur mise en forme. Une telle approche doit permettre de produire des objets de taille calibrée comprise entre le millimètre et le micromètre.

Ainsi, V. Leroy *et al.* se sont intéressés à des milieux effectifs composés de résonateurs de Minnaert, sous forme de bulles micrométriques [19, 20] réalisées par une technique de robotique que nous avons utilisée dans notre étude et qui sera décrite dans le chapitre 2. Plus récemment, il a d'ailleurs été démontré que, dans certaines conditions, les mousses peuvent présenter une bande fréquentielle significative de densité effective négative (bulles de ~ 10 μm et fréquences de l'ordre de la centaine de kHz [28]). Le domaine des dispersions de bulle peut donc donner, à faible concentration, lieu à des résonances de Minnaert ou à des résonances de type membranaire pour des concentrations importantes en gaz.

I.4.1 Microfluidique

Dans le domaine de la matière molle, une technologie de contrôle de taille et de morphologie de gouttes ou de particules particulièrement avancée est la microfluidique. Il s'agit de l'ingénierie des écoulements dans des systèmes capillaires micrométriques programmés. Cette technologie s'inspire de systèmes naturels ultrasophistiqués, comme l'écoulement du sang dans de fins capillaires déformables ou encore les flux dans les vaisseaux d'un arbre permettant le transport et la transformation de la sève. L'avènement de la microfluidique repose cependant sur des technologies de fabrication issues de la micro-électronique, des MEMS, etc.

I. Contexte et état de l'art

À ces échelles, les écoulements qui en résultent sont assez simples. Dans des capillaires de petite taille (sub-millimétrique), les forces visqueuses dominent généralement les forces d'inertie et l'écoulement est laminaire, par opposition à turbulent. C'est le nombre de Reynolds

$$Re = \frac{V L}{\nu} \quad (8)$$

qui caractérise le régime d'écoulement par le rapport des forces d'inertie sur les forces visqueuses [29]. Ici, V est la vitesse d'écoulement, L la taille caractéristique de la géométrie et ν la viscosité cinématique.

Pour $Re \gg 1$, l'écoulement peut devenir turbulent. Pour $Re \ll 1$, en réduisant la taille caractéristique par exemple, l'écoulement devient laminaire. L'équation de transport des fluides (Stokes) devient linéaire, prédictible. C'est cet aspect, en plus des conditions aux limites prépondérantes, qui offre du contrôle à la microfluidique.

Le régime laminaire permet de très bien contrôler un écoulement comme l'illustre la figure I.11. Il est possible de faire s'écouler des liquides miscibles, côte-à-côte, sans qu'ils ne se mélangent ; seule la diffusion moléculaire permet un déplacement latéral à la direction principale de l'écoulement.

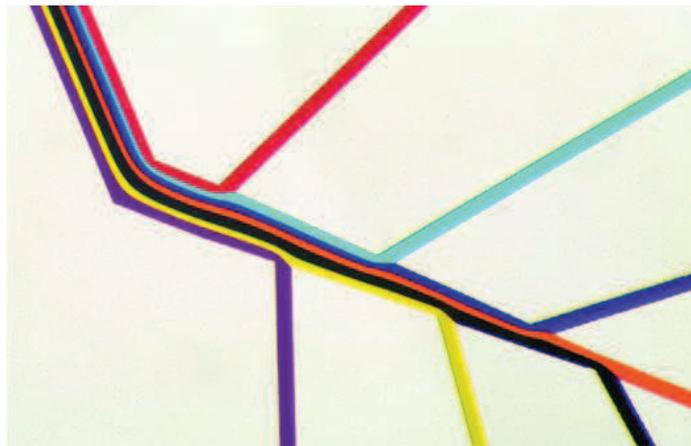


Figure I.11 :

Rencontre de fluide de miscible de différentes couleurs lors d'un écoulement laminaire dans une puce microfluidique (flux de droite à gauche, canaux latéraux de $\sim 100 \mu\text{m}$ de largeurs). Ils s'écoulent côte à côte sans se mélanger. Seule la diffusion moléculaire peut mélanger ces fluides sur de grandes distances. Photographie de Felice C. Frankel produite pour illustrer les travaux de l'équipe de Whitesides [30].

Pour obtenir des systèmes permettant de tels écoulements de manière reproductible, la technique couramment utilisée est la photolithographie douce. L'exemple suivant illustre un procédé habituel et ses principales étapes de fabrication : de la résine photosensible est enduite en couche mince contrôlée ($10\text{-}100 \mu\text{m}$ typiquement) sur un substrat plan, par exemple un « wafer » de silicium, puis insolée au travers d'un masque pour réticuler uniquement les parties illuminées. Après rinçage des parties non réticulées, il ne reste que l'empreinte du masque en résine sur le substrat. Du silicone (PDMS) est alors utilisé pour mouler cette empreinte ; cela compose le réseau de canaux micrométriques. En collant le bloc de PDMS sur une plaque de verre, la puce est refermée et prête à l'emploi.

En fonction des solutions ou des pressions mises en jeu dans la puce, d'autres matériaux que du silicone peuvent être employés pour confectionner les puces microfluidiques. Les débits typiques, gérés en pression ou flux, sont de l'ordre de la 10 à 1000 $\mu\text{L/h}$, les dimensions de l'ordre de 10 à 100 μm , donnant effectivement $Re < 1$.

Pour des échelles plus importantes ($> \text{mm}$), il existe de grandes quantités de composants commerciaux assemblables (de type chromatographie) et il est alors possible de s'émanciper de la micro-fabrication. Les systèmes d'écoulements sont alors encastrés, vissés, collés, entre eux afin d'obtenir un montage millimétrique, parfois moins fonctionnel, mais beaucoup plus simple de mise en œuvre. À ces échelles en revanche, des effets inertiels peuvent commencer à se faire sentir.

I.4.2 Émulsification en microfluidique

Si deux phases non miscibles se rencontrent dans un système microfluidique, les instabilités de surfaces permettent d'obtenir des régimes d'écoulement où se forment des gouttes calibrées (avec des polydispersités de l'ordre de 1% au mieux) [31, 32]. La phase qui aura le plus d'affinités avec la surface des canaux sera alors la phase continue et la deuxième phase sera la phase dispersée. Les problèmes de tension de surface ainsi que les conditions de mouillage aux parois des micro-canaux sont inhérents à cette méthode d'émulsification.

Dans les systèmes microfluidiques, parmi les méthodes d'émulsification, il existe quatre grandes catégories de géométrie pour permettre la génération de goutte. Il existe la jonction T (figure I.12a), le "co-flow" (I.12b), le "flow-focusing" (I.12c) et le "terrace-like" (I.12d). L'ordre de grandeur des gouttes ainsi générées est de la dizaine de microns au millimètre.

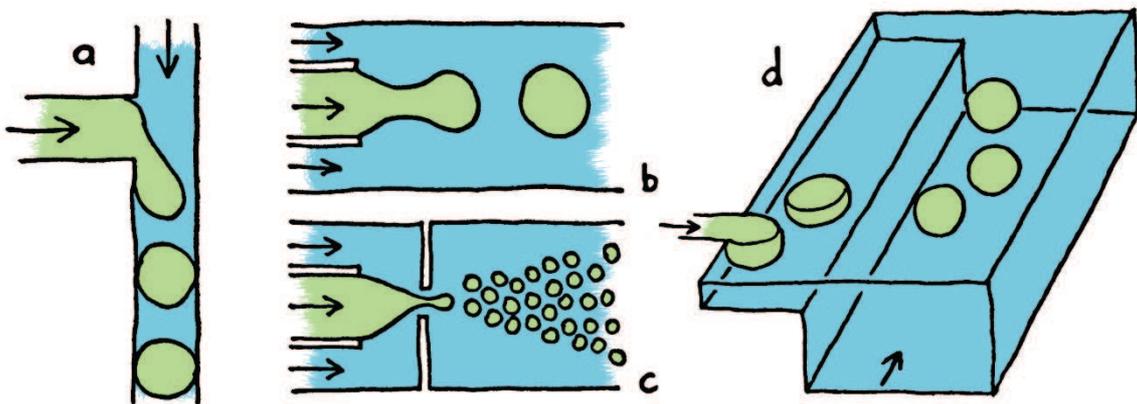


Figure I.12 :

Différentes géométries permettant de former des gouttes en microfluidique. (a) Schéma d'une jonction T, le flux arrivant latéralement est cisailé par la phase porteuse qui en décroche des gouttes. (b) "Co-flow", le flux central débouche dans la phase porteuse et subit des instabilités de tension de surface conduisant à la déstabilisation du jet. (c) "Flow-focusing", les phases sont amenées à une striction dans le canal qui amène à la déstabilisation du jet central. (d) "Terrace-like", des gouttes sont produites au niveau d'une terrasse dans le canal central, cette restriction sur la section diminue grandement la vitesse de la phase porteuse, la tension de surface domine alors le décrochage.

I. Contexte et état de l'art

La jonction T est l'une des méthodes de génération de goutte les plus répandues (figure I.12.a). Deux phases non miscibles sont amenées à se rencontrer par des canaux perpendiculaires (avec un autre angle, on parle de jonction Y mais le principe reste le même), le décrochage des gouttes va alors être contrôlé par le nombre capillaire C_a (nombre adimensionné représentant le rapport des forces visqueuses sur la tension de surface γ).

$$C_a = \frac{v \mu}{\gamma} \quad (9)$$

Avec v la vitesse totale du fluide et μ la viscosité dynamique de la phase continue. Si le nombre capillaire est faible ($\ll 1$), la tension de surface domine totalement l'écoulement et les gouttes se forment au niveau de la jonction. Si ce nombre est grand devant 1, il est possible d'obtenir un jet de phase interne qui peut être stable sur de grandes distances, ce sont alors les forces visqueuses qui dominent l'écoulement. Le rapport de débit entre les deux phases non miscibles sert à contrôler les tailles de gouttes [32, 33].

Pour ce qui est du "co-flow", la phase qui formera les gouttes débouche au milieu de la phase dispersante. L'instabilité de Rayleigh-Plateau permet de découper le jet de phase dispersée en gouttes monodisperses (figure I.12.b). La première utilisation de ce type de géométrie a été faite en dehors du contexte microfluidique par Ganau-Calvo [31]. Son système permettait de produire des bulles calibrées dans un liquide. Le premier montage microfluidique d'émulsification en "co-flow" a été mis au point par Unbanhowar peu de temps après et permettait de faire des émulsions à 3% de polydispersité [34]. Il est également possible d'obtenir des jets stables dans certaines gammes de débit.

Une modification importante de ce type de géométrie a permis d'élargir les gammes de débits servant à la production de gouttes. Une constriction est placée dans le canal juste après la rencontre entre les différentes phases [35, 36]. La phase extérieure "pince" alors la phase interne au niveau de ce rétrécissement, ce qui permet de former des gouttes. Cette méthode se nomme le "flow-focusing" (figure I.12.c). Les débits mis en jeu et l'utilisation de tensioactifs donnent des marges de manœuvre importantes sur la taille des gouttes et la dispersité en taille des émulsions produites.

Pour ce qui est de la géométrie de type "terrace-like", le canal central possède une zone de faible épaisseur appelée terrasse. Les vitesses d'écoulement y sont plus faibles que dans le reste du canal. Les gouttes se forment dans cette zone de faible vitesse ce qui permet un décrochage des gouttes contrôlé principalement par la tension de surface. Elles sont alors aplaties par les parois du canal. Dès que ces gouttes arrivent au bord de cette terrasse, elles commencent à se déformer pour retourner à leurs formes sphériques. Cela génère une anisotropie de pression de Laplace appliquée sur les gouttes, ce qui les propulse vers le centre du canal (figure I.12.d) et leur permet d'être emportées par l'écoulement de la phase porteuse. Si la terrasse est suffisamment fine, les gouttes peuvent en atteindre le bord avant de s'être décrochées. C'est alors cet effet de propulsion par des variations de pression de Laplace qui les décroche [37].

En réalité, il existe différents régimes d'écoulement pour chacune de ces géométries. Prenons l'exemple d'un système "co-flow". En fonction des débits (interne Q_i et externe Q_e) il est possible d'avoir formation de goutte de la phase interne aussi bien qu'un jet stable (figure I.13). Des régimes intermédiaires existent aussi [38].

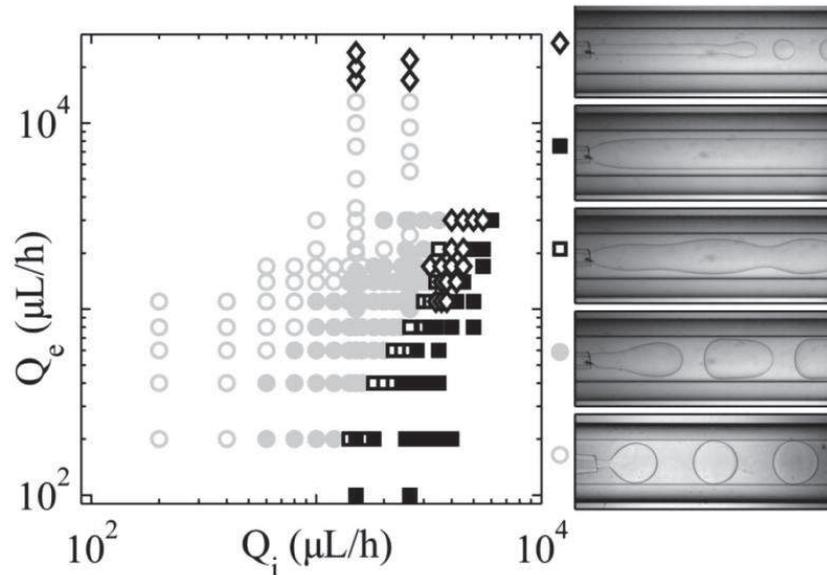


Figure I.13 :

Diagramme d'écoulement décrivant le comportement de la phase interne en fonction des débits Q_e et Q_i . D'après la référence [38].

Ces différents régimes sont dépendants de plusieurs paramètres :

- Le nombre capillaire Ca qui est le rapport des forces visqueuses sur la tension de surface. Ce nombre caractérise la capacité d'un jet à se fragmenter en gouttes ;
- le confinement du jet, représenté par le rapport taille du jet sur taille du capillaire. Quand ce rapport est proche de 1, le jet touche presque les parois du canal de sortie et la dissipation visqueuse au niveau du fin film mouillant domine totalement le comportement des fluides ; le confinement peut ainsi stabiliser un jet.

I.4.3 Degré de complexité des objets produits par microfluidique

Sur la base de son aspect « digital » (en goutte), la microfluidique permet de dessiner de manière très sophistiquée, élaborée et reproductible, des objets de taille sub-millimétrique. Bien des secteurs d'activités s'intéressent aux suspensions où les phases dispersées ont besoin de caractéristiques morphologiques et chimiques très précises. Que ce soit pour de la recherche ou de l'industrie à haute valeur ajoutée, la microfluidique dispose d'atouts lui permettant de se mettre au premier plan dans les processus de conception de ces dispersions. Ju Hyeon Kim et al. ont publié cette année une revue qui permet de classer les différentes fonctionnalisations possibles avec la microfluidique [39], et présentées sur la figure I.14.

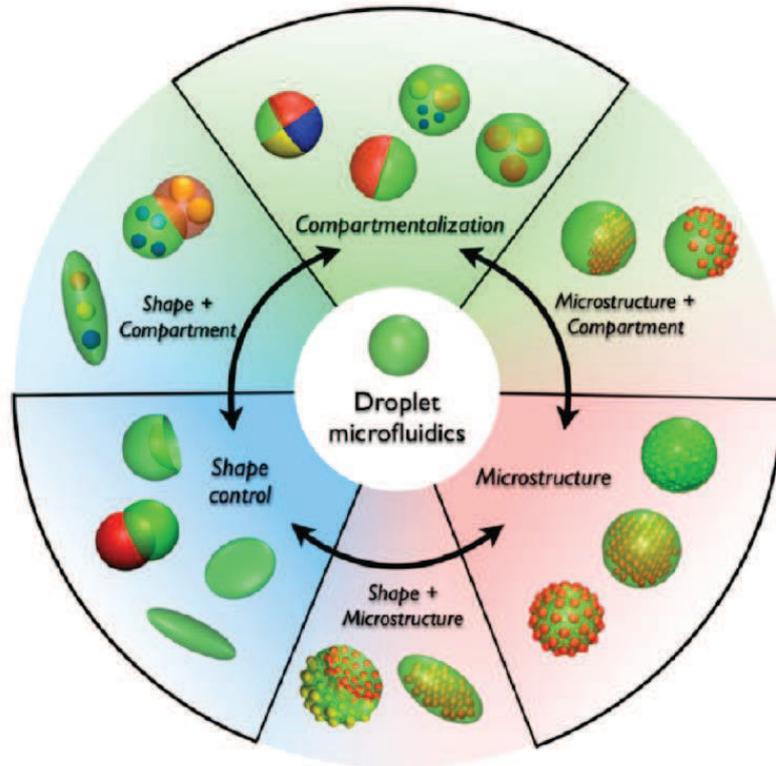


Figure I.14 :

Classification des différents traitements applicables à des dispersions en microfluidique [39].

a Contrôle de la forme

Ce type de contrôle ne s'applique qu'au domaine des particules. Pour ce qui est des gouttes et des bulles, la tension de surface force la forme à relaxer en sphère. Pour pouvoir contrôler la forme, la stratégie principale est de faire solidifier une goutte alors qu'elle est déformée par une contrainte extérieure. Cette déformation peut être induite par la géométrie du capillaire [40] qu'elle traverse. Les gouttes sont alors solidifiées lorsqu'elles circulent dans un capillaire dont au moins une dimension (largeur ou hauteur) est plus petite que leurs diamètres (figure I.15.a-f). Une autre possibilité est de faire perler deux phases non miscibles l'une à côté de l'autre dans un fluide porteur [41, 42]. Les gouttes qui s'en décrochent forment alors deux lobes non miscibles. Si l'une des phases de ces gouttes peut se solidifier, il est possible d'obtenir, par exemple, des particules en forme de croissant de lune (figure I.15.g-i).

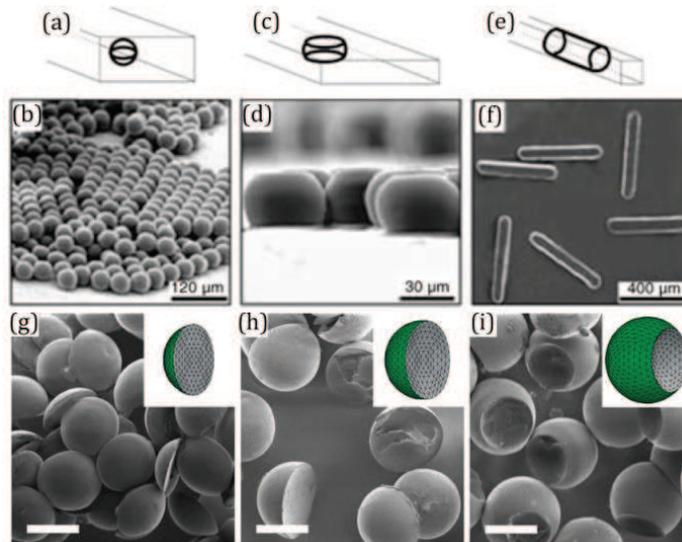


Figure I.15 :

Différentes formes obtenues grâce à l'application d'une contrainte extérieure sur la particule pendant sa solidification. a) Géométrie de capillaire ne déformant pas les particules. b) Particules issues de la géométrie a. c) Géométrie de capillaire écrasant les particules sur un axe. d) Particule discoïde déformée par la géométrie c. e) Géométrie de capillaire écrasant les particules sur deux axes. f) Bâtonnets formés par le passage dans la géométrie e. Les particules déformées par les capillaires (a-f) sont initialement des gouttes de monomères polymérisés par UV ou par voie thermique directement en ligne dans le montage microfluidique [40]. g,h,i) Particules ayant polymérisées pendant un contact avec une autre goutte [42]. Le rapport des volumes des deux gouttes induit la forme finale des objets. Polymérisation amorcée par rayonnement UV à l'extérieur du système microfluidique. La barre d'échelle représente 100 μm.

D'autres procédés permettent d'aboutir à des géométries plus exotiques. Prenons l'exemple des particules en forme de "doughnuts" [43]. Une solution aqueuse contenant des clusters de silice est mise au point. Cette solution forme des gouttes en arrivant dans une phase porteuse organique en écoulement. L'eau de la goutte se solubilise dans la phase organique bien plus rapidement que les nanoparticules de silice ne diffusent dans la goutte. Il y a alors formation d'un gradient de concentration en nanoparticule. Cela aboutit à la création d'une coque solide et poreuse dans la goutte au niveau de l'interface. Cette coque empêche la réduction de la surface alors que le volume continue de diminuer. La goutte ne peut plus assurer sa forme sphérique. La goutte commence à se déformer en fonction de l'écoulement alentour. Cela aboutit à des particules en forme de « doughnuts » (figure I.16).

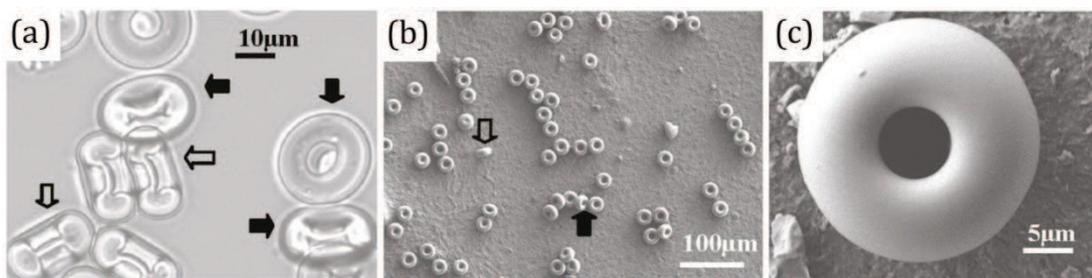


Figure I.16 :

Particules en forme de « Doughnuts » [43]. a) Image de microscopie optique. b et c) Image de MEB des particules.

I. Contexte et état de l'art

b Dispersions compartimentées

Le fait d'avoir des dispersions avec différentes propriétés au sein de leurs structures peut prendre plusieurs formes. Les plus courantes sont les particules Janus et les systèmes encapsulés (émulsion multiple par exemple).

Les particules Janus disposent de deux lobes bien distincts ayant des caractéristiques chimiques différentes. Elles peuvent être mises au point, comme nous l'avons vu précédemment, à partir de deux phases non miscibles formant une goutte à deux lobes qui seront ensuite solidifiées [41]. Une autre possibilité est de générer un flux laminaire de deux phases miscibles côte à côte et de faire perler ce flux dans une phase non miscible. Il se forme des gouttes disposant de deux lobes. Il faut alors solidifier la goutte avant que la diffusion n'ait mélangé ces deux lobes [44]. Ces objets sont présentés sur la figure I.17.

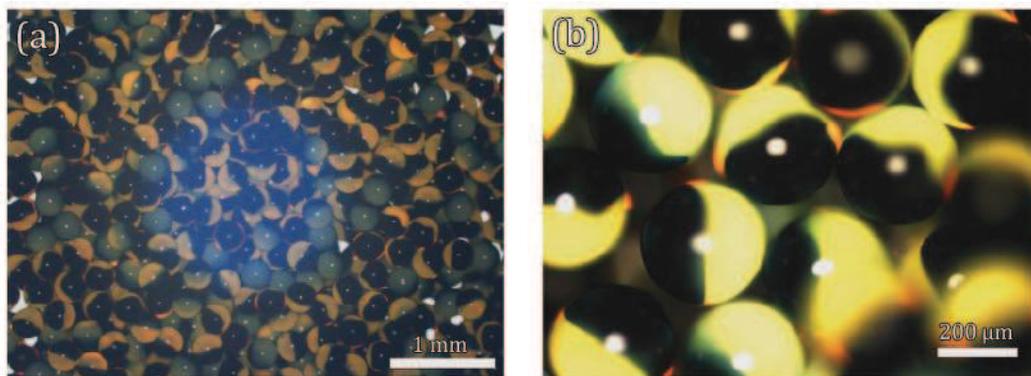


Figure I.17 :

Photographies de particules Janus orientables par champ électrique [44].

L'autre grand axe d'investigation pour faire de la compartimentation est la multi encapsulation de gouttes. Plusieurs groupes de recherche se sont penchés sur ce domaine. Ils ont démontré que la microfluidique est extrêmement adaptée à ce type de dispersion et qu'il est possible de choisir les nombres de gouttes encapsulées et les niveaux d'encapsulation, tout cela en conservant la faible dispersion en taille inhérente à la microfluidique.

Le groupe de David A. Weitz a ainsi mis au point de nombreuses émulsions jusqu'à cinq degrés d'encapsulation [45, 46] avec une bonne précision (figure I.18.b et I.18.d). Pour obtenir ces doubles et triples émulsions, la technique utilisée est du "flow-focusing" à l'aide de capillaires coaxiaux débouchant les uns dans les autres (figure I.18.a et I.18.c).

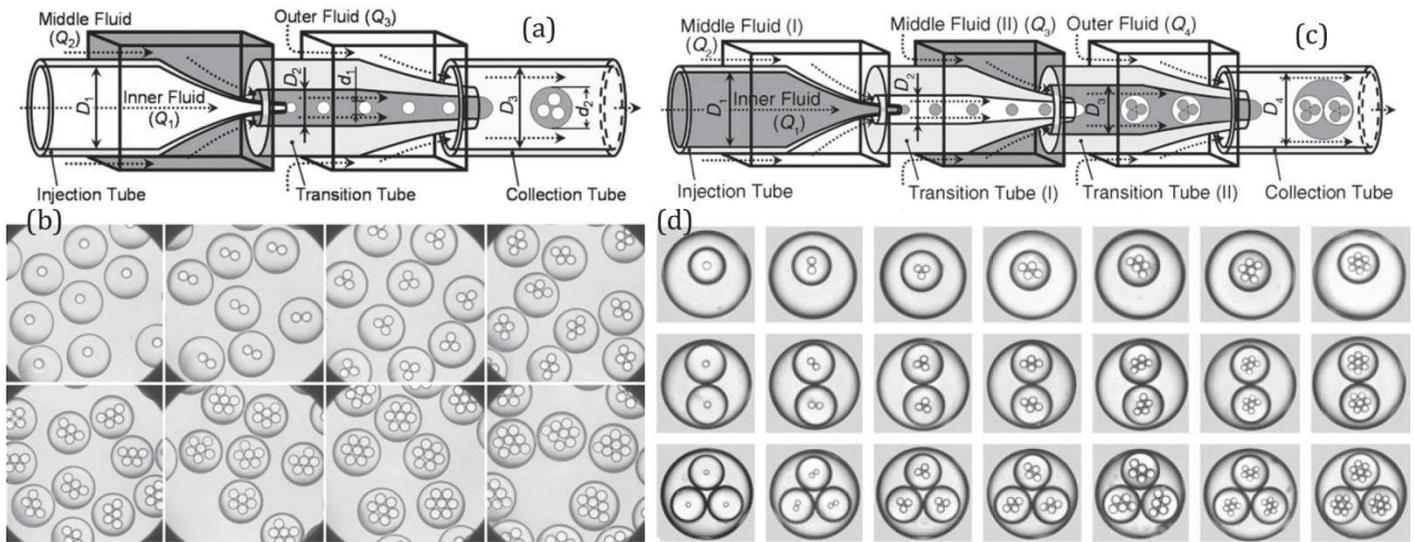


Figure I.18 :

Émulsions doubles et triples obtenues par "flow-focusing" [45]. a) Schéma du montage de "flow-focusing" pour obtenir des doubles émulsions. Système coaxial. b) Photographie par microscopie optique d'émulsions doubles calibrées. Le nombre de gouttes internes dépend du débit du fluide interne. c) Schéma du montage de "flow-focusing" pour obtenir des triples émulsions, ce montage se compose aussi de capillaires coaxiaux. d) Gouttes de différentes émulsions triples calibrées. Le nombre de gouttes est parfaitement contrôlé et dépend des débits internes ("inner fluid" et "middle fluid(I)" de (c)). Les deux barres d'échelles sont de 200 μm .

Cette méthode permet d'avoir un parfait contrôle du nombre de gouttes encapsulées avec de faibles dispersités en taille. La sélection du nombre de gouttes se fait par une variation du débit interne. Il est aussi possible d'augmenter les tailles des gouttes en augmentant tous les débits.

Cette technique de multi encapsulation permet bien des choses. Des gouttes de différente composition peuvent être encapsulées [47]. Il est aussi possible de faire des gouttes contenant des bulles. Ces "gouttes de mousse" peuvent être polymérisées (ou gélifiées) pour obtenir des particules poreuses [48]. La solidification de certaines phases peut aussi permettre de faire des coques (partie extérieure de la goutte polymérisée) [49] ou des dispersions avec des particules de diverses formes [47].

c Microstructuration des dispersions obtenues par microfluidique

Il est possible de produire une microstructure sur une phase dispersée. Elle peut être aussi bien de surface qu'interne. Dans le cas des microstructures de surface, la méthode la plus courante est l'utilisation de nanoparticules adsorbées à l'interface. On parle alors d'émulsions de Pickering où les nanoparticules peuvent parfois être adsorbées de manière non réversible. Si une goutte recouverte de ces nanoparticules est solidifiée, elle devient une particule à surface fonctionnalisée [50]. De tels objets peuvent ensuite éventuellement subir des modifications de surface : si les nanoparticules ont une réactivité particulière, il est possible de greffer des fonctions avec des propriétés souhaitées [51]. Ces nanoparticules peuvent aussi être dissoutes, les particules peuvent ainsi avoir des surfaces en balle de golf [52] permettant d'obtenir des propriétés de « superhydrophobie » par exemple (figure I.19).

I. Contexte et état de l'art

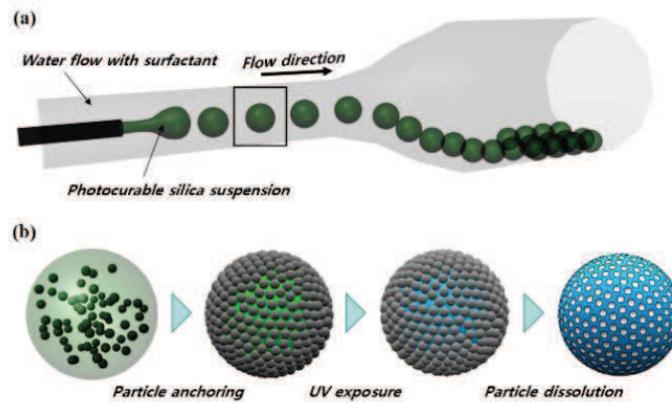


Figure I.19 :

a) Schéma du montage microfluidique d'émulsification permettant de générer des émulsions de Pickering de Kim S-H. et al. [52]. b) représentation des différentes étapes permettant d'obtenir une particule en balle de golf.

Pour ce qui est du contrôle de la structure interne des particules, il existe de nombreuses manières de procéder. Les plus courantes peuvent être classées en deux grandes catégories : la séparation de phase et le "templating" (moulage).

Quand l'on parle de "templating", généralement, les gouttes générées par le montage microfluidique disposent d'une phase dispersée. Cette phase va laisser son empreinte dans la goutte une fois qu'elle sera solidifiée. Si cette phase dispose de propriétés intrinsèques particulières, elle peut contribuer aux caractéristiques physiques du composite ainsi formé [44]. Dans certains cas, cette phase dispersée peut s'auto-assembler, il est alors possible de voir l'apparition de phénomène de diffraction de la lumière comme dans le cas de cristaux colloïdaux [53]. Cette technique de "templating" peut permettre de mettre en forme des particules poreuses. En fonction de la concentration de la dispersion, la porosité pourra être ouverte (forte concentration) ou fermée pour les faibles concentrations. Cette dispersion peut être un gaz, il n'y a alors pas de post-traitement à faire [48]. Elle peut aussi se composer de particules ou de gouttelettes. Il faut alors se débarrasser de cette phase pour libérer la porosité.

Pour générer une microstructure, l'autre possibilité est de générer un déphasage dans les gouttes. Il peut être induit soit par la présence d'un porogène, soit par une variation de température. Lors d'une polymérisation, des monomères vont s'assembler entre eux et le degré de polymérisation modifie de manière importante le paramètre de solubilité du soluté. Le solvant du monomère se retrouve alors incapable de solubiliser le polymère, il s'ensuit une séparation de phase. Dans un montage microfluidique, il est possible de faire une polymérisation de phase dispersée. Les particules qui en résultent deviennent poreuses en présence d'un porogène [54]. Une autre possibilité pour générer un déphasage au sein des gouttes est une variation de température [55], le paramètre de solubilité de Flory étant dépendant de la température.

La microfluidique permet donc de bien contrôler la géométrie des objets générés, sur des ordres de grandeur de taille parfaitement adaptés à l'acoustique ultrasonore ($\sim 100 \mu\text{m}$) dans l'eau, pour le cadre des milieux effectifs. Nous utiliserons cette technique pour générer plusieurs types de particules calibrées, fonctionnant dans la gamme des ultrasons avec des résonances efficaces.

Ce chapitre nous a permis de faire un rapide état de l'art sur les métamatériaux acoustiques. Les principales possibilités de résonance ont été abordées. Au vu de cette classification, il nous semble très pertinent de travailler sur les résonances de Mie. Peu de travaux y sont consacrés et il est possible d'avoir un effet double négatif avec un seul type de résonateur. Une autre approche très prometteuse de notre groupe de recherche est de travailler avec les techniques de synthèse de la matière molle. Par ailleurs, la microfluidique semble être la technique la plus adaptée à la synthèse de résonateur de tailles et de formes calibrées.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

II.1 Réalisation des matériaux résonants

II.1.1 Cahier des charges

a Contraste de vitesse de phase

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, un contraste de vitesse de phase aussi grand que possible doit être réalisé entre les inclusions et la matrice (chapitre I.3.5). En effet, on peut montrer que la section efficace de diffusion d'une particule peut se décomposer en séries qui font apparaître des pics de résonances dont les intensités dépendent du contraste de vitesse de phase entre les inclusions et la matrice. La vitesse de phase longitudinale (v) d'une onde acoustique dans un milieu fluide dépend de sa masse volumique (ρ) et de sa compressibilité (χ).

$$v = \frac{1}{\sqrt{\rho * \chi}} \quad (10)$$

Nous sommes donc à la recherche d'un milieu fluide, pouvant être dispersé sous la forme de gouttelettes de taille contrôlée dans une matrice aqueuse. Nous verrons plus loin les meilleurs matériaux candidats pour remplir cette contrainte.

b Tailles caractéristiques des inclusions

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les résonances que nous cherchons ici à induire sont des résonances de cavité. Il y aura résonance lorsque la longueur d'onde à l'intérieur des inclusions sera proche de leur taille. Pour la gamme ultrasonore qui nous intéresse ($f \sim$ MHz, on aura dans l'eau, $v_0 = 1480$ m/s et $\lambda_0 \sim 1$ mm) et en supposant un contraste de vitesse de phase de l'ordre de 10 (soit une vitesse $v_1 \sim 100$ m/s), les tailles des résonateurs devront donc être d'environ 100 μ m.

Par ailleurs, on voit que, du fait de l'important contraste de phase entre inclusion et matrice, on a alors $\lambda_0 \gg R$. Le milieu peut être ainsi considéré comme effectif et est alors perçu par l'onde comme homogène.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

c Monodispersité des résonateurs en taille et en propriétés intrinsèques

Les résonances de Mie sont observées à des fréquences bien précises. Les matériaux que nous cherchons à mettre au point sont constitués d'un ensemble de résonateurs. Si on souhaite observer à grande échelle (sur des milliers d'objets) de tels phénomènes de résonance, les réponses de chaque inclusion doivent être similaires. Si cette condition n'était pas respectée, il y aurait diverses réponses sur toute la gamme spectrale d'analyse et aucune résonance ne pourrait être discernée d'un bruit général. Il est donc essentiel que la polydispersité des inclusions soit la plus faible possible [56].

d Matrice non absorbante

Pour être capable de mesurer l'atténuation du signal liée à la présence des inclusions, il faut impérativement que la contribution de la matrice à l'atténuation soit la plus faible possible. Il faut ainsi éviter des matrices à haute viscosité : cela entraînerait de l'absorption due à la dissipation visqueuse.

e Matériaux désordonnés

Nous avons vu dans le chapitre I que la classe de matériaux à laquelle nous nous intéressons est celle des matériaux dits « localement résonants » et non pas celle des cristaux phononiques. Ainsi, nous ne visons pas à la fabrication d'un matériau ordonné. La diffraction des ondes, observée dans le cas des cristaux phononiques, pourrait être, au contraire, une source parasite pour la mise en évidence des phénomènes étudiés dans ce travail. La dispersion des inclusions au sein de la matrice doit donc être faite de manière aléatoire et homogène.

II.1.2 Choix des matériaux et formulation

a Phase dispersée: recherche d'un liquide « lent »

Pour les inclusions, il est important d'utiliser un matériau dans lequel la vitesse de phase des ondes est faible par rapport à celle au sein de la matrice. Comme on peut le voir sur le tableau II.1, les huiles fluorées présentent des vitesses de phase remarquablement faibles par rapport aux autres liquides et semblent être de bons candidats. Le contraste avec une phase aqueuse est aux environs de 3. L'huile FC-72 (qui est le perfluoro-héxane C_6F_{14} , de masse molaire $M \sim 338$ g/mol, de température d'ébullition $T_{eb}(1atm) = 56^\circ C$ et de pression de vapeur saturante $VP = 30900$ Pa) présente la vitesse la plus faible mais elle s'est révélée trop volatile pour être utilisée dans nos expériences. Bien que sa vitesse de phase soit légèrement supérieure, la FC-40 (de la même famille, avec $M \sim 650$ g/mol, $T_{eb}(1atm) = 165^\circ C$ et $VP = 287$ Pa) s'est révélée bien plus adaptée à nos expériences. Cette huile dispose d'une solubilité dans l'eau quasiment nulle, ce qui permet de ralentir drastiquement le murissement d'Oswald [57]. La densité est par contre très élevée et il

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

faut donc trouver une matrice empêchant la sédimentation tout en restant acoustiquement peu atténuante. Notre choix, inspiré des travaux de V. Leroy et al [19], s'est porté sur un fluide à seuil.

Liquide	Vitesse de phase (m/s)	Masse volumique (g/cm ³)
Acétone	1174	0.79
Ethanol	1207	0.79
Huile de paraffine	1420	0.84
Huile minéral	1450	0.83
Huile silicone (100 centistokes)	980	0.97
PEG 200	1620	1.08
Eau à 20°C	1480	1
Eau lourde (D ₂ O)	1400	1.1
Fluorinert FC-40	640	1.85
Fluorinert FC-70	687	1.94
Fluorinert FC-72	512	1.68
Fluorinert FC-104	575	1.76
Freon TF	716	1.57
Mercure à 20°C	1450	13.5

Tableau II.1 :

Vitesses de phases et masses volumiques de quelques liquides

b Matrice porteuse

i Caractéristiques et formulation du gel de Carbopol

V. Leroy et al. [19] ont utilisé un fluide à seuil pour étudier les résonances de Minnaert [21] produites par des bulles d'air dans une matrice liquide. Le fluide à seuil utilisé est un gel obtenu par dissolution dans l'eau de chaînes d'acide polyacrylique réticulées (ce produit est mieux connu sous l'appellation de *Carbopol*) [58]. Ce gel est un fluide à seuil qui suit une loi de type Herschel-Bulkley [59]. Le fluide se comporte comme un solide tant que la contrainte appliquée n'excède pas une certaine valeur seuil mais, au delà de cette contrainte, il a un comportement rhéofluidifiant (voir la courbe présentée sur la figure II.1).

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

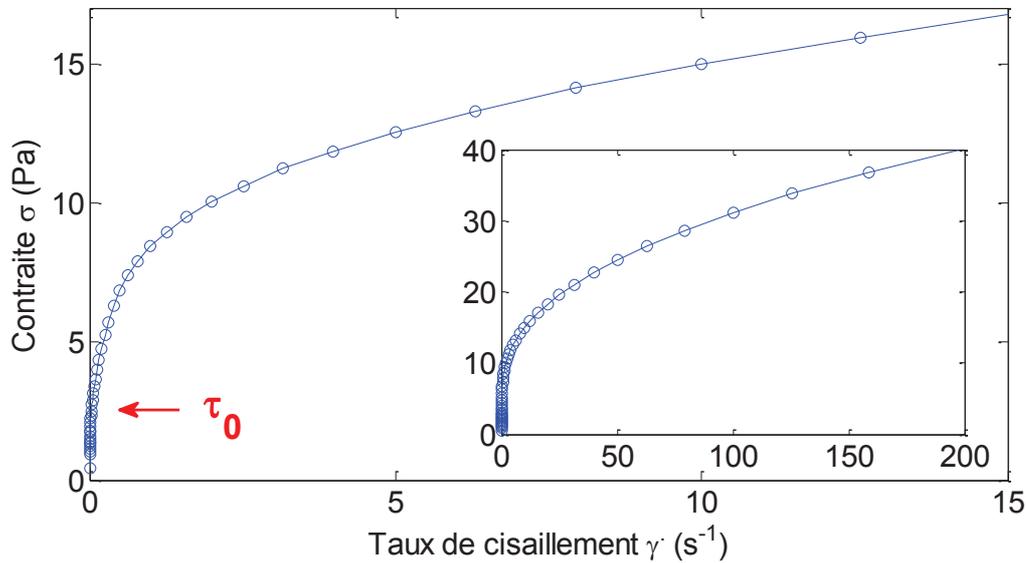


Figure II.1 :

Mesure de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour un gel de carbopol à 0.125% massique dans l'eau. Mesure effectuée en mode écoulement à 20°C avec une géométrie cône-plan de 40 mm de diamètre, un entrefer de 50 μm et un angle de 2°. Rhéomètre AR 2000.

La loi de variation de la contrainte avec le cisaillement s'écrit:

$$\sigma = \tau_0 + K * \gamma^n \quad (11)$$

où σ (Pa) est la contrainte, τ_0 (Pa) la contrainte seuil et $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) le taux de cisaillement. K et n sont des paramètres ajustables du modèle qui décrivent le caractère rhéofluidifiant du système au-delà de τ_0 .

Le fluide à seuil est utilisé pour maintenir les inclusions en place : lorsque la contrainte gravitationnelle subie par l'inclusion (poids par unité de surface de goutte) ne dépasse pas la contrainte seuil, l'inclusion reste figée dans la matrice et ne sédimente pas au fond de la cuve.

Le Carbopol que nous avons utilisé pour faire les formulations de gel est le ETD 2050 Lubrizol. Nous avons mesuré l'évolution de la contrainte-seuil en fonction de la concentration en Carbopol (figure II.2).

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

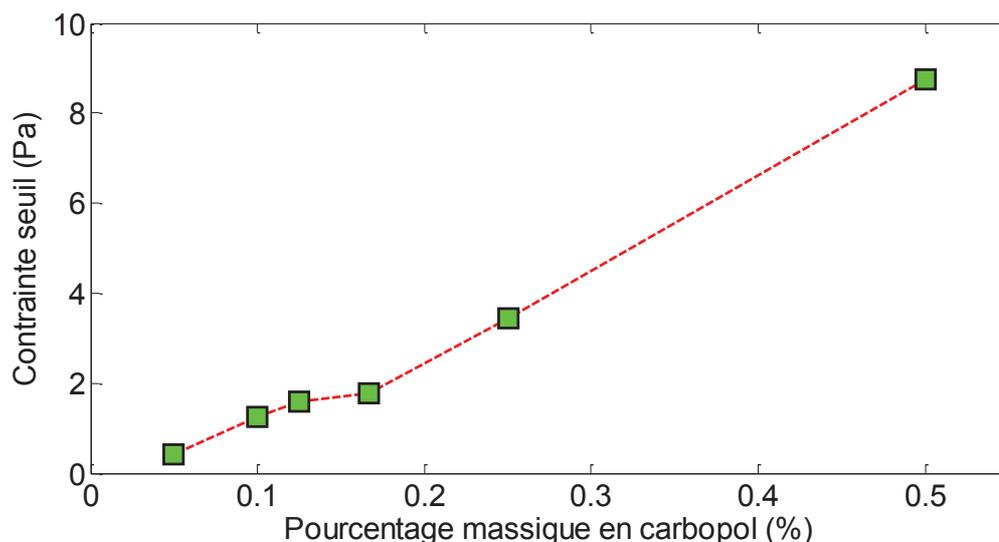


Figure II.2 :

Évolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration en Carbopol dans le gel.

Afin de déterminer la concentration optimale en Carbopol, des gouttes d'huile fluorée d'une centaine de micromètres de rayon ont été injectées dans des solutions de concentration croissante en Carbopol. Ces premières expériences ont été réalisées avec un produit commercial (du gel à cheveux 1er prix de chez Auchan...). Comme le montre le tableau II.2, si le gel est trop dilué, la sédimentation a lieu. Si, au contraire, la contrainte seuil est trop élevée, lors de leur formation dans la matrice, les gouttes ne relaxent plus totalement vers une forme sphérique car la force de rappel capillaire (par unité de surface) liée à la tension de surface est alors plus faible que la contrainte seuil. La concentration optimale ainsi trouvée correspond à une dilution 1/5 du gel commercial. Par la suite, des mesures rhéologiques effectuées sur un produit mieux calibré (le Carbopol ETD 2050 Lubrizol) ont montré qu'une telle dilution correspondait à une fraction massique en Carbopol de 0,125 %.

dilution $\frac{m_{gel}}{m_{total}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{10}$
sédimentation	Non observée	non observée	non observée	~ mm après 24h	≥2mm après 24h	≥2mm après 24h	rapide	rapide
relaxation de forme	pas de relaxation	relaxation	relaxation	relaxation	relaxation	relaxation	relaxation	relaxation

Tableau II.2 :

Évolution des phénomènes de sédimentation et de relaxation de forme de gouttes d'huile fluorée en fonction de la concentration du gel

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

La formulation du gel de Carbopol s'effectue de la façon suivante : le Carbopol est initialement sous la forme d'une poudre à dissoudre dans de l'eau. Le pH obtenu est alors de l'ordre de 3. En ajoutant une base dans l'eau, les chaînes acides s'ionisent et se gonflent de solvant (voir figure II.3). Le rayon hydrodynamique des pelotes de chaînes polyacryliques réticulées augmente jusqu'à ce que les chaînes se gênent entre elles.

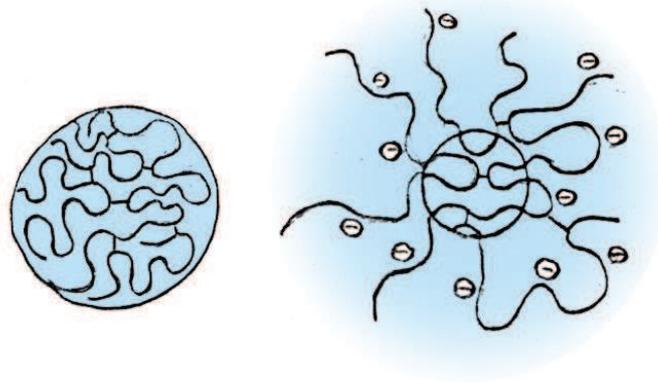


Figure II.3 :

À gauche : pelote de carbopol à pH 3. À droite : pelote après ajout d'une base. Le rayon hydrodynamique des agrégats réticulés augmente en fonction du pH.

Le comportement rhéologique de la solution peut passer alors de celui d'un fluide Newtonien à celui d'un fluide à seuil.

Afin d'obtenir des propriétés rhéologiques reproductibles, il est important de toujours respecter un protocole très strict de formulation du système. Nous avons choisi le mode suivant : nous faisons tout d'abord chauffer à 50°C dans un bécher 100 ml d'eau distillée. Le système est ensuite mis sous agitation à 165 tours par minute (agitation constante) et 0,5 g de poudre de Carbopol est ensuite incorporé petit à petit. On attend alors 40 minutes à cette température sous agitation. On laisse ensuite reposer 30 minutes en coupant le chauffage et l'agitation. Le pH est alors aux alentours de 3. On relance alors l'agitation à 230 tours par minute et on place un pH-mètre dans la solution. De la soude à 10 M est ajoutée goutte à goutte au système jusqu'à atteindre un pH de 7 (environ 0.5 ml). Le gel ainsi formé est à 0.5% massique, il peut ensuite être dilué avec de l'eau distillée afin d'ajuster la contrainte seuil.

ii Propriétés acoustiques du gel

Le gel de carbopol utilisé est composé de 99,825 % massique d'eau. Les mesures acoustiques montrent que la vitesse de phase dans un tel milieu est indépendante de la fréquence et globalement équivalente à celle de l'eau (voir figure II.4)

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

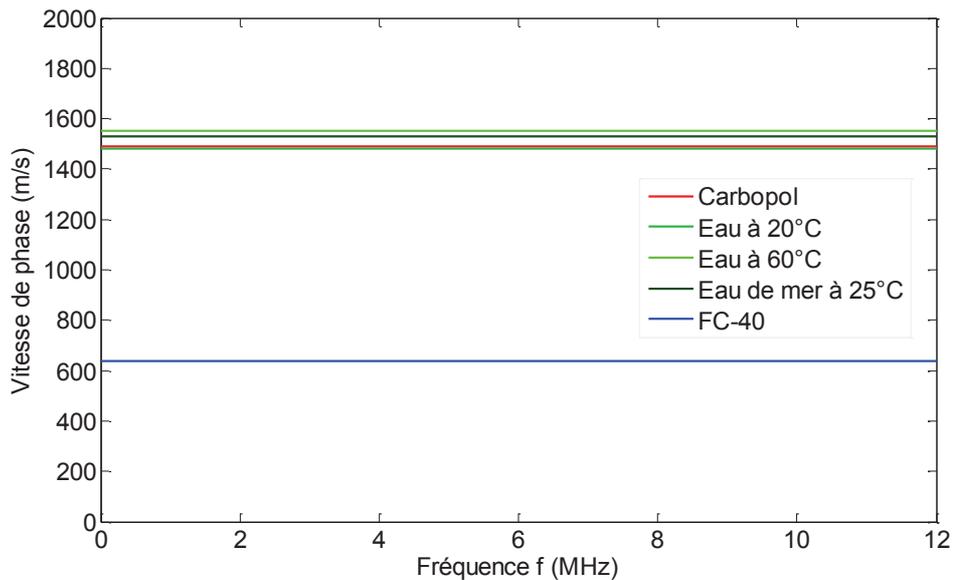


Figure II.4 :

Évolution de la vitesse de phase dans une solution de Carbopol ($C = 0,125\%$) en fonction de la fréquence en rouge. Les vitesses de phase mesurées dans l'eau (en vert: différente condition de température et de salinité) et dans l'huile fluorée (en bleu : Fluorinert FC 40) sont également présentées à titre comparatif.

En revanche, dans la gamme des fréquences ultrasonores, l'atténuation du gel de carbopol est supérieure à celle de l'eau (figure II.5). Comme nous le verrons plus tard, cette atténuation reste néanmoins largement inférieure à celle que nous mesurerons dans le système final.

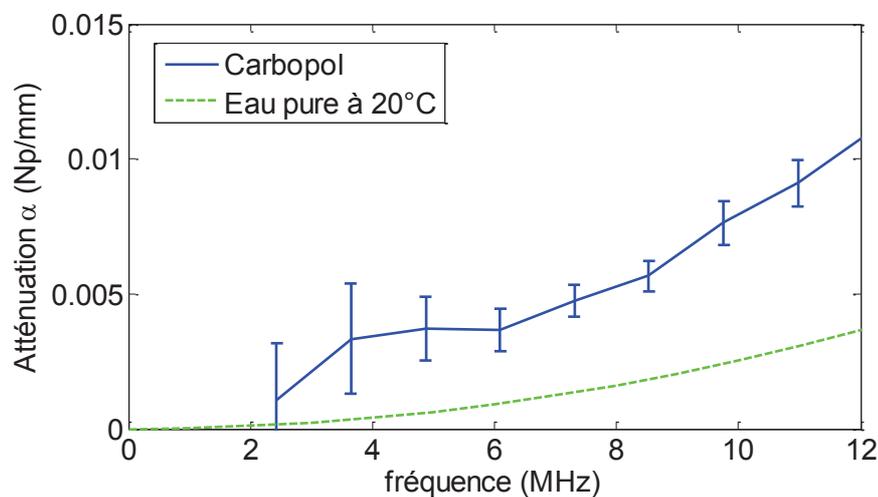


Figure II.5 :

Symboles bleus: courbe d'atténuation en fonction de la fréquence pour le gel de carbopol à 0,125% massique dans l'eau. Courbe verte: courbe d'atténuation de l'eau à partir de données issues de la littérature [60].

En conclusion, le fluide porteur utilisé semble en tout point adapté pour la réalisation des systèmes finaux puisqu'il permet de maintenir les gouttes en suspension tout en ayant des propriétés acoustiques très proches de celle de l'eau pure.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

II.1.3 Choix de la technique de mise en forme : Robotique

Les matériaux que nous cherchons ici à mettre en œuvre sont des émulsions. Pour pouvoir obtenir quelque chose d'exploitable, il nous faut une dispersion en taille la plus faible possible. Les techniques d'émulsification classiques ne sont donc, pour la plupart, pas appropriées car les distributions de tailles obtenues sont en général trop larges. Pour générer des gouttes les plus calibrées possibles, ce sont les techniques de la robotique ou de la microfluidique qui nous semblent les plus appropriées. Nous avons adapté le protocole établi par V. Leroy *et al* [19], initialement prévu pour la réalisation de bulles d'air calibrées dans le gel de Carbopol, à la formation de gouttes d'huile fluorée dans ce même gel.

a Description du montage et fabrication de gouttes calibrées

Le montage se compose d'une cuve, d'un système d'injection et d'un robot 3 axes (voir figure II.6). La cuve contient du carbopol et se trouve sur un plateau assurant au robot les déplacements selon les axes x et y . Le système d'injection est quant à lui constitué d'une aiguille non biseautée de diamètre calibré (0,15 mm de diamètre interne) relié à un pousse seringue (Harvard Apparatus). Cette aiguille est fixée à un bras d'injection se déplaçant selon l'axe z . Pour ce qui est du robot lui même, il peut aller jusqu'à des vitesses de déplacement maximales de 109 mm/s suivant x et y et de 23 mm/s suivant z . Il est entièrement pilotable par Matlab.

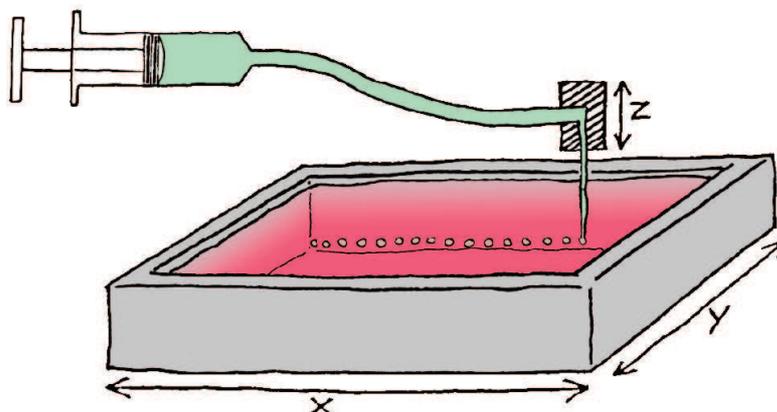


Figure II.6 :

Schéma du système d'injection robotisé. En vers, l'huile fluorée est injectée par un pousse-seringue dans la cuve contenant le carbopol (en rose).

Dans ce montage, l'huile sort de la seringue en déplacement par rapport à la matrice et des gouttes se décrochent de façon régulière. Le principe est de faire faire des allers-retours à la tête d'injection dans le gel selon l'axe x . Entre chacun de ces passages, une translation selon les axes y ou z est réalisée, ce qui permet d'éviter que l'aiguille ne passe deux fois au même endroit. Si seules des translations selon y sont réalisées entre les balayages en x , un plan de gouttes est généré. Il ne reste plus qu'à monter avec une translation en z et recommencer le même processus.

À condition d'avoir une vitesse de déplacement et un débit d'injection constants, toutes les gouttes formées pendant un déplacement selon l'axe x subissent les mêmes conditions de

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

décrochage et devraient donc, en toute rigueur, avoir toute la même taille ainsi que les travaux de Leroy *et al* l'ont démontré. Les premiers essais réalisés avec l'huile fluorée confirment bien la possibilité de réaliser des gouttes très calibrées avec un tel système (figure II.7).

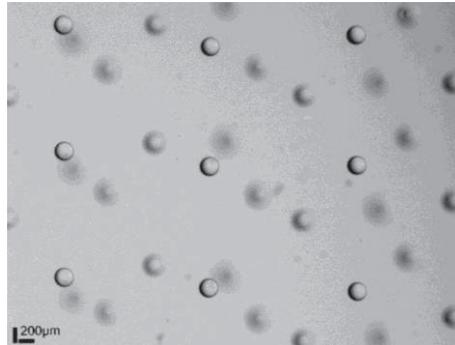


Figure II.7 :

Cliché de microscopie optique d'une émulsion d'huile fluorée FC 40 dans le gel de Carbopol ($C = 0,125\%$). Les gouttes sont figées sur la trajectoire d'injection. 9 gouttes sont sur le plan focal du microscope. Elles appartiennent au même plan d'injection. Les autres, plus basses, appartiennent à un autre plan d'injection.

Plusieurs paramètres permettent de contrôler la taille des gouttes formées. La contrainte seuil et le diamètre interne de l'aiguille d'injection en font partie mais ce ne sont pas les plus facilement modulables. Les paramètres offrant le plus de liberté sont la vitesse de déplacement du bras robotique et le débit d'injection du pousse-seringue qui peuvent être modifiés sans avoir à arrêter l'expérience. Mieux encore : ces paramètres sont pilotables par Matlab. Il est donc possible d'inclure des variations de vitesse de déplacement du bras robotique et du débit d'injection dans le programme de pilotage du robot.

Pour être capable de calibrer des tailles de gouttes, il faut pouvoir mesurer celles-ci avec précision. Ce travail est fait par microscopie binoculaire (figure II.8). Les photos sont prises avec un zoom permettant d'obtenir le plus grand nombre de pixels par goutte (une goutte doit couvrir sa plus grande surface possible sur l'image sans déborder, cela permet de minimiser l'erreur sur la mesure). Le traitement se fait ensuite à l'aide d'un programme automatisé sur Matlab. Les images y sont binarisées, ce qui permet de mesurer des surfaces et d'en déduire le rayon.



Figure II.8 :

Différentes étapes de l'analyse d'une image obtenue par microscopie optique. De l'image non traitée (gauche) à la détermination de l'aire et du rayon (droite) en passant par la binarisation (centre). Les 3 images sont à la même échelle.

L'automatisation d'une telle analyse permet de travailler sur de grandes quantités de données et d'obtenir des mesures statistiquement significatives de la taille et de la polydispersité des émulsions (figure II.9).

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

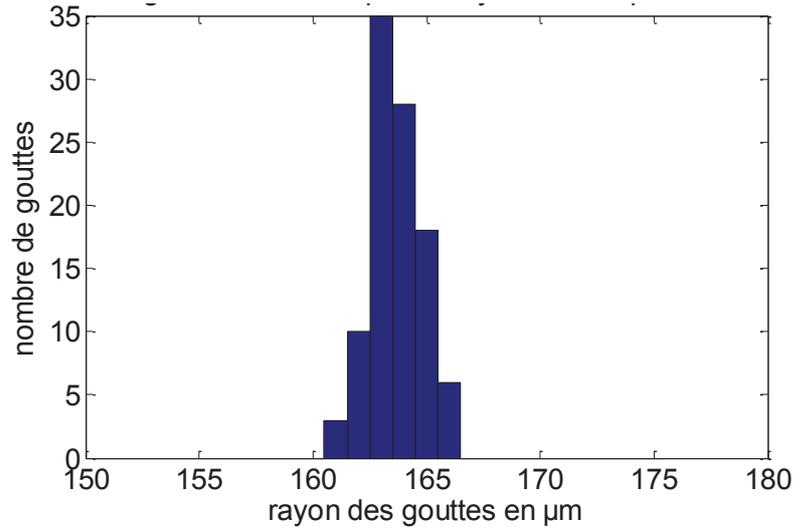


Figure II.9 :

Histogramme de distribution des tailles de gouttes d'émulsion. Le rayon moyen est ici de $163,7 \mu\text{m}$ à $0,2 \%$ près. Mesure sur 100 gouttes formées à un débit de $20 \mu\text{L}/\text{min}$ et à une vitesse de $23,4 \text{ mm}/\text{s}$.

Des mesures de tailles ont été faites pour de nombreuses configurations de vitesse et de débit. D'un point de vue empirique, il a été possible d'extraire une courbe maîtresse de l'évolution du rayon en fonction du rapport de la vitesse de déplacement sur le débit d'injection (figure II.10). Cette courbe sera ensuite utilisée comme une abaque afin de sélectionner les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir des tailles de gouttes données. De ces distributions de taille, nous pouvons déduire le diamètre moyen $\langle 2R \rangle$ des gouttes ainsi que l'écart-type σ de la distribution. Par la suite, nous appellerons polydispersité le rapport $\sigma/\langle R \rangle$.

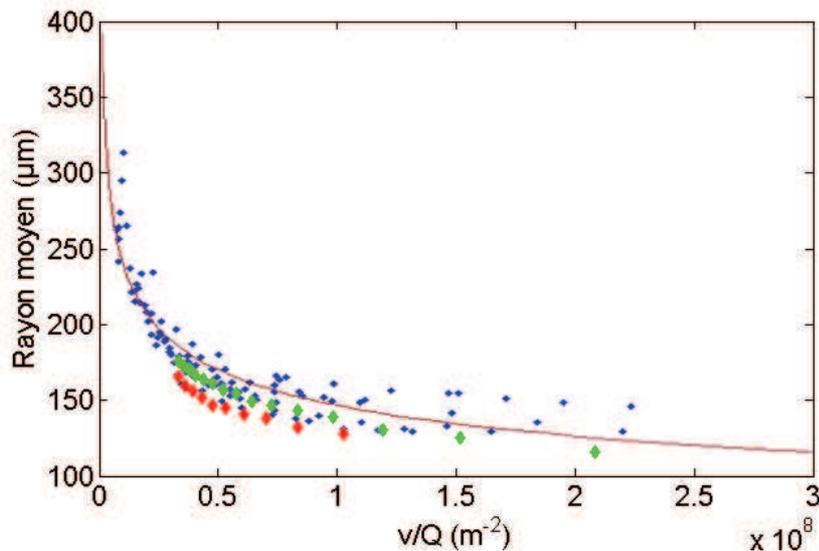


Figure II.10 :

Variation du rayon R des gouttes en fonction du rapport vitesse de déplacement du bras d'injection v sur débit d'injection Q dans la seringue. En vert, formation de gouttes dans un gel de carbopol à $0,25\%$ massique. En rouge, formation de gouttes dans un gel de carbopol à $0,125\%$ massique. En bleu, gouttes formées dans du gel à cheveu

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

dilué 4 fois. La courbe continue violette résulte du paramétrage des données par une loi empirique du type $R = A \cdot (v/Q)^\alpha$ où A et α sont les deux paramètres ajustables (ici $A = 7,1 \cdot 10^3$ et $\alpha = 0,21$).

Cette courbe suit une loi empirique de type $R \propto (v/Q)^{-\alpha}$ (avec $\alpha = 0,21$ pour le paramétrage présenté sur la figure II.10).

Par ailleurs, remarquons également que, dans des conditions données (v et Q constants), les gouttes ont le même volume (V_g) et se décrochent donc de façon périodique (avec une distance entre gouttes d_p).

$$d_p = \frac{v \cdot V_g}{Q} \quad (12)$$

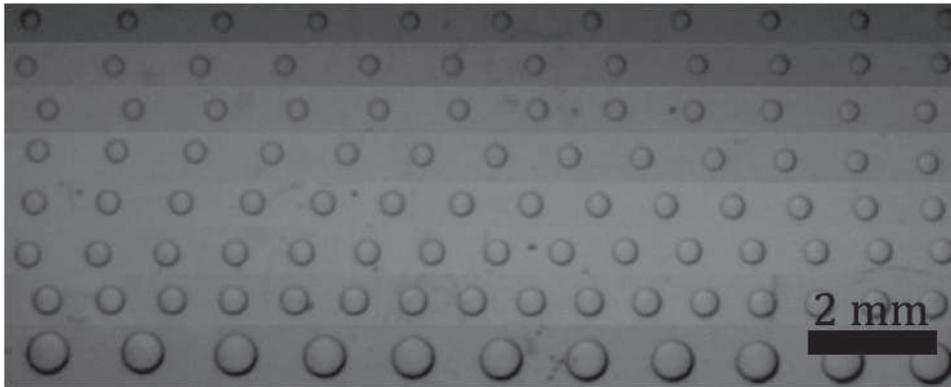


Figure II.11 :

Clichés de microscopie optiques de lignes de gouttes obtenues pour différentes valeurs du rapport v/Q . Les gouttes sont disposées de manière périodique sur une même ligne d'injection.

Sur la figure II.11, nous présentons différentes tailles de gouttes obtenues avec des valeurs variables du rapport v/Q . On peut noter l'espacement très régulier des gouttes au sein d'une même ligne. Par ailleurs, il est important, pour des raisons de régularité de l'injection, que l'huile soit introduite de la façon la plus continue possible. Les temps de mise en pression du système (du pousse-seringue à l'aiguille d'injection) ne sont pas négligeables à l'échelle d'une ligne d'injection. Ce temps est d'environ 2 secondes pour un balayage qui dure environ 4 secondes pour une ligne (pour une vitesse de 23,4 mm/s). Ainsi, si l'injection était stoppée entre chaque balayage en x , la mise en pression prendrait la moitié de la longueur des lignes et la calibration correcte des gouttes injectées ne pourrait plus être assurée.

L'injection en continu est donc une condition indispensable à la calibration de l'émulsion. Le débit doit rester constant du début à la fin de l'émulsification. Entre chaque ligne, la tête d'injection tourne et le champ de vitesse perçu par les gouttes en formation est donc modifié. Cela entraîne des irrégularités de décrochage des gouttes et leur taille n'est donc plus du tout contrôlée dans ces zones périphériques (voir figure II.12). Nous supprimons *a posteriori* ces gouttes situées en périphérie de l'échantillon par aspiration à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

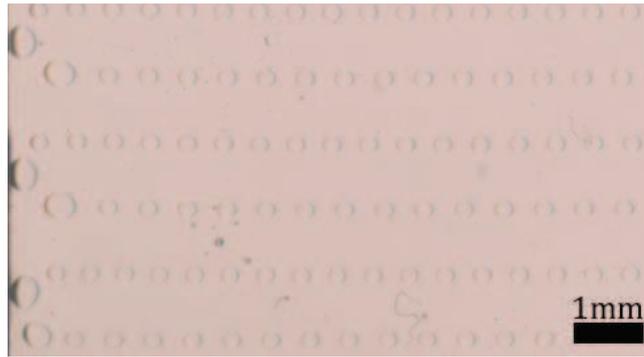


Figure II.12 :

Cliché de microscopie optique de la bordure de l'injection. Les gouttes situées en périphérie sont de tailles très différentes des autres. Lors du changement de direction de l'injecteur, on observe une perte de contrôle de la taille des gouttes.

b Contrôle de la fraction volumique en phase dispersée

La fraction volumique sélectionnée détermine les paramètres d'entrée du programme de contrôle du robot. Avec une vitesse de déplacement et un débit fixés, il faut parcourir une certaine distance d dans le gel pour atteindre le volume d'huile à injecter.

D'un point de vue technique, la cuve étant géométriquement limitée, il va falloir découper cette distance d en un nombre de fois la longueur à parcourir selon l'axe x dans la cuve. Pour éviter de passer plusieurs fois par le même endroit, il y a des translations en y ou z entre chaque balayage en x . On forme des plans de gouttes par des translations en y entre les allers-retours selon x . Des translations en z permettent de superposer ces plans de gouttes.

Un paramètre important à respecter est la distance entre les balayages en x , si les lignes sont trop proches, les gouttes peuvent coalescer (il faut une distance supérieure ou égale à $1,1R$).

Une fois que l'émulsion est prête, elle est versée dans la cellule utilisée pour les mesures acoustiques (figure II.13) et sont donc disposés de façon totalement aléatoire dans la cuve.

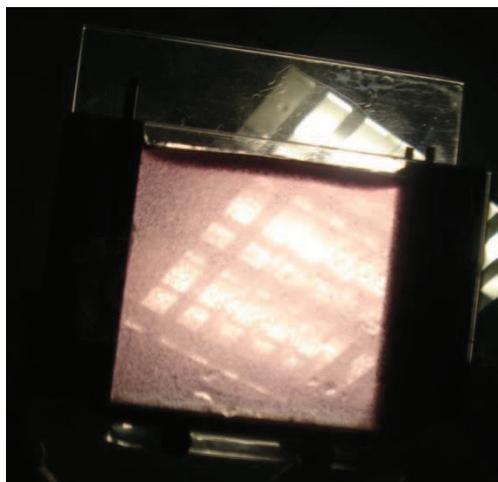


Figure II.203:

Cuve de PMMA utilisée pour les mesures acoustiques contenant un échantillon.

II.2 Caractérisation Acoustique

II.2.1 Montage expérimental et principe des mesures

a Montage

Les expériences acoustiques et leur analyse ont été réalisées par Benoit Mascaro et Thomas Brunet (I2M). La mesure est effectuée dans un aquarium par une technique de spectroscopie ultrasonore en multi-écho. Les ondes sont générées par des transducteurs à bande large (centré à 2,25; 5 et 10 MHz) d'un pouce de diamètre. L'échantillon est mis dans une cuve de poly(méthyl métacrylate) (PMMA) de dimensions en $10 \times 10 \times 1,5 \text{ cm}^3$ en interne placée à la distance de Rayleigh (qui est la distance pour laquelle l'amplitude du signal est la plus élevée et qu'on appelle également la distance limite de champ proche) du transducteur pour optimiser l'amplitude du signal. La cellule doit avoir une épaisseur interne suffisante (15 mm) pour séparer les différents échos réfléchis par les différentes interfaces du système (qui sont au nombre de 4 comme on peut le voir sur la figure II.14). La cellule est placée de façon à ce que ses parois soient perpendiculaires à la direction d'émission du transducteur. Les mesures effectuées étant systématiquement comparées à la mesure de référence (effectuée dans de l'eau pure), la contribution des parois de PMMA peut être éliminée. Le transducteur a dans ce cas la double fonction d'émetteur/récepteur.

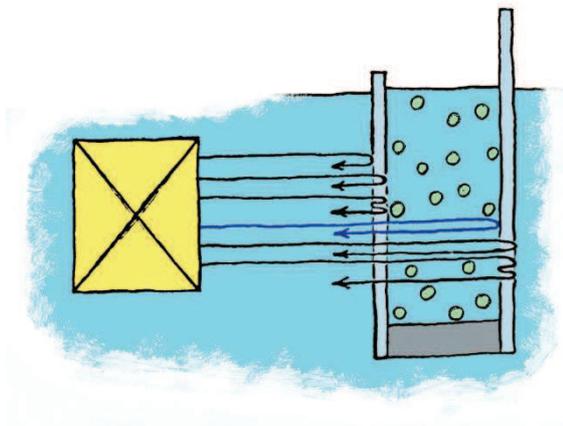


Figure II.14 :

Représentation schématique du montage utilisé pour mesurer les propriétés acoustiques des émulsions. Le signal est émis par l'émetteur (en jaune sur le schéma) qui fait également office de récepteur. Les flèches représentent les différents trajets possiblement suivis par les ondes acoustiques du fait de la présence des 4 interfaces présentes dans le système. Les ondes suivant le trajet en bleu sont les premières à parvenir au récepteur après traversée de l'échantillon. Elles contiennent donc l'information sur l'échantillon.

Les transducteurs sont constitués d'éléments piézoélectriques. Pour générer une onde acoustique, un signal électrique excite ces éléments sur une bande de fréquence choisie. Les vibrations du cristal piézoélectrique de l'émetteur/récepteur ainsi produites génèrent une onde acoustique qui se propage dans le milieu environnant. À chaque fois que l'onde générée rencontre une interface, la rupture d'impédance acoustique entre les deux milieux entraîne une réflexion d'une partie de l'onde et la transmission du signal complémentaire. Ainsi, différents

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

échos sont générés aux différents passages d'interfaces (voir figure II.14). Ces différents échos arrivent jusqu'au transducteur en ayant parcouru différentes distances. Les variations de pression qui en résultent au niveau de la membrane de l'émetteur/récepteur excitent l'élément piézoélectrique du transducteur qui retransmet ainsi ces variations de pression sous la forme d'un signal électrique mesurable avec un oscilloscope.

La mesure est tout d'abord effectuée sur une référence (eau pure) avant d'être pratiquée sur l'échantillon. Les premiers échos ne traversent pas la cellule de mesure mais sont réfléchis par sa première paroi. Ils sont donc inchangés par la présence de l'échantillon. L'écho suivant (en bleu sur la figure II.14) est le premier qui revient à l'émetteur/récepteur après avoir traversé l'échantillon. Il détient l'information sur le matériau et sera utilisé pour en déduire ses propriétés acoustiques. Sur la figure II.15, nous présentons un exemple du type de signal temporel obtenu avec et sans échantillon.

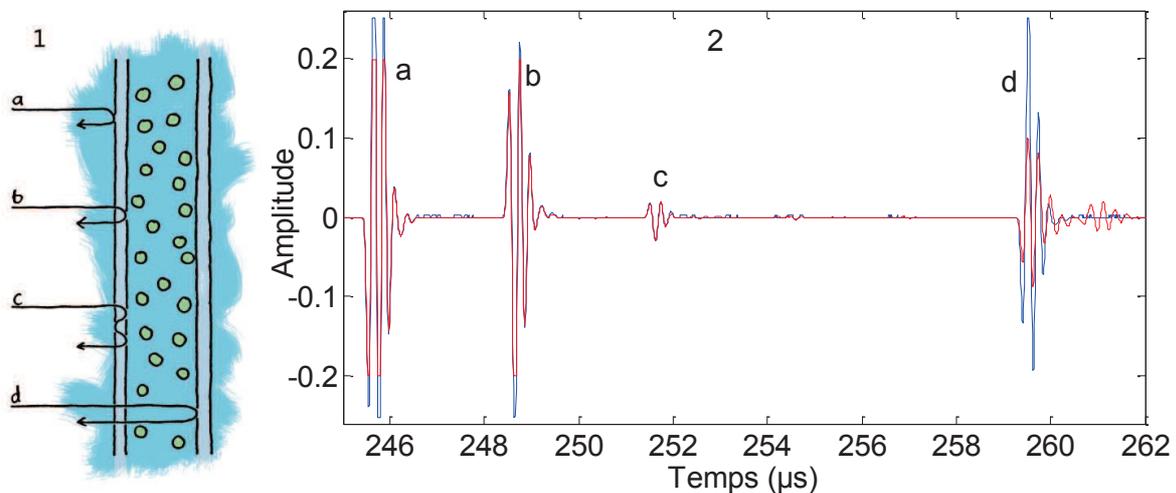


Figure II.15 :

1 : Schéma représentatif des quatre premiers échos observés sur la mesure temporel. 2 : Signaux temporels bruts. Les paquets d'ondes a, b et c du spectre correspondent respectivement aux échos a, b et c du schéma. Le paquet d'onde d traverse la cuve et contient donc l'information sur le comportement de l'émulsion. En bleu est représenté le signal de référence, il y a de l'eau dans la cuve. En rouge est représenté le signal avec l'échantillon. Le paquet d'onde d perd en amplitude car les gouttes d'huiles fluorées diffusent l'onde. Le signal est aussi plus étalé dans le temps car les gouttes disposent de vitesses de propagation plus basses. Cette déformation ne se retrouve pas sur les trois premiers paquets d'onde car ils n'ont pas traversés la cellule. La différence d'amplitude sur les paquets a et b n'est dû qu'à la saturation du signal.

b Extraction des propriétés acoustiques de l'émulsion

Une fois les signaux temporels obtenus (avec échantillon et référence), on leur applique une transformée de Fourier (TF) qui nous permet d'obtenir un spectre en fréquence s'exprimant par des valeurs complexes comprenant un module et une phase. En prenant le rapport des modules entre le spectre de référence (gel seul) et celui passant dans l'échantillon, on peut obtenir le spectre d'atténuation dû à la présence de l'émulsion résonante en fonction de la fréquence.

Pour déterminer la vitesse de phase, on utilise la phase des spectres des signaux. Pour chaque fréquence, il y a un décalage de phase entre le spectre du signal de référence et celui ayant

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

traversé l'échantillon. Cela correspond à un décalage temporel entre les temps d'arrivée des signaux. Connaissant l'épaisseur d'échantillon traversé par l'onde acoustique et la vitesse de phase dans le milieu de référence, il est possible de calculer la vitesse de phase dans l'échantillon pour chaque fréquence.

II.2.2 Résultats et discussions

a Observation des phénomènes de résonance

Les premières mesures effectuées sur des émulsions mettent en évidence des pics sur le spectre d'atténuation (figure II.16). Les positions en fréquence de ces pics correspondent à des domaines de variation importante de la vitesse de phase. Ces pics sont les signatures des résonances que nous souhaitons observer, chacun de ces pics correspondant à un mode de résonance. Par ailleurs, nous constatons que le signal mesuré est très différent de celui du gel pur.

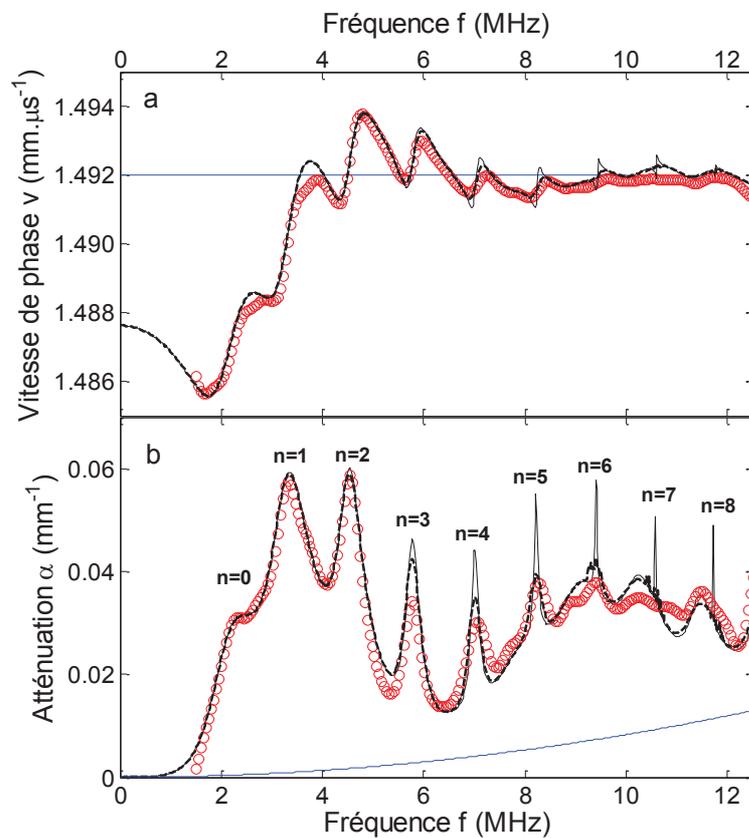


Figure II.16 :

En rouge : mesures expérimentales de la variation de vitesse de phase (a) et de l'atténuation (b) en fonction de la fréquence obtenue pour une émulsion de diamètre moyen $\langle 2R \rangle = 208 \mu\text{m}$, de fraction volumique $\phi_v = 0,23\%$. En bleu : mesure de la vitesse de phase et de l'atténuation en fonction de la fréquence pour le gel de carbopol seul. En trait continu noir, paramétrage des données par le modèle "Independent Scattering Approximation" (ISA) en supposant des gouttes parfaitement calibrées de rayon $R = 104 \mu\text{m}$. Paramétrage obtenu en laissant ϕ_v et v_1 comme paramètres ajustables : $v_1 = 645 \text{ m/s}$; $\phi_v = 0,23\%$. En trait pointillé noir, paramétrage des données par le modèle "Independent Scattering Approximation" (ISA) en supposant des gouttes de rayon $R = 104 \mu\text{m}$ et de polydispersité $\sigma/\langle 2R \rangle = 1\%$. Paramétrage obtenu en laissant ϕ_v et v_1 comme paramètres ajustables: $v_1 = 645 \text{ m/s}$; $\phi_v = 0,23\%$.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

Le premier mode ($n = 0$) correspond à ce que l'on appelle la résonance monopolaire. Le volume des gouttes résonantes subit des oscillations temporelles de pressurisation/dépressurisation : le volume d'une cavité est soit augmenté soit diminué de manière isotrope en fonction du temps.

Pour le deuxième mode ($n = 1$), les résonateurs subissent une déformation non isotrope qui se traduit par une oscillation du centre de gravité de l'inclusion.

Les résonances de modes suivantes correspondent à des géométries de déformation de plus en plus complexes. Les résonances de modes d'ordres supérieurs s'incrémentent par ajout d'une demi-longueur d'onde par ordre de résonance.

Pour chaque mode de résonance, l'onde excitatrice et la réponse mécanique de l'inclusion peuvent être soit en phase, soit en opposition de phase. Prenons le premier mode de résonance comme exemple : pour des fréquences de valeurs inférieures ou égales à la fréquence du sommet du pic, la réponse de l'inclusion est en phase avec l'excitation : le volume de l'inclusion diminue quand la pression augmente et vice-versa (voir figure II.17a). Au-delà de cette valeur de la fréquence, la réponse est en opposition de phase et c'est alors le phénomène inverse qui se produit : le volume de l'inclusion diminue avec la pression. C'est ce comportement en opposition de phase qui est à l'origine des propriétés singulières de propagation des ondes dans un tel matériau.

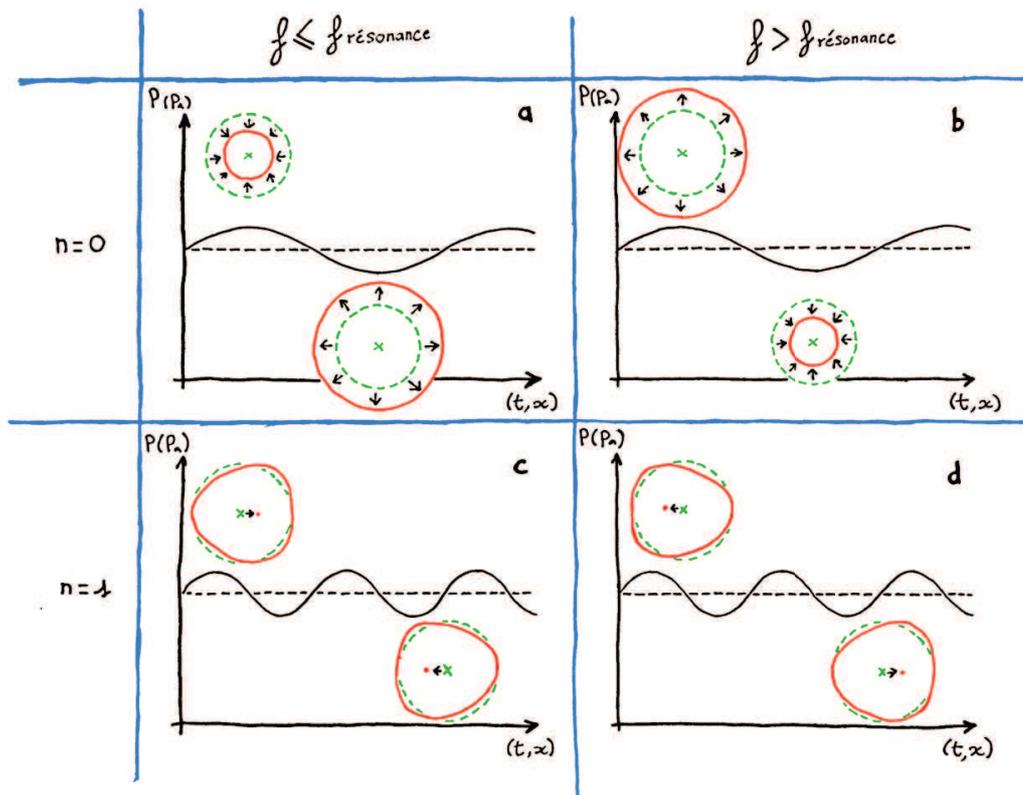


Figure II.17 :

Représentation schématique des résonances de modes 0 et 1 en phase puis en opposition de phase. En vert, positions et formes des résonateurs au repos (les croix vertes sont les centres de gravité des objets au repos). En rouge, volumes et formes dynamiques des résonateurs au passage des ondes. Les points rouges sont les centres de gravités dynamiques des objets au passage des ondes.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

Afin de modéliser le nombre d'onde effectif d'une émulsion résonante, nous avons utilisé le modèle des diffuseurs indépendants ("Independent Scattering Approximation" ou ISA) [61] qui est bien adapté au cas d'un matériau constitué d'une distribution aléatoire et de faible concentration de diffuseurs dans une matrice continue. Dans ce modèle, chaque inclusion diffuse les ondes de façon indépendante et l'on considère qu'il n'y a aucun couplage entre les diffuseurs.

Soient $k_0 = \omega/v_0 + i\alpha_0$ et $k_1 = \omega/v_1 + i\alpha_1$ les vecteurs d'onde de propagation de l'onde de pression dans la matrice (0) et dans les inclusions (1) et ω la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence). v_i et α_i sont respectivement les vitesses de phases et atténuations dans la matrice (0) et dans les inclusions (1). De même, ρ_0 et ρ_1 sont les masses volumiques de la matrice et des inclusions. On définit également le vecteur d'onde effectif de l'onde se propageant dans le milieu composite :

$$k_{\text{eff}} = \omega/v + i\alpha$$

où v et α sont respectivement la vitesse de phase et l'atténuation du milieu effectif. Dans le cadre de l'approximation ISA, ce vecteur d'onde effectif s'écrit:

$$k_{\text{eff}}^2 = \left(\frac{\omega}{v} + i\alpha\right)^2 = k_0^2 + 4\pi n_g f_s(0) \quad (13)$$

où n_g est le nombre de goutte par unité de volume ($\Phi_v = \frac{4}{3}\pi n_g R^3$) et

$$f_s(0) = \frac{1}{ik_0} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)A_n \quad (14)$$

est la fonction de diffusion vers l'avant associée à chaque inclusion. A_n est le coefficient de diffusion modal (équation 15 et 18, figure II.20), c'est une fonction comprenant des produits $k_0.R$ et $k_1.R$ ainsi que des rapports ρ_1/ρ_0 et v_1/v_0 .

$$A_n = -\frac{qj'_n(k_0R)j_n(k_1R) - j_n(k_0R)j'_n(k_1R)}{qh'_n(k_0R)j_n(k_1R) - h_n(k_0R)j'_n(k_1R)} \quad (15)$$

où $q = (\rho_1 k_0)/(\rho_0 k_1)$, h_n est la fonction sphérique de Hankel et j_n la fonction sphérique de Bessel.

Dans notre système, nous avons: $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$; $v_0 = 1492 \text{ m/s}$; $\alpha_0 = 83 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^{-1} \text{ MHz}^{-2}$ pour la matrice de Carbopol et $\rho_1 = 1,85 \text{ g/cm}^3$; $v_1 = 640 \text{ m/s}$ et une fraction volumique $\phi_v = 0,25\%$ et un rayon moyen $R = 104 \text{ }\mu\text{m}$ pour les gouttes d'huile fluorée.

Pour ce paramétrage des données expérimentales de ce modèle, nous avons utilisé les valeurs expérimentales de R , ρ_0 , ρ_1 , v_0 , α_0 et laissé ϕ_v et v_1 comme uniques paramètres libres. Le meilleur paramétrage obtenu est présenté en trait continu noir sur la figure II.16. Les valeurs optimales trouvées pour v_1 (645 m/s) et ϕ_v (0,23%) sont très proches des valeurs expérimentales. Nous pouvons donc conclure que le modèle décrit qualitativement les données de façon très satisfaisante [62]. Au niveau quantitatif, le paramétrage est très bon pour ce qui concerne les résonances d'ordre les plus bas ($n = 0, 1$ et 2) mais devient moins performant pour les ordres plus élevés. Ce désaccord est dû à la polydispersité des diffuseurs qui ne peut pas être nulle dans la réalité. Il est possible d'injecter la polydispersité mesurée dans le système à partir des histogrammes tels que celui de la figure II.13. Dans le cas présenté figure II.16, la polydispersité de $\sim 1\%$ a été introduite dans le modèle et on constate une très nette amélioration de l'accord théorie/expériences (figure II.16 : courbe en tirets noirs). Il est clair que le modèle utilisé est très bien adapté à notre cas, l'approximation de l'ISA, valable pour une faible concentration en

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

diffuseurs dispersés aléatoirement, est donc tout à fait raisonnable, ce qui n'est pas surprenant pour une valeur aussi faible de la fraction volumique.

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés acoustiques en fonction de la taille et de la fraction volumique des inclusions. Sur la figure II.18, nous présentons les données obtenues avec une fraction volumique plus élevée de gouttes de rayon moyen également plus élevé ($\phi_v = 6\%$; $\langle R \rangle = 175 \mu\text{m}$). Bien que la fraction volumique soit beaucoup plus élevée dans le second cas, le modèle ISA permet encore de décrire de façon très satisfaisante les données expérimentales. L'ajustement sans (trait continu) et avec (en tirets) polydispersité est obtenu en convergeant là aussi sur des valeurs très proches de ϕ_v (5,8% au lieu de 6%) et v_1 (645 m/s pour 640).

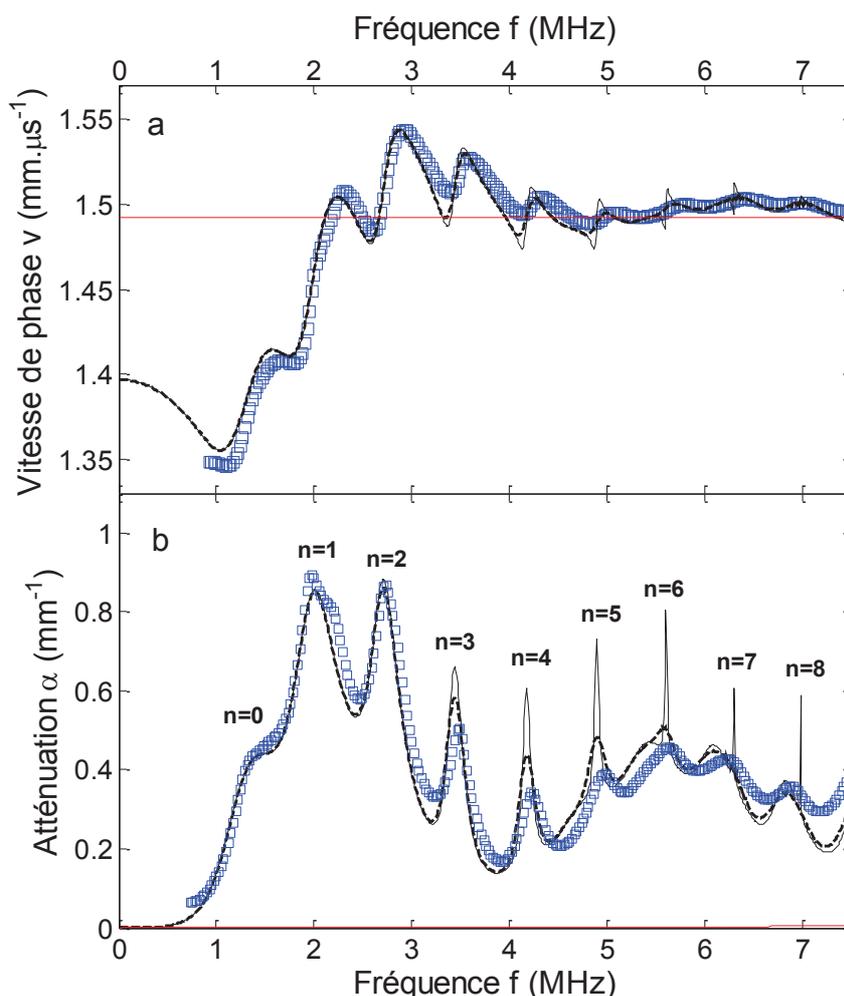


Figure II.18 :

En bleu : mesures expérimentales de la variation de vitesse de phase (a) et de l'atténuation (b) en fonction de la fréquence, obtenues pour une émulsion de diamètre moyen $\langle 2R \rangle = 350 \mu\text{m}$, de fraction volumique $\phi = 6\%$. En rouge : mesure de la vitesse de phase et de l'atténuation en fonction de la fréquence pour le gel de carbopol seul. En trait continu noir, paramétrage des données par le modèle "Independent Scattering Approximation" (ISA) en supposant des gouttes parfaitement calibrées de rayon $R = 175 \mu\text{m}$. Paramétrage obtenu en laissant ϕ et v_1 comme paramètres ajustables: $v_1 = 645 \text{ m/s}$; $\phi_v = 5,8\%$. En trait pointillé noir, paramétrage des données par le modèle "Independent Scattering Approximation" (ISA) en supposant des gouttes de rayon $R = 175 \mu\text{m}$ et de polydispersité $\sigma/\langle 2R \rangle = 1\%$. Paramétrage obtenu en laissant ϕ et v_1 comme paramètres ajustables: $v_1 = 645 \text{ m/s}$; $\phi_v = 5,8\%$.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

Les spectres d'atténuation et de vitesse de phase diffèrent fortement tant en intensité qu'en fréquence lorsque les tailles et fractions volumiques changent (figure II.19 a et b). Néanmoins, les courbes se recouvrent de façon remarquable en utilisant des échelles adimensionnées (figure II.19 c et d). Ainsi, nous pouvons montrer les lois de variation suivantes des fréquences de résonance, atténuation et écart relatif de vitesses de phases avec la fraction volumique [62] :

$$\Delta v/v_0 \sim \phi_v \quad (16)$$

$$\Delta\alpha/k'_0 \sim \phi_v \quad (17)$$

où f_{res} est la fréquence des pics de résonance, $\Delta v = v - v_0$; $\Delta\alpha = (\alpha - \alpha_0)$ et $k'_0 = \text{Re}(k_0) = 2\pi/\lambda_0$ avec λ_0 la longueur d'onde de l'onde acoustique dans la matrice.

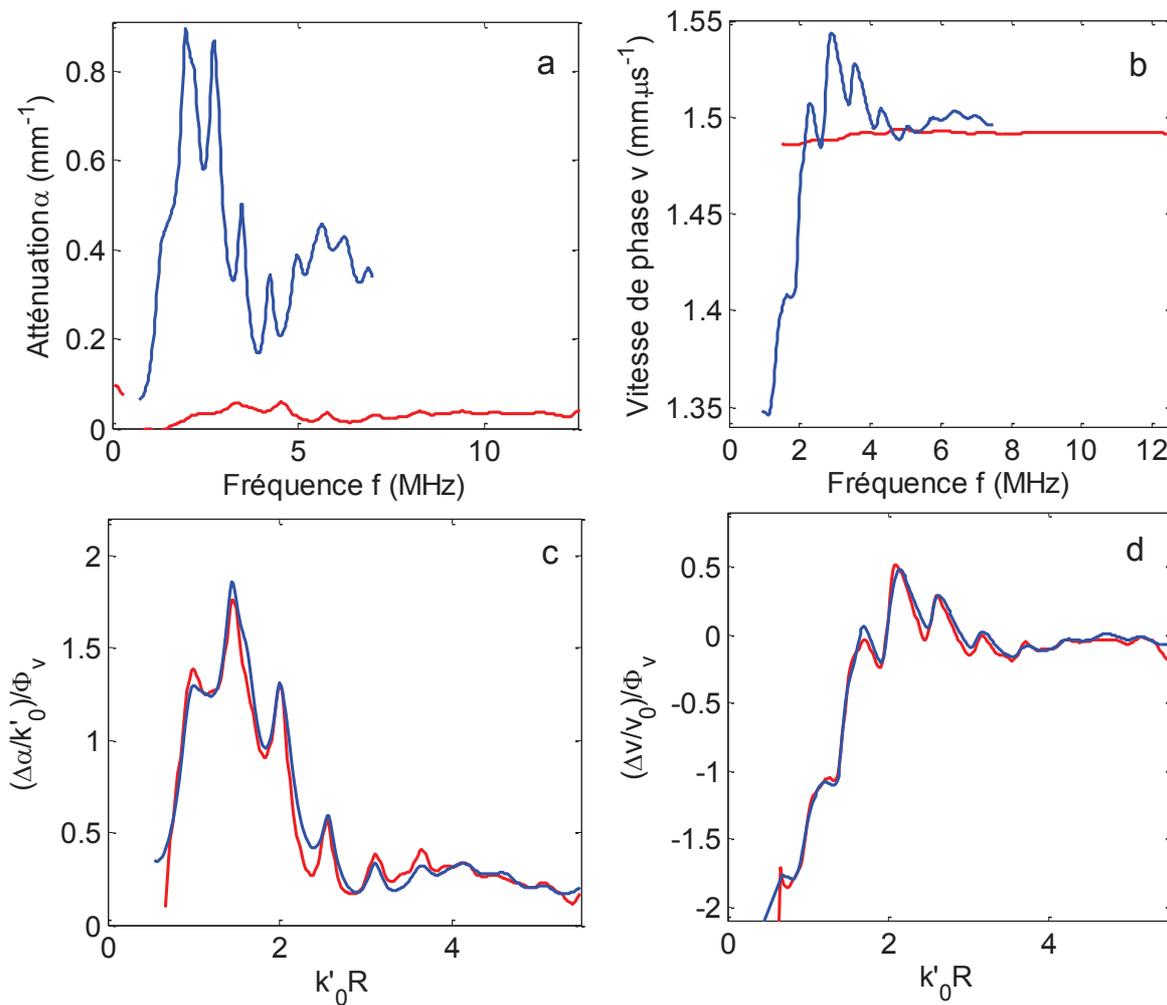


Figure II.19 :

Spectres fréquentiels d'atténuation (a) et de vitesse de phase (b) de deux émulsions de taille et de fraction volumique différentes ; (c) et (d) représentations en échelles adimensionnées. Courbe en rouge: $\langle R \rangle = 175 \mu\text{m}$; $\phi_v = 6\%$; courbe bleue: $\langle R \rangle = 104 \mu\text{m}$; $\phi_v = 0,25\%$.

Notons enfin que les variations de phase mesurées sont relativement faibles pour les fractions volumiques étudiées ici. Nous mesurons au maximum (figure II.18) une variation de vitesse de 150 m/s qui reste faible par rapport à la vitesse moyenne (~ 1500 m/s). On reste par conséquent très loin d'un effet dit « méta » pour lequel la vitesse de phase deviendrait négative.

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

b Influence de la polydispersité

Nous avons vu précédemment que, du fait de la polydispersité des émulsions (~1%), les pics de résonance des modes élevés ($n=6, 7, 8\dots$) sont très affectés. Dans ce paragraphe, nous nous sommes justement penchés sur la dépendance du signal acoustique, et notamment sur la présence ou non des résonances, avec la polydispersité du système.

Dans les équations (13) et (14) du modèle ISA, les coefficients modaux (A_n) peuvent être exprimés ainsi :

$$A_n = |A_n|e^{i.\arg(A_n)} \quad (18)$$

Le modèle de diffusion est composé d'une somme de coefficients modaux de chaque mode n . En paramétrant les données expérimentales dans le modèle ISA, il est possible de déduire les variations de module $|A_n|$ et de phase ($\arg(A_n)$) associées à chaque mode en fonction du produit $k'_0.R$ (figure II.20 a et b). Le phénomène de résonance s'affine de plus en plus à mesure que les modes sont d'ordres supérieurs.

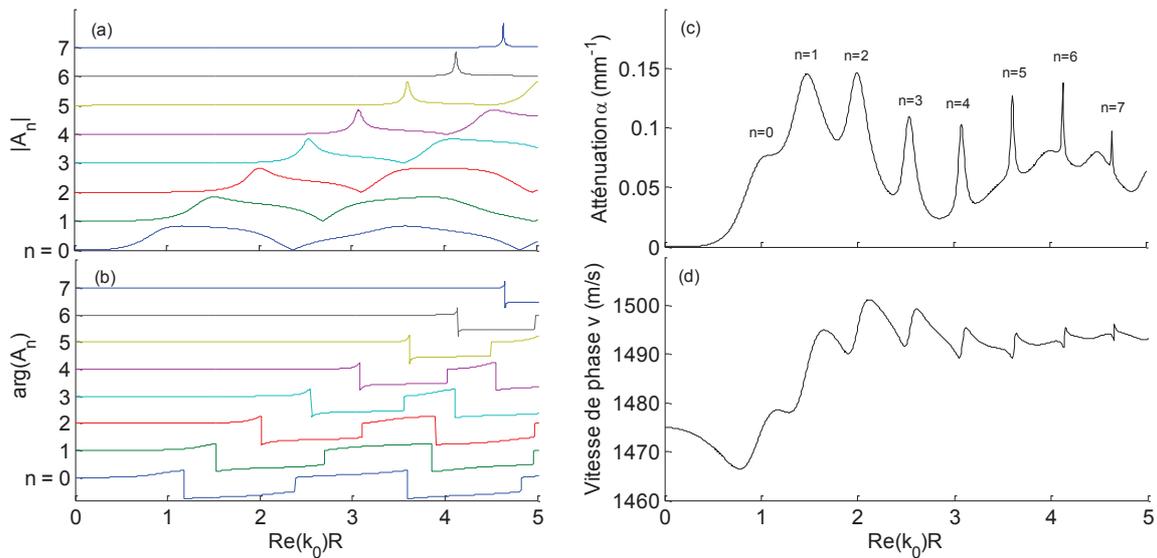


Figure II.20 :

Calcul théorique des coefficients de diffusion A_n : modules $|A_n|$ (a) et phase (b) pour une goutte d'huile FC40 dans une matrice de gel carbopol. Calcul du nombre d'onde effectif d'une émulsion de fraction volumique $\Phi = 1\%$: coefficient d'atténuation (c) et vitesse de phase (d). Les courbes sont présentées en fonction du produit $k'_0.R$.

En utilisant les courbes de variation de $|A_n|$ avec la fréquence, il est possible d'extraire les valeurs des fréquences de résonance f_{res} ainsi que la largeur à mi-hauteur Δf_{res} pour chacun des modes. Ceci permet de définir le facteur de qualité des résonances Q_{res} :

$$Q_{res} = f_{res} / \Delta f_{res}$$

Avec le système d'émulsification robotisé, il est par ailleurs possible de générer des émulsions de polydispersité contrôlée. Il suffit pour cela de faire varier la vitesse du bras d'injection pendant la réalisation de l'émulsion. Les distances à parcourir à chaque vitesse ont été choisies afin de

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

réaliser des échantillons ayant des distributions de tailles gaussiennes et des valeurs croissantes de polydispersité entre 1 et 13% ([63] figure II.21).

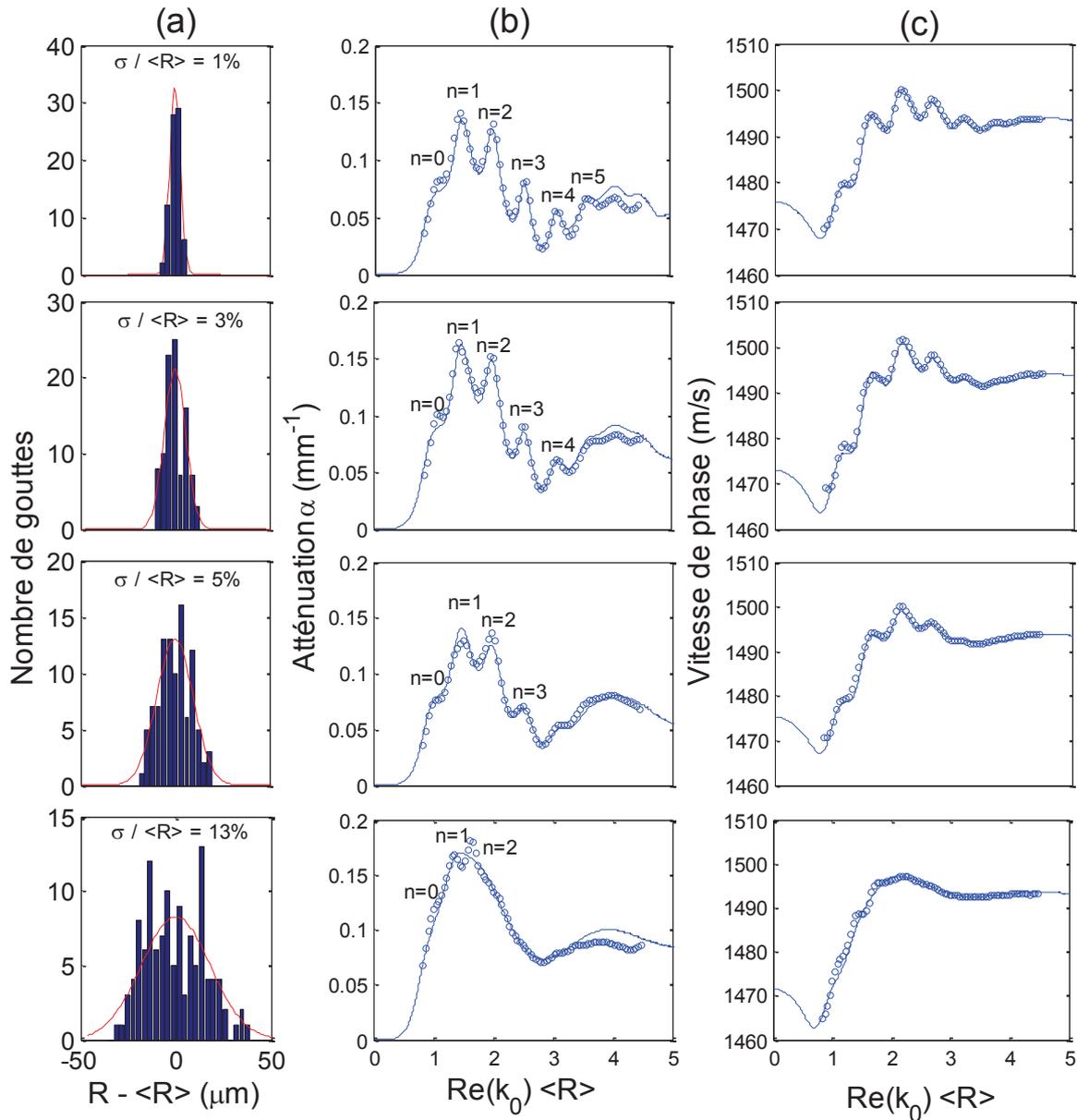


Figure II.21 :

(a) Histogrammes des distributions de taille des gouttes pour des polydispersités variables entre 1 et 13%. Trait continu rouge: paramétrage des histogrammes par une fonction gaussienne permettant de déduire le rayon moyen $\langle R \rangle$ et l'écart type σ dans chacun des cas. (b) Spectre de variation de l'atténuation et (c) de la vitesse de phase effectives en fonction de la fréquence. Trait continu bleu: paramétrage des points expérimentaux par le modèle ISA intégrant les valeurs expérimentales du rayon moyen et de la polydispersité.

Sur la figure II.21, nous constatons que plus la polydispersité d'une émulsion augmente, plus les pics de résonance des modes élevés disparaissent des spectres. Cette évolution est également observée sur les courbes de modélisation. Afin de pouvoir corréler la largeur de la distribution en

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

taille des émulsions à la « qualité » des résonances, nous introduisons un facteur de qualité (Q_{PSD}) que nous écrivons comme l'inverse de la polydispersité

	$n=3$ $Q_{res} = 10$	$n=4$ $Q_{res} = 24$	$n=5$ $Q_{res} = 56$	$n=6$ $Q_{res} = 140$
$\sigma/\langle R \rangle = 1\%$ $Q_{PSD} = 100$	√	√	√	×
$\sigma/\langle R \rangle = 3\%$ $Q_{PSD} = 33$	√	√	×	×
$\sigma/\langle R \rangle = 5\%$ $Q_{PSD} = 20$	√	×	×	×
$\sigma/\langle R \rangle = 13\%$ $Q_{PSD} = 7.5$	×	×	×	×

Tableau II.3 :

Tableau de comparaison des critères de qualité des résonances (Q_{res}) et de polydispersité (Q_{PSD}). Les symboles √ et × représentent respectivement l'apparition ou non des pics de résonances sur les mesures.

Comme le montre le tableau II.3, il existe une corrélation claire entre les valeurs des 2 critères de qualité introduits. Lorsque $Q_{PSD} > Q_{res}$, les résonances sont expérimentalement observables. Au contraire, lorsque $Q_{PSD} < Q_{res}$, les résonances ne peuvent plus être discernées. À partir de ces comparaisons, il est ainsi possible de prédire si des résonances seront observées dans des émulsions de polydispersités connues.

De manière plus générale, nous pouvons montrer que le paramétrage des données expérimentales permet de remonter de façon très fiable aux valeurs caractéristiques des histogrammes de taille des émulsions réalisées. Le tableau II.4 présente la comparaison entre les données déduites de l'analyse optique des échantillons avec celles obtenues par le paramétrage des données acoustiques [63]. Nous pouvons constater que les valeurs obtenues sont très proches. La correspondance entre ces différentes valeurs montre que la mesure acoustique est à même de caractériser l'émulsion au même titre que les mesures optiques.

Numéro d'échantillon	$\langle R \rangle_{optique}$ (μm)	$(\sigma/\langle R \rangle)_{optique}$ (%)	ϕ (%)	$\langle R \rangle_{acoustique}$ (μm)	$(\sigma/\langle R \rangle)_{acoustique}$ (%)	$\phi_{acoustique}$ (%)
1	184	1.4	≈1	181	2.41	0.95
2	174	3.1	≈1	173	3.6	1.10
3	172	4.9	≈1	170	4.82	0.98
4	128	12.7	≈1	142	13.4	1.19

Tableau II.4 :

Tableau comparatif des valeurs de tailles, distributions de taille et fraction volumique obtenues par des mesures optiques et acoustiques.

c Émulsion bidisperse

II. Synthèse et propriétés acoustiques d'émulsions résonantes

Nous avons pu montrer que l'analyse des données permettait effectivement de remonter très précisément à la structure du système diffusant. Pour cela, une émulsion comportant deux pics de distribution de tailles de goutte bien distincts a ensuite été réalisée. Pour ce faire, un certain nombre de plans de formation de goutte (dans la cuve du robot) ont été parcourus à une vitesse donnée. Cette vitesse a ensuite été modifiée après avoir obtenu la fraction souhaitée en goutte de cette première taille. La 2e vitesse donne alors accès à une nouvelle taille. La fraction volumique totale est alors la somme des fractions des deux populations de goutte. Les tailles et les fractions volumiques ont été choisies avec précision pour avoir le même nombre de gouttes de chaque population par unité de volume et d'éviter les chevauchements de résonance [63]. L'histogramme des tailles obtenu est présenté sur la figure II.22.

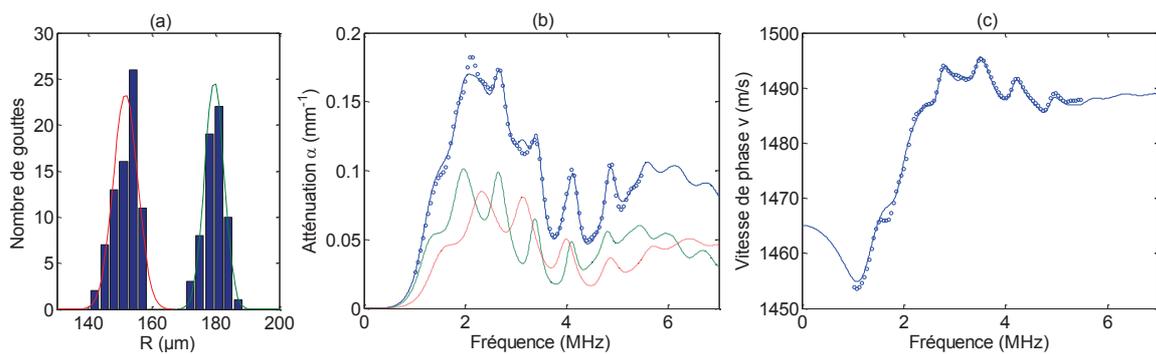


Figure II.22 :

(a) Histogramme de taille, deux pics de population sont observés. (b) Spectre d'atténuation en fonction de la fréquence. En vert et en rouge : paramétrage des données par le modèle ISA pour chacune des 2 populations (vert $R \sim 180 \mu\text{m}$; rouge $R \sim 150 \mu\text{m}$). En trait plein bleu : somme des contributions de chaque population. Cercle bleu : mesure acoustique. (c) Courbe de variation de vitesse en fonction de la fréquence. Trait plein: modélisation avec ISA

L'analyse des données réalisée avec le modèle ISA nous permet là aussi de bien séparer les contributions de chacune des deux populations et de décrire parfaitement la somme des contributions.

II.3 Conclusion

Les travaux réalisés dans ce chapitre nous amènent aux conclusions suivantes : tout d'abord, il est effectivement possible de générer des résonances de Mie dans un système fluide grâce à l'introduction d'inclusions résonantes de taille contrôlée si celles-ci présentent un contraste de vitesse suffisamment grand avec la matrice ; les lois de variation des fréquences de résonances, des atténuations et des vitesses de phases avec la fraction volumique, la taille et la polydispersité des résonateurs ont pu être établies ; pour toutes les fractions volumiques étudiées dans ce chapitre, les données expérimentales peuvent être parfaitement paramétrées par le modèle ISA, ce d'autant plus en injectant les valeurs expérimentales de la polydispersité. Ceci indique que les interactions entre résonateurs peuvent être négligées dans les cas étudiés. Nous constatons également qu'il est même possible d'utiliser un tel modèle pour caractériser des émulsions, à condition qu'il y ait une variation de vitesse de phase entre la matrice et les gouttes.

En revanche, comme nous l'avons signalé plus haut, nous n'avons pas pu mesurer, y compris pour les fractions volumiques les plus élevées en résonateurs, d'effet « méta » se traduisant par une mesure de vitesse de phase négative. Deux possibilités s'offrent alors à nous pour y remédier : la première consisterait à augmenter le nombre de résonateurs. Cependant, des essais préliminaires ont montré l'apparition de problèmes de coalescences lorsque les fractions volumiques sont augmentées. La deuxième voie consiste à trouver un matériau avec une vitesse de phase encore plus faible que les huiles fluorées afin d'augmenter le contraste de vitesse de phase entre matrice et inclusions. C'est vers cette deuxième stratégie que nous nous sommes orientés dans le chapitre suivant.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

III.1 Introduction

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, la vitesse de phase longitudinale (v_l) peut s'écrire sous la forme :

$$v_l = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot \chi}} \quad (10)$$

Où χ est la compressibilité et ρ la masse volumique du matériau considéré.

Notre stratégie est maintenant de remplacer l'huile fluorée utilisée précédemment par un matériau ayant une vitesse de phase plus faible, donc une masse volumique et/ou une compressibilité plus importantes.

Afin de se fixer quelques ordres de grandeur, nous pouvons tout d'abord présenter les exemples suivants : une bille de plomb et une bulle d'air.

Le premier objet a une densité importante ($11,35 \text{ g/cm}^3$) mais une compressibilité faible (celle d'un solide), la vitesse de phase dans le plomb est de 1260 m/s . Pour la bulle d'air, c'est la densité qui est très faible ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$) alors que la compressibilité χ est importante, la vitesse de phase dans l'air est à présent de 340 m/s .

Le matériau idéal pour nos applications posséderait à la fois une masse volumique et une compressibilité importantes, ce qui d'après les 2 exemples précédents, paraît assez incompatible. Un bon compromis est d'utiliser un matériau poreux car il contient une forte proportion de gaz tout en ayant une masse volumique beaucoup plus importante grâce à la présence du squelette solide.

III.1.1 Matériaux poreux

Les matériaux poreux se composent d'un squelette solide et d'une phase fluide contenue dans les pores. Ces pores peuvent être soit connectés entre eux soit fermés. Ils peuvent contenir une phase liquide comme une phase gazeuse, voire les deux. Pour obtenir une compressibilité élevée, la porosité du milieu doit contenir préférentiellement une phase gazeuse. La présence du squelette solide confère au matériau considéré une masse volumique largement supérieure à celle d'un gaz. Il existe de nombreuses voies de synthèse de matériaux poreux. Parmi ces différentes voies, nous en avons identifié deux basées sur des synthèses par polymérisation et qui sont susceptibles d'être adaptées relativement facilement au procédé de mise en forme par microfluidique. La première méthode, mise au point dans les laboratoires UNILEVER au cours des années 80 [64-67],

III. Résonateurs à base de silice poreuse

consiste en la polymérisation de la phase continue d'émulsions inverses à haute fraction volumique en phase interne. Les gouttes d'émulsion, qui sont ensuite vidées par séchage du matériau, servent de gabarit pour les pores obtenus dans le matériau final ("emulsion-templating"), appelé « polyHIPEs » (pour "polymerized High Internal Phase Emulsions"). Une partie de l'équipe de recherche impliquée dans le projet ANR *Metakoustik* travaille sur ce procédé dans le but de synthétiser des billes poreuses à base de poly(diméthylsiloxane) : le PDMS. C'est le projet actuellement exploré par Aurore Merlin (en postdoc au CRPP).

Nous avons identifié une deuxième manière de faire des matériaux poreux qui implique l'utilisation du procédé sol-gel pour la synthèse de la silice. Dans ces systèmes, la croissance de nanoparticules est induite en solution (ce que l'on appelle le « sol ») par catalyse acide ou basique jusqu'à ce qu'elles s'agrègent entre elles pour former un réseau tridimensionnel (appelé le « gel »). Ce réseau peut ensuite être vidé du liquide qu'il contient par simple évaporation (le matériau poreux final étant alors appelé « xerogel ») ou par une technique de séchage après passage dans du CO₂ à l'état supercritique (le matériau poreux final étant alors appelé « aérogel »).

Des mesures acoustiques effectuées par différents groupes sur des aérogels de silice synthétisés par voie basique mettent en évidence des vitesses de propagation du son qui peuvent descendre jusqu'à environ une centaine de mètres par seconde pour les matériaux de densités les plus faibles [68, 69].

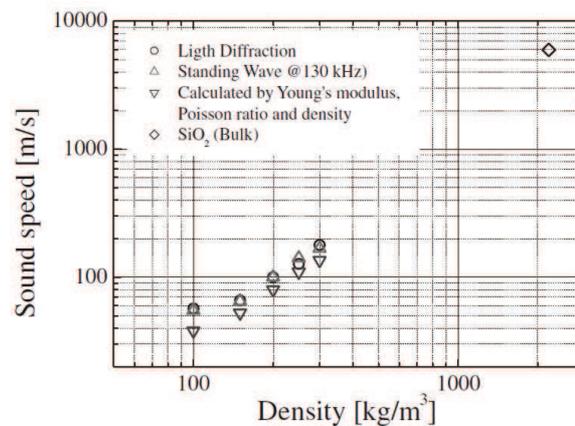


Figure III.21 :

Vitesse du son en fonction de la densité dans un aérogel de silice, d'après la référence [68]

Nous avons précédemment expliqué que, pour obtenir des résonances à des fréquences de l'ordre du mégahertz, il faut synthétiser des billes de silice ayant des diamètres de l'ordre de 100 µm. Notre but est donc de synthétiser des billes calibrées en taille puis de les disperser dans le gel aqueux de Carbopol utilisé dans le chapitre précédent. Cette phase continue étant aqueuse, il faudra faire en sorte que la surface interne poreuse de ces billes soit hydrophobe afin d'éviter que l'eau ne s'infilte à l'intérieur, réduisant ainsi le contraste de vitesse initialement recherché. Par ailleurs, la surface externe des billes devra en revanche être hydrophile afin de permettre leur dispersion optimale dans le fluide à seuil. On peut se faire une idée schématique de la structure de tels objets sur la figure III.2.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

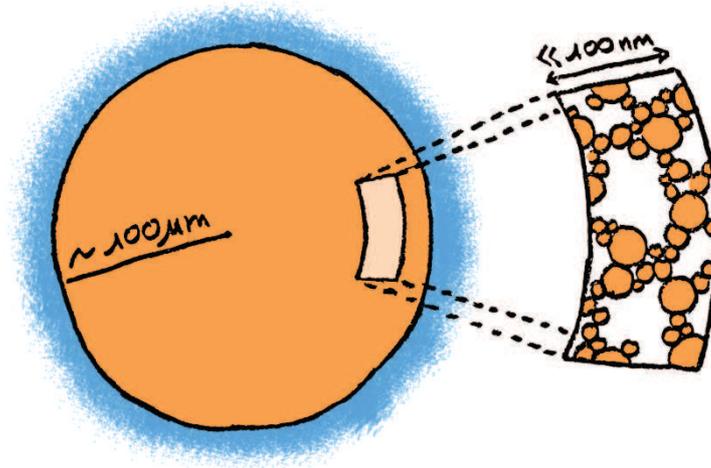


Figure III.22 :

Représentation schématique d'une bille poreuse composée d'un squelette de nanoparticules de silice. La porosité est occupée par de l'air alors que la bille se trouve dans une phase aqueuse.

III.1.2 Sol-gel en microfluidique

Pour former des billes calibrées à l'échelle de la centaine de micromètres, nous avons choisi d'utiliser la microfluidique. Cette technique est adaptée à la chimie et à la réalisation d'objets très calibrés, isométriques.

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur la synthèse de particules de silice poreuse par procédé microfluidique. Les réactions employées sont généralement de type sol-gel catalysé par voie acide.

Chokkalingam *et al* [70, 71] ont ainsi pu mettre au point des billes de silice calibrées de quelques micromètres de diamètre avec des surfaces spécifiques supérieures à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ et de très fine porosité (2,4 nm de rayon moyen des pores). Le système microfluidique utilisé permet de générer la formation de 2 types de gouttes contenant les réactifs et la réaction est amorcée par la coalescence provoquée des deux gouttes. Les objets sont ensuite calcinés, ce qui génère une agrégation et une perte de sphéricité des particules finales.

Luo *et al* [72-74] procède différemment. Les solutions utilisées contiennent des nanoparticules formées en volume. Ces solutions sont ensuite injectées dans des montages microfluidiques de différents types (jonction T et "flow-focusing") pour former des gouttes calibrées à des débits de 5 à $30 \mu\text{l}/\text{min}$. Les objets formés sont de nature hybrides à base de silice et de polyacrylamide. Les particules obtenues ont des diamètres pouvant varier de 20 à $700 \mu\text{m}$ et ont de très grandes surfaces spécifiques ($>500 \text{ m}^2/\text{g}$). Les différentes synthèses qu'ils proposent disposent de large gamme de porosité, les plus fines démarrant avec des rayons moyens de pores de 3 nm jusqu'à des rayons de l'ordre de la centaine de micromètres de rayon.

Tachibana *et al* [75] ont mis au point des particules de silice calibrées sur des gammes de taille allant de 0,1 à 1 mm. Ils utilisent pour cela un système microfluidique contenant une jonction T.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Les gouttes formées (à 5 $\mu\text{l}/\text{min}$) circulent dans une phase organique contenant un précurseur de silice, la gélification étant déclenchée par diffusion du précurseur dans les gouttes. Les billes ainsi obtenues ont de très faibles surfaces spécifiques (17 m^2/g), ce qui est assez exotique pour ce type de synthèse. La sphéricité de ces objets n'est par ailleurs pas parfaite.

Au lieu de faire diffuser le précurseur d'une phase à l'autre, il est aussi possible de solubiliser le solvant des gouttes dans la phase porteuse. Cela a pour conséquence de modifier totalement les conditions du milieu réactionnel et de permettre la gélification. C'est ainsi que Lee *et al* [76] et Carroll *et al* [77] ont procédé. Dans le cas de Lee *et al*, les particules formées ont une anisotropie de porosité radiale (avec des pores de 15 nm de rayon en surface des particules) et les tailles des objets formés peuvent varier de 10 à 100 μm en fonction des débits utilisés. Dans les travaux de Carroll *et al*, la spécificité principale est qu'une grande quantité de tensioactif est présent, sous la forme de micelles organisées en phase hexagonale, au sein des gouttes pendant la gélification. Il se forme ainsi un gel de silice dont la porosité est ensuite donnée par l'élimination des micelles après la prise en gel. En conséquence, les pores ont des rayons extrêmement calibrés (6,4 nm).

Beaucoup moins de travaux ont été effectués en voie sol-gel par catalyse basique. Or c'est précisément cette voie que nous avons privilégié car des mesures acoustiques effectuées sur des monolithes de silice obtenus par voie basique ont montré que l'on pouvait y atteindre des vitesses de phase particulièrement faibles [68, 69]. Citons tout de même les travaux de Wacker *et al* [78] qui ont mis au point un montage microfluidique permettant de générer des nanoparticules de silices auxquelles ils suffiraient en principe d'ajouter un sel pour les faire gélifier. Le montage utilisé a une géométrie de type "flow focusing" et permet de former des gouttes d'un diamètre de 75 μm avec un débit d'injection de 0,5 $\mu\text{l}/\text{min}$. La phase dispersée se compose de deux solutions s'écoulant côte à côte jusqu'à la jonction avec la phase porteuse. Chacune des solutions réactives contient les espèces chimiques nécessaires à la réaction. Cela leur permet de synthétiser des nanoparticules calibrées de 50 à 300 nm de diamètres en fonction des concentrations dans leurs solutions initiales.

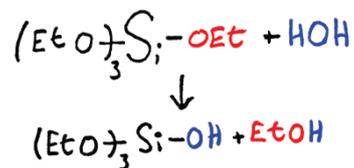
Dans notre cas, nous souhaitons des réactions en milieu basique. Les particules de gel formées dans le montage microfluidique doivent être calibrées en taille, être parfaitement sphériques et indépendantes les unes des autres. Le rayon des billes que nous visons doit être de l'ordre de la centaine de micromètres avec une échelle de porosité bien inférieure. Les débits de production doivent être relativement importants (le maximum que nous avons trouvé est de 30 $\mu\text{l}/\text{min}$ [73]).

III.2 Formulation et caractérisation de monolithes macroscopiques formés par procédé sol-gel

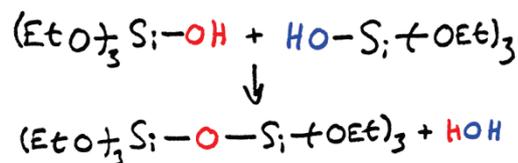
III.2.1 Introduction à la chimie sol-gel

Pour synthétiser les nanoparticules qui seront les briques de base du squelette de silice final, la réaction chimique consiste en deux étapes : l'hydrolyse puis la condensation. Le précurseur est une molécule contenant un atome de silicium entouré de 4 groupements hydrolysables (ici du tetra-éthoxysilane, TEOS).

L'hydrolyse est une substitution des groupes éthoxy (C_2H_5O) par des groupes hydroxy (OH) provenant de molécules d'eau. Il y a alors formation d'éthanol.



Ces groupes hydroxy peuvent alors réagir avec d'autres groupes du même type ou avec des groupes éthoxy d'autres molécules. Pour chacune de ces réactions, il y a formation d'un pont d'oxygène entre 2 atomes de silicium. Il y a aussi formation de molécules d'eau ou d'éthanol (en fonction des groupes réactifs). Cette réaction permet d'assembler les atomes de silicium entre eux. C'est la condensation.



Il est important de noter que ces molécules de précurseurs ont 4 groupes fonctionnels. Elles peuvent donc générer jusqu'à 4 liaisons Si-O-Si, cela mène à la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. Il y a donc potentiellement passage d'un état liquide à un état solide.

La stabilité de la dispersion initiale des nanoparticules de silice formées est contrôlée par les répulsions électrostatiques entre nanoparticules. La présence d'ions contrôle la longueur de Debye, qui fixe la portée de la répulsion électrostatique, et les nanoparticules peuvent alors se rapprocher pour s'agréger les unes aux autres à cause des forces attractives à courte portée (van der Waals principalement). Le réseau tridimensionnel composé de nanoparticules forme ainsi ce qui sera le squelette de silice du matériau final (Figure III.3). La cinétique de formation du squelette dépend des régimes de concentration en réactifs. Dans notre cas, la reconfiguration du

squelette de nanoparticules dure pendant une semaine et se traduit par une légère réduction de volume.

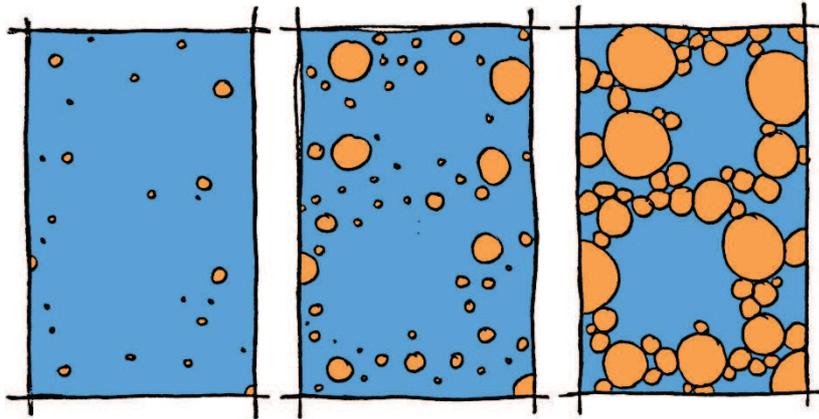


Figure III.3:

De gauche à droite : germination et croissance de nanoparticules puis percolation d'un réseau de nanoparticules de silice.

III.2.2 Choix du système physico-chimique

Plusieurs types de formulations sont possibles, les réactions pouvant être catalysées en milieu acide ou basique. En fonction du pH et de la salinité, les gels obtenus auront des structures totalement différentes (voir figure III.4). De nombreux travaux, résumés dans l'ouvrage de Brinker et Scherer [79], se sont intéressés à la structure de ces gels (qualifiée de fractale, compacte, dendritique, ...) en fonction des conditions de synthèse.

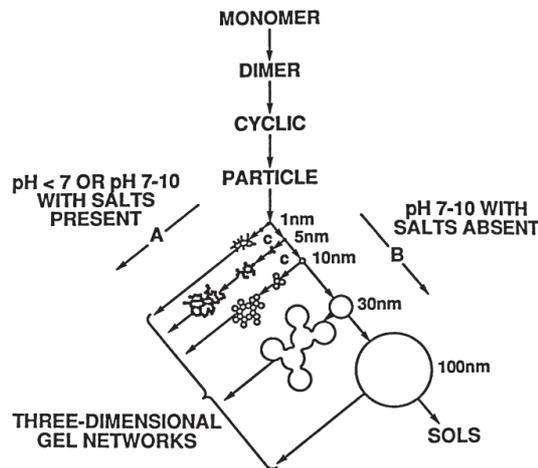


Figure III.4 :

Représentation schématique de l'influence des conditions de pH et salinité lors d'une réaction de type sol-gel sur la morphologie du solide résultant (d'après la référence [79]).

Pour ce qui nous concerne, le gel formé doit remplir une condition : il doit être homogène à l'échelle de l'onde acoustique qui le traverse ($\lambda_0 \sim \text{mm}$ pour $f \sim 1 \text{ MHz}$ dans l'eau). Pour cela nous avons donc choisi de réaliser des gels obtenus par agrégation de « petites » nanoparticules

III. Résonateurs à base de silice poreuse

(typiquement de l'ordre du nm) afin que les porosités finales soient également de l'ordre de quelques nanomètres. Nous avons choisi de travailler dans les mêmes conditions expérimentales que celles de Gross *et al.* [69], c'est-à-dire en milieu basique ($\text{pH} \approx 9$) et en présence d'un sel fluoré. Les concentrations des différents réactifs sont données dans le tableau III.1.

[TEOS]	$6,56 \cdot 10^{-1}$
[H ₂ O]	$1,18 \cdot 10^1$
[NH ₄ OH]	$1,8 \cdot 10^{-2}$
[EtOH] (solvant)	$1,1 \cdot 10^1$
[NH ₄ F]	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.5 :

Composition en mol/L des réactifs utilisés lors de la réaction sol/gel visant à fabriquer un poreux de silice.

Le choix précis de ces concentrations sera expliqué ultérieurement.

III.2.3 Caractérisation des monolithes

Avant de passer sur des synthèses en microfluidique, on peut caractériser la réaction en bécher. Le système microfluidique sera ensuite dimensionné en tenant compte des résultats obtenus en volume. Un point extrêmement important pour la suite est que le temps caractéristique du mélange des réactifs doit être significativement plus court que tous les autres temps caractéristiques des réactions qui se produisent. Il est donc important d'effectuer une mesure des différents temps caractéristiques du procédé sol-gel étudié ici. Nous avons identifié plusieurs expériences permettant de remonter à ces différents temps.

a Mesure macroscopique des temps de prise du gel

Les premières caractérisations de cette synthèse ont été faites de manière assez grossière. Pour cela, on met toutes les espèces chimiques en solution dans un bécher, on mélange rapidement (~s) puis on mesure le temps nécessaire à la prise du gel.

Une solution contenant le précurseur a été préparée (28,6 g de TEOS, 11,55 g d'eau déminéralisée et 7,75 g d'éthanol de qualité analytique) en bécher. 10 tubes à essai ont été remplis de cette solution à raison de 4 ml par tube. Une solution de NH₄F dans de l'eau et de l'ammoniaque (appelée par la suite solution 1) a ensuite été ajoutée en proportion variable dans les différents tubes. Le suivi de la prise en masse du système a alors été réalisé par un simple retournement des tubes au cours du temps.

La solution 1 se compose de 1,852 g de NH₄F, de 100 ml d'eau déminéralisée et de 22,78 ml d'ammonium à 30% massique dans l'eau.

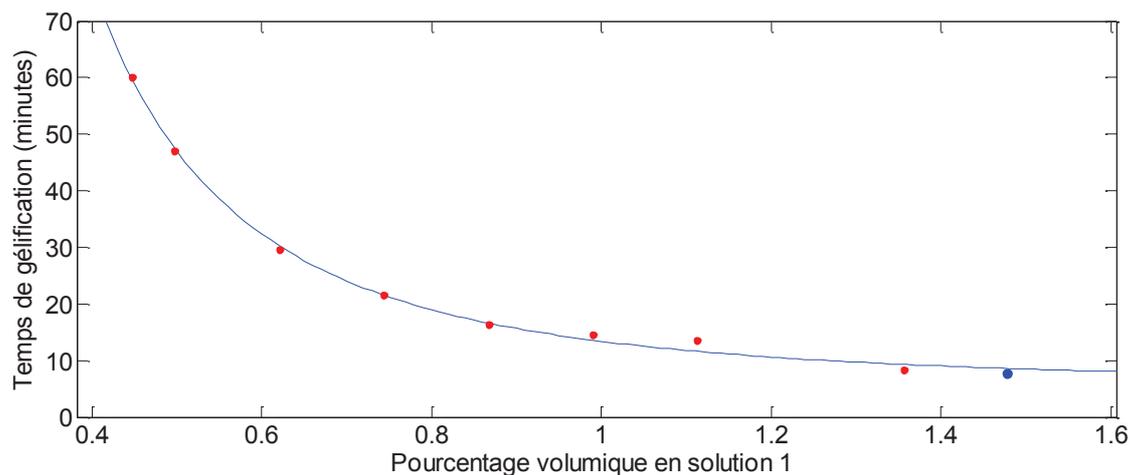


Figure III.5 :

Temps de prise du gel en fonction du pourcentage massique de solution 1 dans le mélange final. En rouge : données expérimentales. En bleu : courbe calculée à partir d'une loi de puissance de type $y = a + b \cdot x^c$, avec $a = 5.5 \text{ min}$, $b = 7.9 \text{ min}^{3,4}$ et $c = -2.4$. Le point indiqué en bleu correspond aux conditions expérimentales que nous avons sélectionnées par la suite.

Les mesures du temps de prise du gel en fonction du pourcentage massique de solution 1 introduit dans le mélange final sont présentées sur la figure III.5. La gélification est observée en bougeant les tubes à essai. La formulation que nous avons sélectionnée pour la suite est celle qui présente un temps de gélification de 7 min 40 sec (point indiqué en bleu sur la courbe). Toutes les mesures qui suivent ont été faites avec cette formulation.

b Mesures de la cinétique d'hydrolyse du TEOS par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui permet une mesure quantitative de concentration en liaisons chimiques. Le principe est d'envoyer un faisceau laser sur un échantillon et de collecter la lumière diffusée inélastiquement par les vibrations des liaisons chimiques dans l'échantillon. Ces modes se manifestent par des bandes vibrationnelles dont l'aire peut être reliée à la concentration des différentes espèces chimiques correspondantes. Dans notre cas, nous cherchons à caractériser une cinétique de réaction : l'hydrolyse. Au cours de cette réaction, il y a disparition des groupes éthoxy des silanes ($\text{O-C}_2\text{H}_5$) au profit de groupes hydroxy (OH). Cette réaction s'accompagne de la formation d'éthanol. Nous cherchons ici à mesurer l'évolution des concentrations en groupe hydroxy (4 par molécule de TEOS) et/ou en molécule d'éthanol au cours du temps.

Des mesures de références sur les échantillons purs sont faites pour identifier les pics caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Sur la figure III.6, nous voyons que le pic caractéristique de la liaison $\text{O-C}_2\text{H}_5$ du TEOS (en rouge) apparaît très nettement pour un nombre d'onde de 640 cm^{-1} et nous avons donc suivi son évolution dans le temps afin de suivre la réaction d'hydrolyse des groupes $\text{O-C}_2\text{H}_5$ en OH .

III. Résonateurs à base de silice poreuse

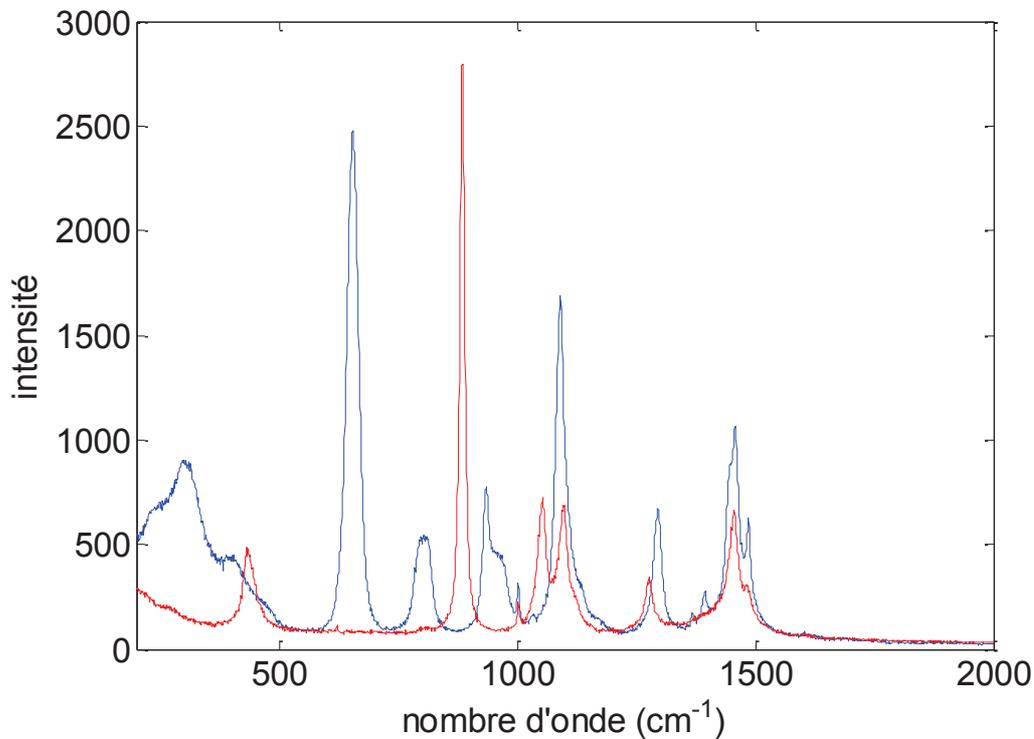


Figure III.6 :

Mesure de l'intensité Raman en fonction du nombre d'onde (mesures effectuées avec un faisceau incident de longueur d'onde de 785nm), en bleu : signal Raman du TEOS pur, en rouge : signal Raman de l'éthanol pur.

La figure III.6 montre des spectres obtenus pour le TEOS et l'éthanol purs. Bien entendu, dans le mélange final en réaction, les signaux Raman varient au cours du temps et l'acquisition des spectres doit alors être faite toutes les 2 secondes pendant 10 minutes (temps au-delà duquel on ne constate plus de variation du signal).

Afin de déterminer l'évolution de la proportion de liaisons Si-O-Et (et donc de TEOS non hydrolysé) dans le milieu, nous effectuons une comparaison entre le spectre expérimental et une combinaison linéaire des spectres de référence présentés sur la figure III.6. Un algorithme de minimisation des moindres carrés conduit ainsi aux poids respectifs de chaque spectre de base (pour le TEOS et pour l'EtOH) qui décrit au mieux le spectre expérimental. On en déduit ainsi une fraction molaire instantanée en fonction O-C₂H₅ du TEOS. La barre d'erreur est estimée sur la base de la minimisation des moindres carrés. On observe ainsi effectivement la disparition du pic caractéristique de la liaison O-C₂H₅ du TEOS à 640 cm⁻¹ comme le montre la figure III.7.

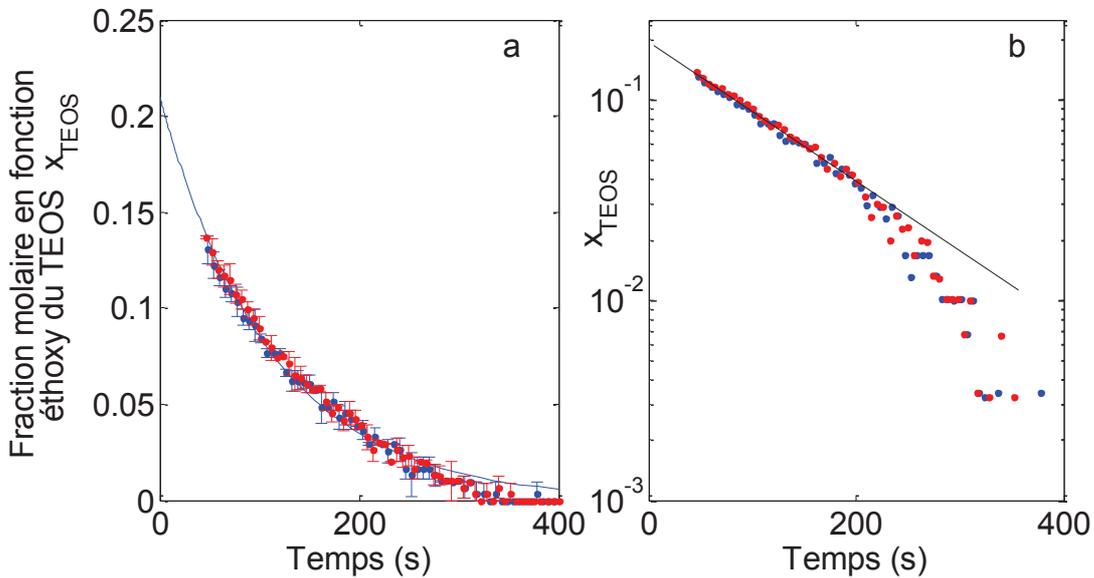


Figure III.7 :

Symboles rouges et bleus : évolution temporelle de la fraction molaire de TEOS dans le mélange réactionnel pour deux expériences (points bleus et rouges) effectuées dans les mêmes conditions expérimentales (concentrations données dans le tableau III.1). La ligne continue (a) présente le meilleur paramétrage des données par une fonction exponentielle $K \exp(-t/t_c)$ où K est une constante et t_c le temps caractéristique de la cinétique d'hydrolyse. Le meilleur paramétrage est obtenu ici avec $t_c = 111$ s et $K = 0,21$.

Les résultats de deux expériences similaires présentées sur la figure III.7 montrent que la reproductibilité est bonne et conduisent à une valeur du temps caractéristique de l'hydrolyse d'environ 111 s. L'extinction totale en fonction éthoxy du TEOS se produit en 300 secondes, temps au-delà duquel l'hydrolyse peut être considérée comme finie.

- c Caractérisation du temps caractéristique de croissance de la silice par spectroscopie UV-Visible

Lorsque l'on observe un échantillon de gel dans l'éthanol sous différentes intensités lumineuses (figure III.8), on s'aperçoit qu'il diffuse la lumière dans le visible. Sous lumière blanche, le matériau prend une teinte légèrement bleutée, il diffuse donc préférentiellement vers les hautes fréquences du visible. Cette diffusion est liée à la présence d'une taille caractéristique et d'un contraste d'indice optique dans le matériau.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

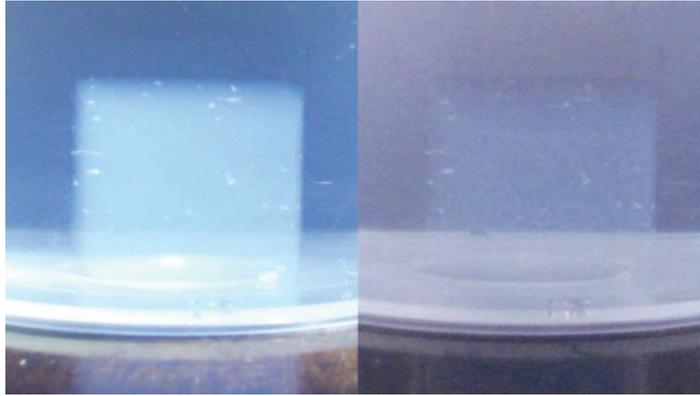


Figure III.8 :

Échantillon de gel immergé dans de l'éthanol observé sous différentes lumières. À gauche : échantillon éclairé par des diodes blanches. À droite : échantillon sous lumière naturelle. L'échantillon est un carré de 1 cm de côté.

Nous avons vu précédemment que ces gels se formaient par croissance puis agrégation de nanoparticules de silice. Le phénomène de diffusion de lumière est associé à la croissance de ces nanoparticules et, en conséquence, la mesure de transmission d'une onde lumineuse en fonction du temps contient également des informations sur leur cinétique de croissance. L'atténuation A de l'échantillon est liée à l'intensité transmise suivant l'équation suivante:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log_{10}(T) \quad (19)$$

où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité transmise et T la transmission.

Le spectre d'atténuation d'un échantillon de gel baignant dans l'éthanol (figure III.9) montre que l'atténuation A décroît avec la longueur d'onde λ .

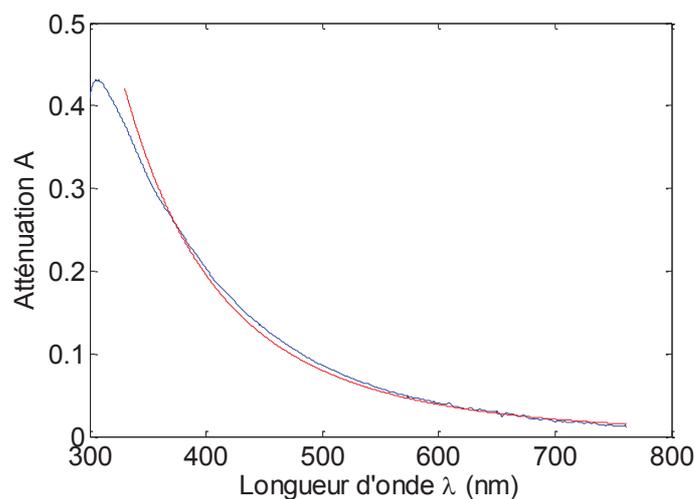


Figure III.9 :

Spectre d'atténuation d'un gel de silice immergé dans l'éthanol dans le domaine du visible. Courbe bleue : données expérimentales. Courbe rouge : modèle théorique [80].

Sur la figure III.9, la courbe rouge est obtenue en utilisant le modèle théorique de la diffusion Rayleigh par des objets sphériques sans interaction de rayon $R = 10$ nm qui prévoit un

III. Résonateurs à base de silice poreuse

comportement du type : $A \sim (R/\lambda)^4$. On voit ici que, bien que les nanoparticules soient fortement agrégées les unes aux autres, le modèle décrit les données expérimentales de façon satisfaisante.

La diffusion est bien induite par la présence des nanoparticules issues des réactions de condensation des hydroxysilanes. Le suivi dans le temps de l'évolution de ce signal nous renseigne donc sur la cinétique de germination et de croissance des nanoparticules. Par la suite, nous avons réalisé des mesures de l'atténuation A en fonction du temps à la longueur d'onde de 300 nm pour laquelle l'atténuation est maximale, ce qui limite le bruit de la mesure (figure III.10).

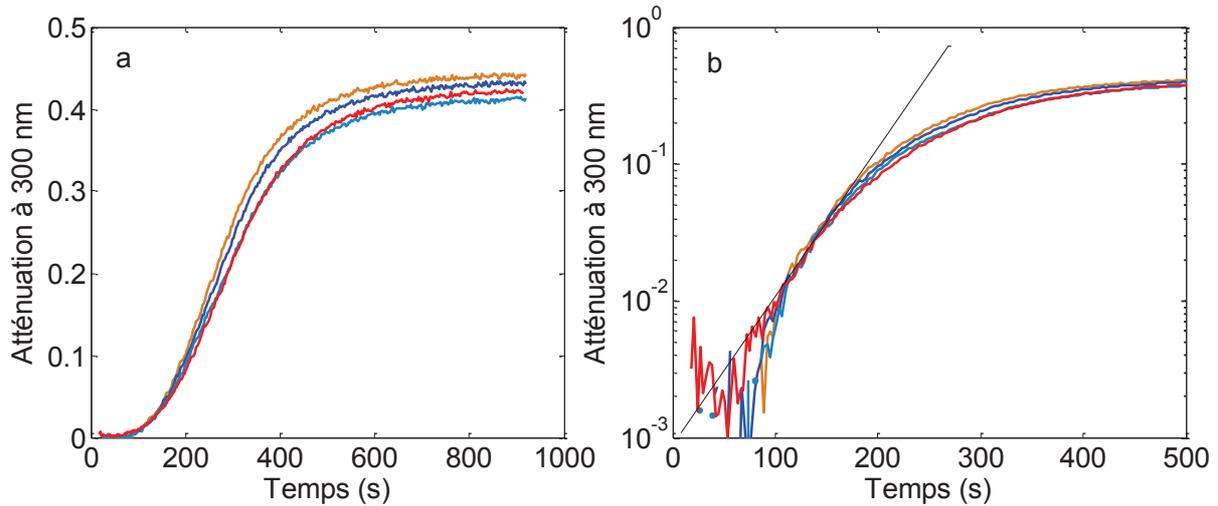


Figure III.10 :

Évolution de l'atténuation à 300 nm au cours du temps pour des échantillons de gels de silice immergés dans l'éthanol. Chaque couleur correspond à une expérience réalisée dans des conditions similaires.

Sur la figure III.10.a, il apparaît tout d'abord que les mesures d'atténuations sont bien reproductibles. On constate une croissance rapide de l'atténuation qui atteint un palier après environ 500 s. Au-delà de ce temps, l'atténuation ne varie plus que très peu et on peut donc penser que l'étape de formation du gel est achevée. Néanmoins, l'observation macroscopique de l'échantillon indique clairement que le gel continue ensuite à évoluer sur des temps caractéristiques bien plus grands (de l'ordre de la semaine), ce qui se manifeste entre autres par une contraction globale du gel.

Sur la figure III.10.b est représentée la cinétique de l'atténuation d'un échantillon de gel dans l'alcool à 300 nm en échelle semi-logarithmique. La ligne continue sur la figure III.10.b est le paramétrage de la première partie des données (partie linéaire en échelle logarithmique) par l'équation suivante :

$$A = K \cdot e^{t/\tau_c} \quad \text{soit} \quad \ln(A) = \ln(K) + \frac{t}{\tau_c} \quad (20)$$

où K est une constante et τ_c un temps caractéristique. Il est donc possible d'extraire de ce paramétrage un temps caractéristique τ_c . $\ln(K)$ est l'ordonnée à l'origine et $1/\tau_c$ est le coefficient directeur de la pente. Cela nous donne un temps caractéristique de 98 secondes qui peut être apparenté au temps de croissance des nanoparticules [80].

III. Résonateurs à base de silice poreuse

d Analyse rhéologique de la prise en gel

Les mesures rhéologiques permettent de caractériser, de façon plus précise que l'expérience de suivi visuel de la prise en gel, les variations de comportement mécanique de la solution au cours du temps. À $t=0$, la solution est liquide, le module visqueux (G'' en Pa) est supérieur au module élastique G' et le système est donc fluide. Au-delà d'un certain temps caractéristique, le module élastique dépasse le module visqueux, la solution a alors un comportement de solide viscoélastique. Ce changement de comportement est dû à la gélification du système liée à l'agrégation des nanoparticules. Le but de cette expérience est de déterminer la valeur de ce temps. Pour cela, nous avons réalisé les expériences avec une géométrie de type « Couette » (formée de 2 cylindres concentriques séparés par un entrefer de 5 mm) en mode d'oscillations. Afin de préserver la structure du gel, la déformation appliquée doit être suffisamment faible pour rester dans le domaine linéaire de déformation du matériau. Pour le matériau étudié, la déformation choisie est de 0,1 % pour une fréquence d'oscillations de 1 Hz.

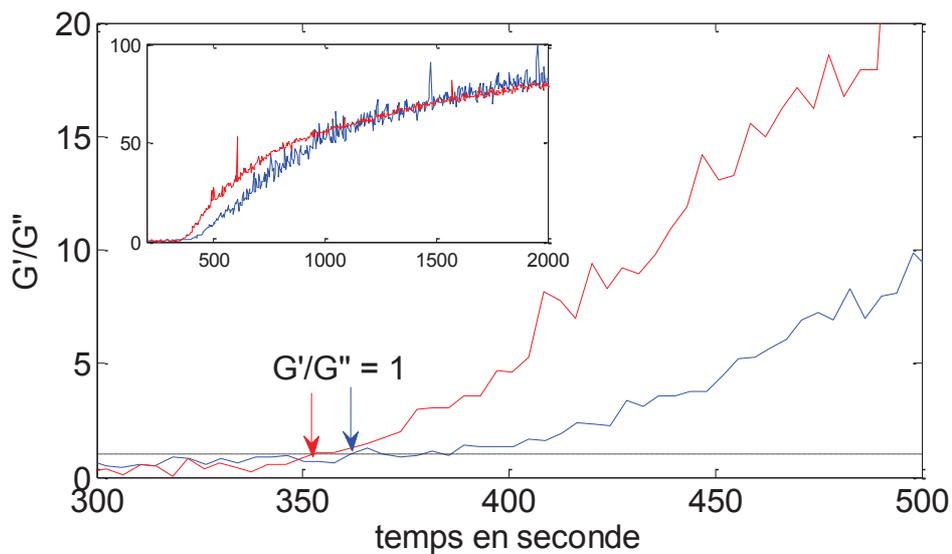


Figure III.11 :

Mesure du rapport des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction du temps. Les deux courbes (rouge et bleue) présentées sont des mesures faites sur deux solutions de même concentration. La ligne en pointillés noirs est celle pour laquelle $G'/G'' = 1$.

Sur la figure III.11, nous présentons l'évolution de G'/G'' pour deux échantillons. Lorsque le rapport des modules dépasse 1, le comportement rhéologique de l'échantillon change, passant de celui d'un liquide à celui d'un solide. Ce temps caractéristique correspond donc au temps caractéristique de gélification de l'échantillon. Pour les deux échantillons étudiés, nous avons trouvé des temps caractéristiques de 353 et 361 secondes (soit environ 360 s). Quoique légèrement plus court, ce temps est du même ordre de grandeur que celui mesuré par observation directe de l'échantillon (voir paragraphe III.2.3.a).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

L'ensemble des temps caractéristiques mesurés dans cette étude peut être résumé dans le tableau III.2.

Mesure	Temps caractéristique en secondes
Temps de gélification macroscopique (par observation directe)	460
Temps caractéristique de disparition des fonctions éthoxisilyles (spectroscopie Raman)	111
Temps caractéristique de formation des nanoparticules de silice (spectroscopie UV-visible)	98
Temps caractéristique de passage liquide-solide viscoélastique (mesure rhéologique)	360

Tableau III.6 :

Tableau récapitulatif des différents temps caractéristiques mesurés.

Les mesures effectuées précédemment montrent que la réaction sol-gel est le siège d'une multitude d'évènements ayant des temps variables, s'étalant de la minute à la demi-heure. Pour la suite, nous devons donc nous assurer que le temps caractéristique de mélange initial des réactifs reste significativement plus faible que le temps caractéristique de croissance des nanoparticules qui est le plus faible d'entre tous.

III.3 Mise en œuvre du montage microfluidique

L'outil microfluidique doit nous permettre de faire des résonateurs calibrés. Pour cela, il faut que les débits d'injections restent constants, que le mélange se fasse de manière rapide par rapport aux différents temps caractéristiques précédemment mesurés et que le temps de séjour des gouttes dans le tuyau soit supérieur au temps de gélification. Compte tenu de toutes ces contraintes, nous avons mis en place le montage schématisé sur la figure III.12.

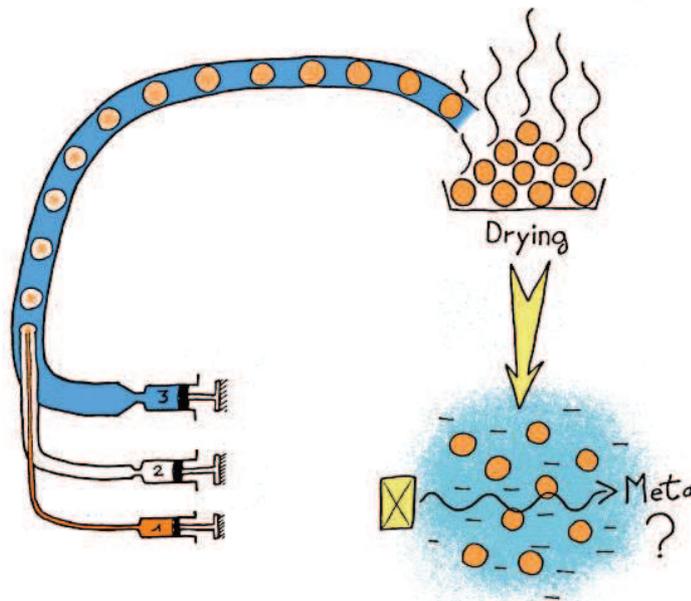


Figure III.232 :

Schéma représentant le parcours des particules, de leurs formations en microfluidique à la mesure acoustique.

III.3.1 Montage microfluidique

Le schéma de principe du montage microfluidique est donné sur la figure III.12. Il se compose de 2 capillaires concentriques en silice recouverts de polyimide. Le capillaire interne (capillaire 1 lié à la seringue 1, fig. III.12) a un diamètre interne de $74 \mu\text{m}$ pour un diamètre externe de $152 \mu\text{m}$, il se trouve inséré dans un autre capillaire de $179,5 \mu\text{m}$ de diamètre interne (capillaire 2 lié à la seringue 2, fig. III.12). Le diamètre externe de ce dernier est de $354 \mu\text{m}$. Cet ensemble de 2 capillaires débouche dans un tube de perfluoroalcoxyle alcane (PFA, de diamètre interne $762 \mu\text{m}$) de 2,5 m de long (lié à la seringue 3, fig. III.12). La solution de précurseur (TEOS et éthanol) est injectée dans le capillaire central (seringue 1 en orange). Le reste de la solution (eau, NH_3 , NH_4F et éthanol) est injecté dans le capillaire externe (seringue 2 en blanc). Ces 2 solutions entrent en contact en fin de capillaire et forment des gouttes dans une phase d'huile fluorée (IKV fluor 32 en bleu, seringue 3) puis sont emportées dans le tuyau de PFA où la réaction chimique aura lieu. L'huile fluorée a été choisie comme phase porteuse car tous les réactifs utilisés y sont très faiblement solubles. Ainsi, les gouttes formées peuvent être considérées comme des microréacteurs fermés au sein desquels la composition chimique reste constante et contrôlée.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Une version, toujours schématique mais plus détaillée du montage est présentée sur la figure III.13.

La solution en vert est de l'éthanol pur. Une vanne permet de faire circuler soit cette solution, soit la solution de précurseur dans le système microfluidique. Cela permet de démarrer la réaction et de la stopper sans arrêter l'écoulement, ce qui évite l'obstruction des capillaires. En fin de tuyau, les gouttes doivent être gélifiées. Elles débouchent alors dans un récipient ayant pour fonction de les protéger du contact avec l'air.

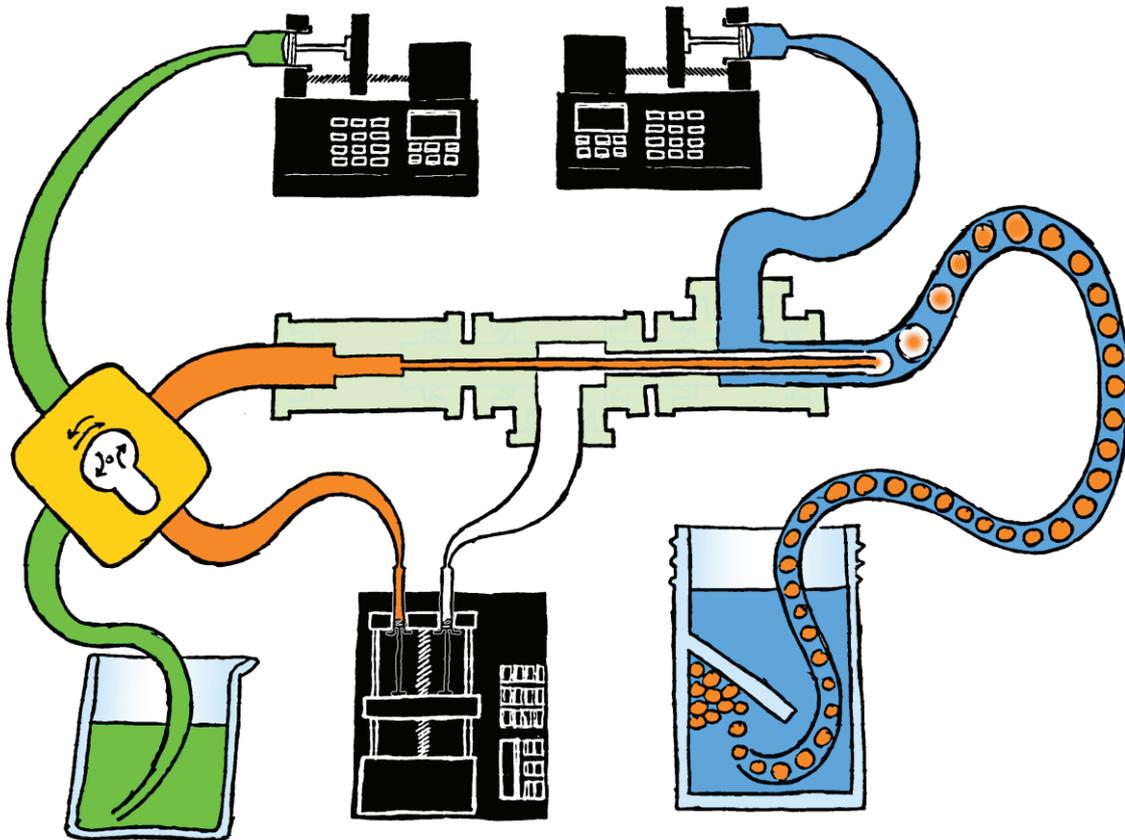


Figure III.13 :

Schéma détaillé du système microfluidique mis au point. La solution verte est de l'éthanol pur tandis que la solution orange est celle qui contient le précurseur (TEOS) dissout dans l'éthanol. La vanne (jaune) présentée permet de mettre en place le régime stable d'écoulement dans un premier temps avec de l'éthanol (vert) sans précurseur, avant de lancer la synthèse lorsque le précurseur (orange) est ensuite introduit. La solution blanche contient l'eau, le NH_3 , le NH_4F et de l'éthanol. Enfin, le liquide bleu est la phase porteuse, ici de l'huile fluorée (IKV-fluor-32). Les gouttes formées sont stockées dans l'huile fluorée, sans contact avec l'air, pendant un temps fixé permettant à la réaction de gélification de prendre place.

III.3.2 Précision des pousse-seringues

Pour former des gouttes dans les conditions de reproductibilité optimale, il est important de connaître l'erreur induite par le système d'injection. Pour cela, de l'eau est injectée par le pousse-seringue dans un bécher disposé sur une balance de précision (figure III.14). La mesure de variation de masse dans le temps nous permet de remonter au volume par unité de temps. Il ne reste plus qu'à le comparer au débit imposé par le pousse-seringue.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

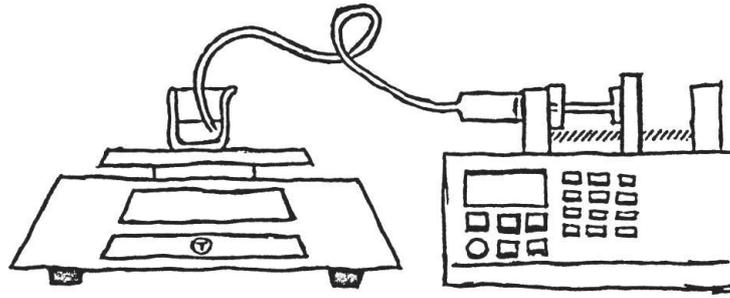


Figure III.14 :

Montage de mesure de la précision d'un pousse-seringue.

Un pousse-seringue est constitué d'un moteur pas-à-pas connecté à une butée par une tige filetée. Cette butée a pour but de pousser le piston d'une seringue. Le moteur pas à pas dispose d'un nombre de rotations par tour (nombre de pas). Si la rotation est lente, il y a des temps morts entre 2 pas de rotation, cela engendre des à-coups dans le déplacement de la butée et la précision est mauvaise. Si, au contraire la rotation est plus rapide, la butée ne génère plus d'à-coups sur le piston de la seringue. La précision est alors optimale.

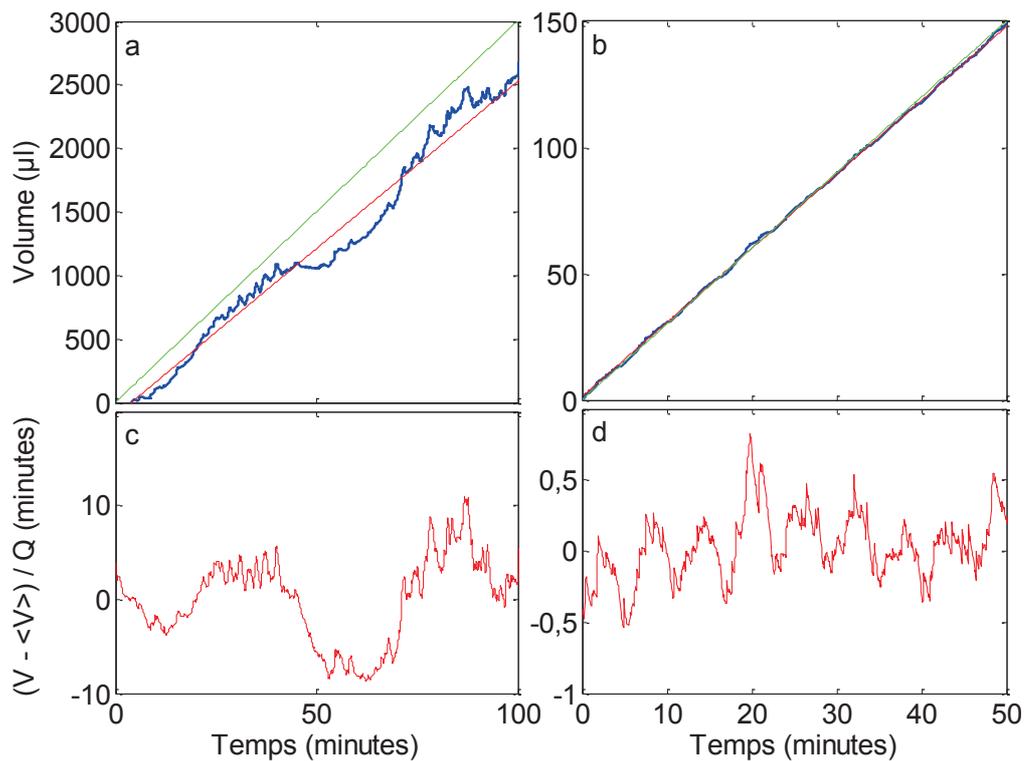


Figure III.15 :

Volume d'eau injecté en fonction du temps (a et b) pour deux seringues de section $59,9 \text{ mm}^2$ (a et c) et $16,7 \text{ mm}^2$ (b et d). Les pentes moyennes des courbes a et b correspondent aux débits d'injection. En bleu : mesure du volume V par la balance ($V = \text{masse} / \text{densité}$). En rouge : paramétrage linéaire $\langle V \rangle$ sur la mesure. En vert : débits de consigne demandés au pousse seringue. (a) consigne à $30 \mu\text{l}/\text{min}$. (b) consigne à $3 \mu\text{l}/\text{min}$. Les courbes c et d correspondent respectivement aux courbes a et b. Les courbes c et d représentent la différence entre le volume injecté V et le paramétrage linéaire $\langle V \rangle$, pour pouvoir les comparer entre elles, chacune de ces deux courbes a été divisée par le débit Q correspondant.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Pour une seringue donnée de section latérale S injectant à un débit Q , la vitesse v de déplacement du piston peut s'écrire sous la forme :

$$v = \frac{Q}{S} \quad (21)$$

La plupart des seringues ont des réservoirs d'à peu près 7 cm de longueur. La différence de volume est donc principalement induite par la variation de la section.

Les paramètres d'entrée d'un pousse-seringue sont la section de la seringue et le débit d'injection, desquels on déduit une vitesse de déplacement de la butée. Si cette vitesse n'est pas assez rapide, l'imprécision sur la mesure est importante car le moteur génère des à-coups (figure III.15.a). Une différence non négligeable apparaît entre le débit de consigne et le débit réel et d'importantes fluctuations de volume injecté au cours du temps apparaissent (figure III.15.c). Pour des vitesses de déplacement de la butée plus importantes (figure III.15.b), le débit réel est proche du débit de consigne, ce qui permet de réduire également les variations de débit (figure III.15.d).

Des mesures ont été faites pour différentes valeurs de la vitesse. Les débits et les seringues ont été sélectionnés de manière à être dans la gamme de précision de la balance.

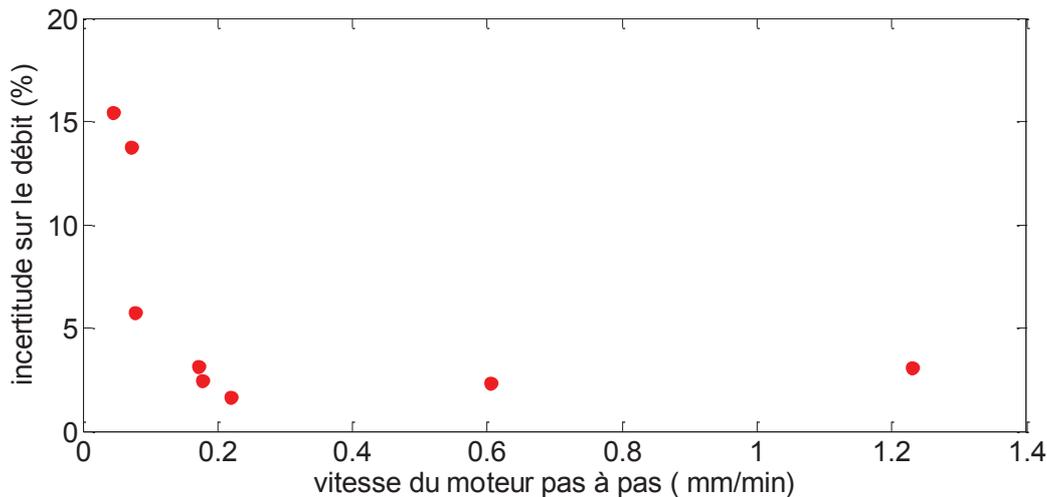


Figure III.16 :

Variation de la différence relative entre la valeur du volume de consigne et celle du volume mesuré en fonction de la vitesse du moteur pas-à-pas du pousse-seringue.

Nous pouvons déduire de ces mesures l'erreur relative sur le volume délivré par le pousse-seringue:

$$\frac{\Delta V}{V} = 100 \cdot \frac{|V_{réel} - V_{théo}|}{V_{théo}} \quad (22)$$

Où $V_{réel}$ est le volume délivré et $V_{théo}$ le volume demandé. Sur la figure III.16, est représentée la moyenne de cette incertitude relative pour chaque configuration en fonction des vitesses de déplacement de la butée du pousse-seringue. Il apparaît qu'avec une vitesse de déplacement de la butée inférieure à $v_{limite} = 0,2$ mm/min, le pousse-seringue perd énormément de précision. Au-delà de cette valeur, l'incertitude diminue fortement et se situe entre 2 et 4 %. Cette vitesse v_{limite}

III. Résonateurs à base de silice poreuse

est donc la limite de travail des pousse-seringues utilisés. Il est donc indispensable de sélectionner une seringue de section S remplissant la condition :

$$S \leq \frac{Q}{v_{limite}} \quad (23)$$

III.3.3 Diagramme d'écoulement dans le système

Pour être sûr de former des gouttes sphériques de taille contrôlée, il faut caractériser le décrochage et l'écoulement des gouttes dans le tuyau en PFA où la réaction chimique a lieu. Il faut commencer par s'assurer que, d'une expérience à l'autre, le décrochage des gouttes se passe de manière reproductible. Il restera après à s'assurer que les gouttes sont bien sphériques et qu'elles ne coalescent pas entre elles.

a Géométrie de l'injecteur : reproductibilité

Le système d'injection est constitué de 2 capillaires notés 1 et 2 en allant du plus interne vers le plus externe (voir figure III.12) et débouchant dans un tuyau en PFA. Le capillaire 2 a un diamètre externe de 354 μm . Il débouche dans un tuyau de 762 μm de diamètre interne. L'injecteur n'est donc pas forcément centré. Dans un tuyau et en régime d'écoulement de type Poiseuille, la vitesse d'écoulement d'un fluide est nulle au niveau des parois et augmente progressivement en s'en écartant. Deux cas extrêmes sont envisageables. Le premier est le cas du système centré pour lequel le capillaire 2 est équidistant et ne touche donc pas les parois du tuyau (voir la partie inférieure du cliché présenté sur la figure III.17). Les gouttes se forment dans l'huile fluorée sans contact avec les parois du tuyau, cela réduit leurs zones de contact avec les parois où les champs de vitesses sont nuls. Elles sont donc décrochées rapidement et leur volume sera faible. Dans le deuxième cas, le capillaire 2 est en contact avec les parois internes du tuyau (voir cliché du haut de la figure III.17). Les gouttes se forment alors en percevant le champ de vitesse nulle aux parois du tuyau. La vitesse moyenne subie par la goutte du fluide porteur sera donc plus faible. Les gouttes mettent plus de temps à se décrocher et seront donc plus volumineuses. Ainsi, la taille des gouttes formées dépend de façon critique de la position du capillaire 2 par rapport au tuyau, c'est-à-dire de son « centrage ».

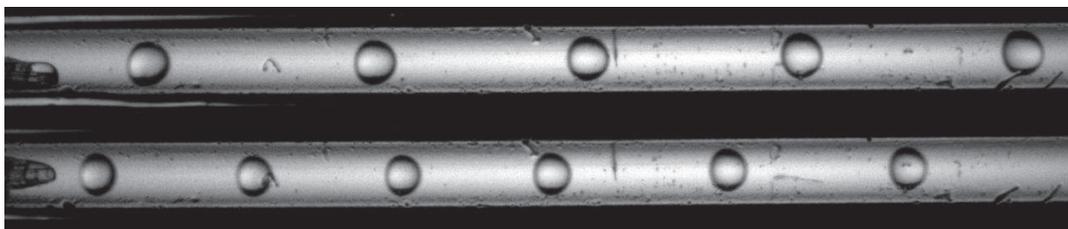


Figure III.17 :

Photo du tuyau au niveau de l'injecteur. En haut, l'injecteur n'est pas centré. En bas, l'injecteur est centré. Le débit interne total est de 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ et le débit externe est de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les gouttes formées sont plus grosses dans le premier cas (cliché du haut) que dans le second (cliché du bas). Le diamètre interne du tuyau est de 762 μm .

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Or, il est très difficile, voire impossible de centrer le capillaire 2 de façon reproductible. En conséquence et par souci de reproductibilité, nous avons donc choisi de le décentrer, c'est-à-dire de le placer toujours en contact avec le tuyau comme schématisé sur la figure III.18. Ainsi, les gouttes se décrochent de manière identique d'une expérience à l'autre.

Par ailleurs, nous avons également observé que si le capillaire 1 (le plus interne) n'est pas plus long que le capillaire 2, c'est-à-dire qu'il ne « débouche » pas, alors la réaction démarre avant la formation des gouttes et les capillaires 1 et 2 se bouchent lentement. En revanche, si le capillaire 1 sort trop du capillaire 2, les deux solutions réactives vont se mettre à perler de manières indépendantes. Les fréquences de décrochage seront donc différentes à la sortie des deux capillaires. La solution du capillaire 2 va alors s'écouler le long de la paroi externe du capillaire 1 jusqu'à atteindre la goutte en formation au bout du capillaire 1. Les gouttes auront donc des compositions et des tailles variables.

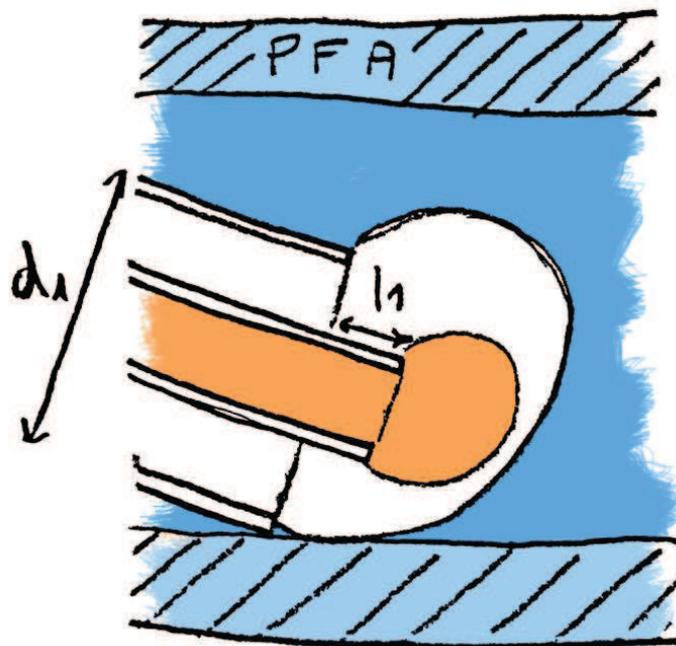


Figure III.18 :

Schéma de la tête d'injection. La solution contenant la solution de TEOS dans l'éthanol est présentée en orange, la solution de NH_3 , NH_4F dans l'eau et l'éthanol est présentée en blanc et l'huile fluorée est présentée en bleu.

Après plusieurs essais, nous constatons qu'une reproductibilité optimale en terme de taille et de composition interne des gouttes est obtenue lorsque le capillaire interne 1 est plus long que le capillaire 2 d'une longueur (l_1 sur le schéma) légèrement inférieure au diamètre externe du capillaire 2 (d_1). Une fois toutes ces conditions remplies, il est alors possible de faire des diagrammes d'écoulement du système de manière relativement reproductible.

b Facteur de forme

Les résonateurs doivent être de forme sphérique. Si ce n'est pas le cas, les objets auront des fréquences de résonance en acoustique dépendante de l'orientation de leur grand axe par rapport au champ de pression acoustique. Ces objets seront dispersés de manière aléatoire, sans

III. Résonateurs à base de silice poreuse

orientation particulière, un facteur de forme différent de 1 serait ainsi perçu par l'onde acoustique comme une polydispersité en taille.

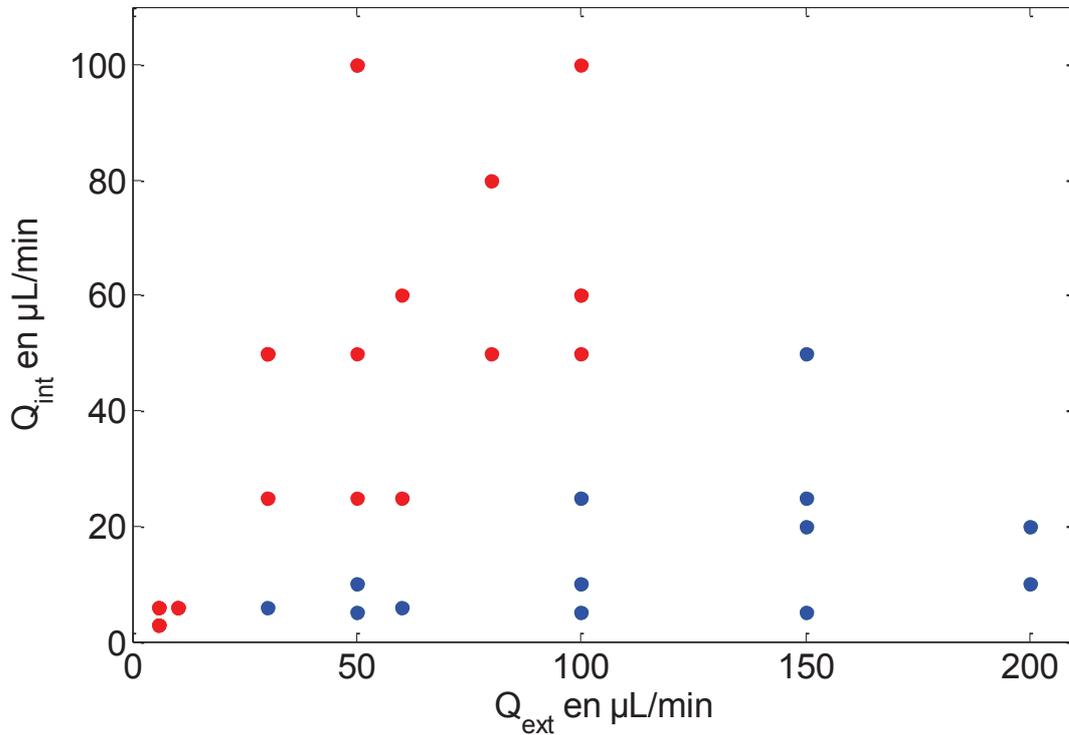


Figure III.1924 :

Diagramme d'écoulement des gouttes. Débit interne (Q_{int} dans les deux capillaires internes) en fonction du débit externe (Q_{ext} dans le tuyau de PFA). Rouge : zone de formation de gouttes non sphériques ; Bleu : zone de formation de gouttes sphériques.

Nous avons donc établi le diagramme d'écoulement, présenté sur la figure III.19, qui nous permet de déterminer les zones dans lesquelles des objets sphériques sont obtenus. Sur la figure III.19, la sphéricité des objets est observée dans la zone colorée en bleu du diagramme. Ce sera donc notre zone de travail.

c Diagramme de stabilité de l'écoulement

Un autre paramètre à prendre en compte dans l'écoulement est la possibilité de coalescence entre les gouttes formées. La coalescence mène à la formation de « colliers » (figure III.20). Par ailleurs, la coalescence de gouttes génère des gouttes de volume plus élevé qui seront donc soumises à un champ de vitesse différent des plus petites gouttes, ce qui entraîne de la coalescence en chaîne que l'on peut qualifier de « catastrophique ».



Figure III.20 :

Cliché de formation d'un collier de gouttes au sein d'un capillaire de 762 μm de diamètre interne.

Il faut donc déterminer dans quelle gamme de débit on doit travailler afin d'éviter ces phénomènes de coalescence catastrophique.

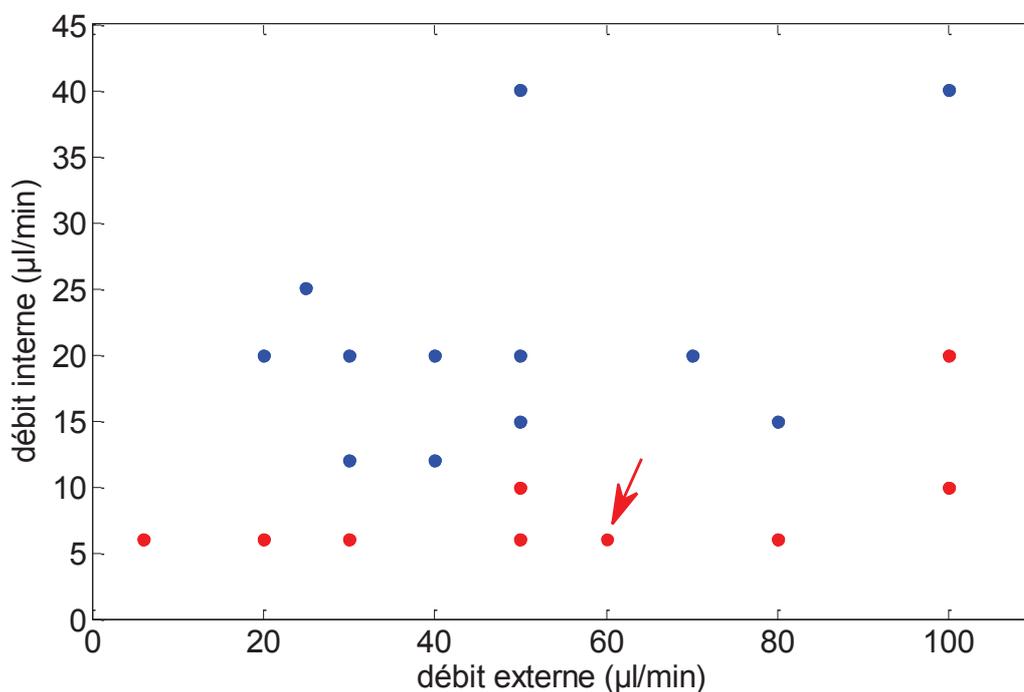


Figure III.21 :

Diagramme d'écoulement : les points bleus correspondent à des situations de coalescence catastrophique. En rouge, les gouttes restent sphériques et distantes les unes des autres de plus d'une fois leur diamètre. Le point indiqué par la flèche correspond aux conditions expérimentales choisies pour la suite.

Sur la figure III.21, la zone rouge correspond à la gamme de débits pour lesquels les gouttes sont de forme sphérique et coalescent peu. Quelques cas de coalescence sont néanmoins observables mais n'entraînent pas de coalescence "catastrophique" de toutes les gouttes. C'est dans cette zone qu'il nous faudra travailler afin d'obtenir des objets les mieux calibrés possible.

Les débits que nous avons sélectionnés pour faire les échantillons sont au total de 6 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour les capillaires 1 et 2 (soit 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ dans chacun des 2 capillaires) et de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour la phase porteuse d'huile fluorée située dans le tuyau de PFA (voir le point indiqué par la flèche sur la figure III.21).

III.3.4 Temps de stabilisation des concentrations à l'ouverture de la vanne

Sur le montage microfluidique, une vanne à deux sorties permet de passer de l'injection de la solution contenant le précurseur (TEOS) à une solution d'éthanol pure non réactive. Cela permet d'éviter de boucher le montage entre deux synthèses (figure III.13). Au moment où cette vanne est tournée, les concentrations mettent un certain temps à s'équilibrer : les vitesses de fluage aux parois des capillaires étant nulles, la solution au milieu du capillaire n'a pas les mêmes concentrations que la solution aux parois (au temps initial). Il est essentiel de caractériser ce phénomène pour s'assurer que tous les microréacteurs (les billes de silice) que nous recueillons

III. Résonateurs à base de silice poreuse

aient les mêmes conditions de réaction. De la rhodamine 6G (pigment fluorescent) a ainsi été placée avec la solution réactive (Ethanol + TEOS) dans une des seringues. Des images de microscopie de fluorescence des gouttes sont acquises toutes les 30 secondes au niveau de la sortie de l'injecteur. En suivant l'intensité de fluorescence au cours du temps, nous avons pu déterminer les temps nécessaires pour équilibrer les concentrations. Ce sont les temps de purge du système microfluidique. Le débit d'injection de la solution de précurseur est de $3 \mu\text{l}/\text{min}$, le temps de purge est alors de 33 minutes. Il faut respecter ces temps avant et après chaque synthèse à partir du moment où la vanne est tournée.

III.3.5 Cartographie de vitesse

Lorsque des réactions chimiques sont réalisées en réacteur microfluidique (ici à l'intérieur des gouttes), le temps de réaction dépend de la position des objets dans le tuyau. Les gouttes se déplacent à une vitesse qui dépend du système microfluidique. Chaque position dans le tuyau de réaction correspond à un temps de séjour précis. Il est donc indispensable de quantifier la vitesse des gouttes en fonction de la position dans le tuyau pour pouvoir connaître l'avancement de la réaction.

Avec les débits sélectionnés, les gouttes sont plus petites que le diamètre interne du tuyau ($\varnothing_{\text{goutte}} \approx 600 \mu\text{m}$ pour $\varnothing_{\text{tuyau}} = 762 \mu\text{m}$). Les gouttes ne percevront donc jamais le champ de vitesse total (figure III.22, en jaune) de la phase porteuse. La vitesse des gouttes sera ainsi une moyenne du champ de vitesse perçu (en vert). Cette vitesse sera donc différente de la vitesse moyenne de toutes les phases (et égale au rapport du débit total/section du tuyau).



Figure III.252 :

Représentation schématique simplifiée du champ de vitesse dans le tuyau (ne faisant pas paraître les phénomènes de recirculation). Les vitesses sont nulles aux parois du tuyau. Les gouttes de sections plus petites que le diamètre interne du tuyau ont une vitesse moyenne supérieure à la vitesse moyenne du fluide.

Les temps de réaction dans la goutte ne peuvent être déterminés qu'en connaissant ces variations de vitesse. Pour caractériser la vitesse des gouttes, des vidéos prises à différentes positions (tous les 19,2 cm soit toutes les 80 secondes par rapport à la vitesse moyenne) ont été faites par microscopie optique.

Des expériences ont été effectuées en enregistrant des vidéos pendant 2 minutes ou plus. Avec une cadence de décrochage de 1,24 secondes par goutte, chaque mesure permet donc de

III. Résonateurs à base de silice poreuse

caractériser au moins la vitesse d'une centaine de gouttes. Cela nous permet de remonter à des vitesses moyennes de gouttes tous les 19,2 cm.

Entre deux images, il s'est écoulé un temps déterminé. En faisant une corrélation de ces deux images, il est possible de savoir de quelle distance se sont déplacées les gouttes dans ce laps de temps. Cela permet de remonter à la vitesse pour chaque position. Une des premières constatations que l'on peut faire est que la vitesse de déplacement des gouttes fluctue pour une même position dans le tuyau en PFA comme indiqué sur la figure III.23.

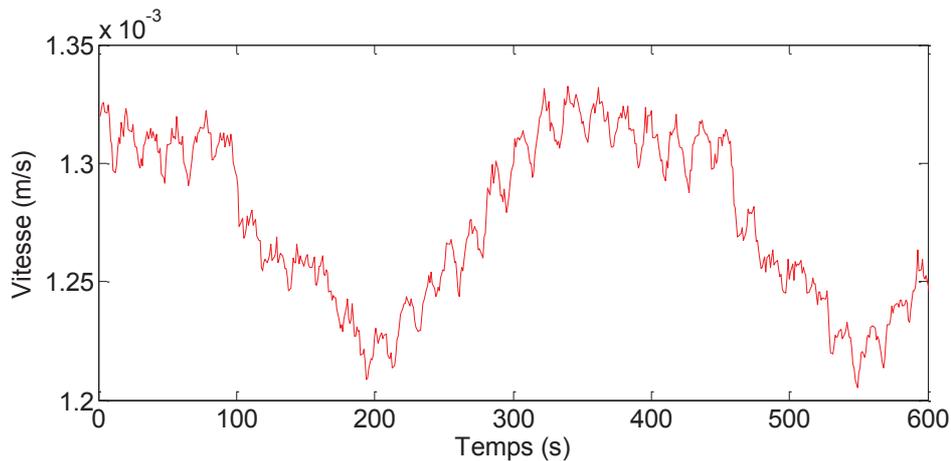


Figure III.23 :

Mesure de variation de vitesse aux cours du temps. La mesure a été faite dans le canal de PFA à la sortie de l'injecteur. Le débit total est de 66 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Ces fluctuations se composent de deux fréquences : 0,1 Hz et $3 \cdot 10^{-3}$ Hz que nous n'avons pas analysées de façon approfondie et que pouvons attribuer aux pousse-seringues et à leur moteur pas-à-pas (figure III.15 c et d).

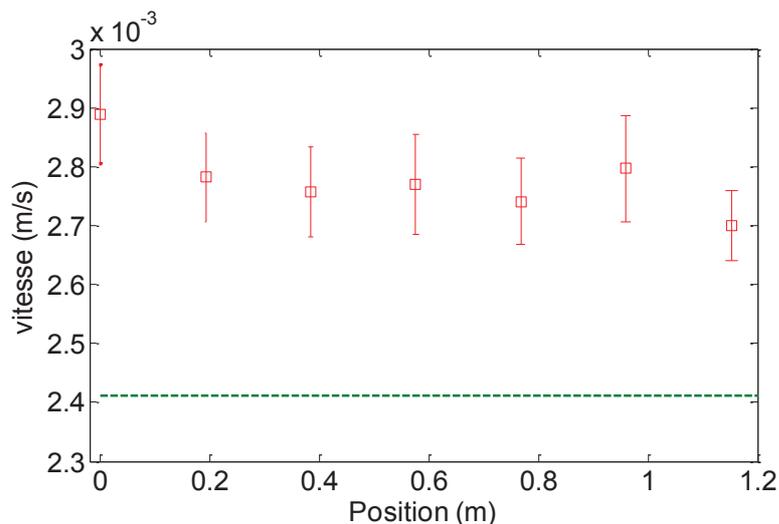


Figure III.24 :

Évolution de la vitesse de déplacement des gouttes en fonction de leur position dans le tuyau. Mesure effectuée avec un débit total $Q_{\text{tot}} = 66 \mu\text{l}/\text{min}$ en rouge, qui correspond aux conditions de synthèses choisies. La vitesse moyenne (en vert) de déplacement de la phase porteuse est calculée à partir du rapport de débit total sur la section du tuyau.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Sur la figure III.24 est présentée la vitesse des gouttes en fonction de leurs positions dans le tuyau. On observe une décélération des gouttes au cours du temps (c'est-à-dire le long du tuyau). La vitesse passe d'une valeur initiale d'environ 2,9 mm/s à une vitesse finale "stabilisée" d'environ 2,7 mm/s. On peut tout d'abord penser que cette variation est induite par une variation de hauteur des gouttes dans le tuyau au cours du temps liée à la différence de densité entre les gouttes et la phase externe. Or, la vitesse typique de "crémage" des gouttes par gravité est de l'ordre du mm/s. Donc, si cette diminution de vitesse était effectivement d'origine gravitationnelle, la vitesse devrait se stabiliser dans les premières secondes, ce qui n'est pas le cas.

Il est possible que cette décroissance de vitesse soit due à des effets inertiels. Pour cela, il faut déterminer le nombre de Reynolds Re dans nos expériences. Dans notre système, on a :

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (24)$$

V est la vitesse d'écoulement, L la taille caractéristique de la géométrie (le diamètre interne du tuyau) et ν la viscosité cinématique de la solution porteuse. On obtient ainsi dans notre cas un nombre de Reynolds de l'ordre de 1.

À différents débits, nous avons mesuré la vitesse au moment du décrochage des gouttes (v_i) puis la vitesse "stabilisée" (v_f). Sur la figure III.25, nous présentons l'évolution de l'écart relatif entre ces 2 vitesses en fonction du nombre de Reynolds.

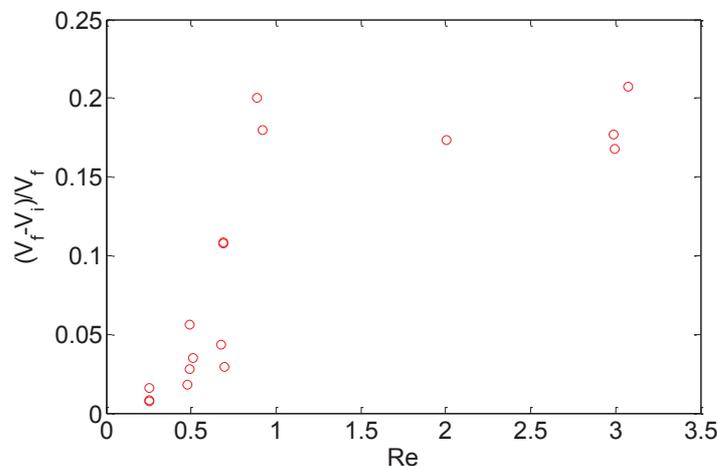


Figure III.25 :

Évolution de la différence relative entre la vitesse au moment du décrochage de la goutte (v_i) et la vitesse stabilisée (v_f) en fonction du nombre de Reynolds.

Les variations de vitesses mesurées sont basses pour de petits nombres de Reynolds (en régime laminaire) et augmentent fortement pour des nombres de Reynolds plus élevés ($Re \geq 1$). Ce nombre de Reynolds étant le rapport des forces inertielles sur les forces visqueuses appliquées à un écoulement, les différences de vitesse mesurées sont donc bien liées à un effet inertiel.

III.3.6 Temps de mélange dans le montage microfluidique

Comme nous l'avons expliqué plus haut, pour obtenir des particules homogènes, il faut être sûr que le temps caractéristique du mélange des réactifs au sein d'une goutte soit significativement plus faible que les différents temps caractéristiques de la réaction sol-gel. Le plus faible temps mesuré est le temps de formation des nanoparticules qui est de l'ordre de 100 secondes. Il nous faut donc réaliser un montage permettant d'obtenir un temps de mélange d'au moins un ordre de grandeur plus faible, soit inférieur à typiquement 10 s.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.26, le système d'injection est concentrique. Au moment où une goutte se forme, le centre se compose de la solution de TEOS alors que la couche externe de la goutte se compose de la solution de catalyseur. Ces différentes solutions se mélangent après le décrochage alors que la goutte circule dans le tuyau de réaction.

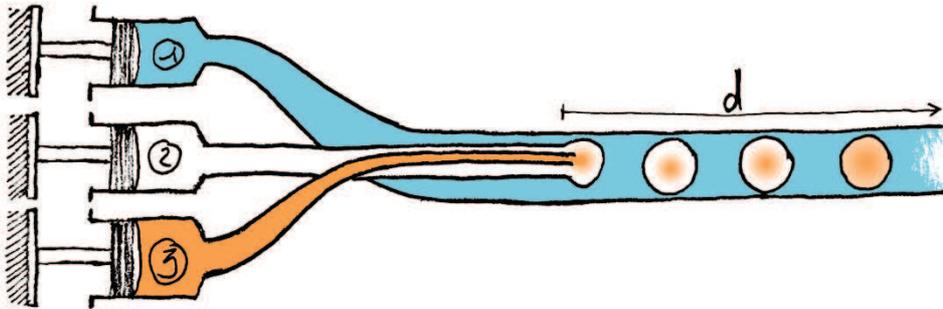


Figure III.266 :

Représentation du système d'injection des gouttes faisant apparaître l'hétérogénéité initiale en concentration des gouttes.

Le mécanisme d'homogénéisation d'une solution sans écoulement turbulent est lié au phénomène de diffusion moléculaire qui suit une loi de type :

$$d = \sqrt{D \cdot t} \quad \text{avec} \quad D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R} \quad (25)$$

où d est la distance de diffusion, D le coefficient de diffusion, t le temps de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, η la viscosité de la solution et R la taille caractéristique des molécules. Dans notre cas, le coefficient de diffusion est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. À l'échelle de la goutte ($d \approx 300 \text{ }\mu\text{m}$), cela correspond donc à un temps caractéristique d'homogénéisation de 90 s environ.

Les gouttes nouvellement formées ont un cœur contenant le précurseur enrobé de la solution catalytique. Par ailleurs, les conditions aux limites font qu'il n'y a pas de discontinuité de vitesse ni de transfert de matière au niveau de l'interface entre la goutte et la phase porteuse. Au niveau des parois du tube, la vitesse est quant à elle nulle. Il y a donc un champ de cisaillement non nul entre le centre et les parois du tube, ce qui a pour conséquence la formation un champ de vitesse de recirculation au sein des gouttes formées (figure III.27).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

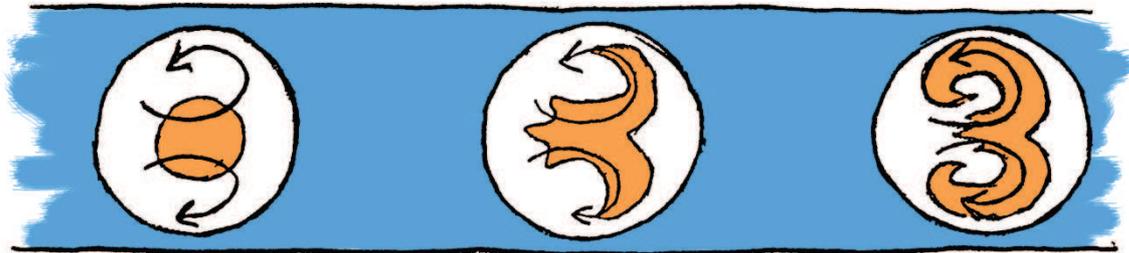


Figure III.277 :

Représentation schématique du phénomène de mélange des solutions par recirculation.

Le modèle dit « du boulanger » peut être utilisé pour modéliser ces recirculations [33]. Le temps caractéristique d'une recirculation est appelé temps de convection. À chaque tour, la recirculation du fluide au sein de la goutte permet de diminuer d'un facteur 2 la distance de diffusion (d_{dif}) et donc diminuer le temps caractéristique d'homogénéisation des gouttes (figure III.28).

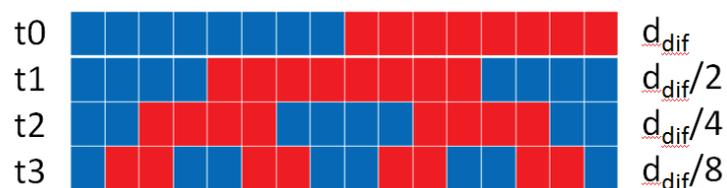


Figure III.288 :

Schéma représentant le modèle du boulanger. À chaque recirculation, la distance de diffusion est divisée par 2.

Afin de déterminer ce temps de manière expérimentale, de la rhodamine a été ajoutée à la solution de précurseur, ce qui nous permet de faire un suivi de fluorescence par microscopie. Nous avons pu ainsi montrer que, dans les conditions de nos expériences, le temps typique d'une recirculation de convection dans la goutte est de l'ordre de 3 s. Ainsi, au bout du 3e tour (soit ~ 10 s), le temps de diffusion devient inférieur au temps de convection et la goutte peut donc en principe être considérée comme homogène.

Pour mesurer ce phénomène de manière quantitative, nous avons mesuré l'intensité de fluorescence au sein des gouttes et déterminé l'évolution du rapport entre l'écart type de l'intensité de fluorescence au sein de la goutte sur la moyenne de l'intensité de fluorescence en fonction du temps (c'est-à-dire pour différentes positions dans le tuyau, figure III.29). Cette valeur doit atteindre une valeur constante quand l'homogénéisation est terminée.

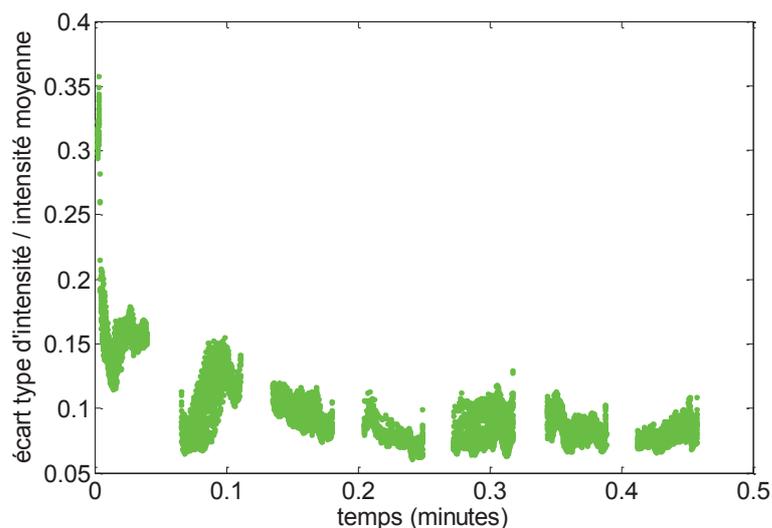


Figure III.2929 :

Évolution temporelle de la variation de fluorescence des gouttes au cours du temps.

Sur la figure III.29, on constate que la fluorescence devient homogène au sein des gouttes au bout d'environ 10 secondes, en bon accord avec notre précédente évaluation et qui correspond aux conditions que nous nous étions fixées en début de paragraphe.

III.3.7 Suivie d'hydrolyse en ligne par spectroscopie Raman

Afin de comparer la cinétique de réaction en ligne et sur monolithe, des mesures de spectroscopie Raman ont été faites en ligne sur le montage microfluidique dans le tuyau de PFA où la réaction a lieu. Le spectromètre Raman se compose d'un microscope confocal, d'une source lumineuse de 785 nm et d'un récepteur. Le signal mesuré provient de la lumière rétrodiffusée verticalement (l'intensité du signal est donc faible). Il est donc indispensable de calibrer le système pour optimiser l'intensité de lumière rétrodiffusée.

La profondeur du plan focal est donc calibrée par rapport à la surface extérieure du tube de PFA de manière à pouvoir sonder les gouttes là où elles auront la contribution la plus importante sur les spectres finaux (une profondeur de 600 μm par rapport à la surface). L'acquisition en elle-même doit être sur un temps bien plus grand que le temps entre deux gouttes en circulation (acquisitions de 60 secondes répétées 5 fois pour une cadence de passage de goutte d'environ 1,2 seconde). Cela permet de s'émanciper des effets stroboscopiques entre les gouttes et la mesure. Pour pouvoir avoir différents temps de réaction, il faut faire ces mesures à différentes positions. La vitesse moyenne sélectionnée pour faire correspondre position et temps est de 2,7 mm/s (pour un débit de 66 $\mu\text{l}/\text{min}$).

Les analyses ont été faites par Jacques Leng de manière à optimiser mon temps d'expérimentation. Les spectres obtenus initialement ont des contributions parasites : le tube de PFA et l'huile fluorée autour des gouttes. Pour extraire ces contributions, une combinaison linéaire des signaux de référence des phases fluorées est comparée aux mesures effectuées dans les gammes de fréquences en rouge sur le spectre de la figure III.30. Sur ces gammes de

III. Résonateurs à base de silice poreuse

fréquences, les contributions des phases fluorées sont indépendantes des autres espèces chimiques. Après une minimisation des moindres carrés entre la combinaison des références des phases fluorées et les spectres dans ces gammes de fréquences, la contribution des phases fluorées est extraite des spectres (soustraction point par point). Il ne reste donc plus que les contributions des réactifs sur les spectres mesurés.

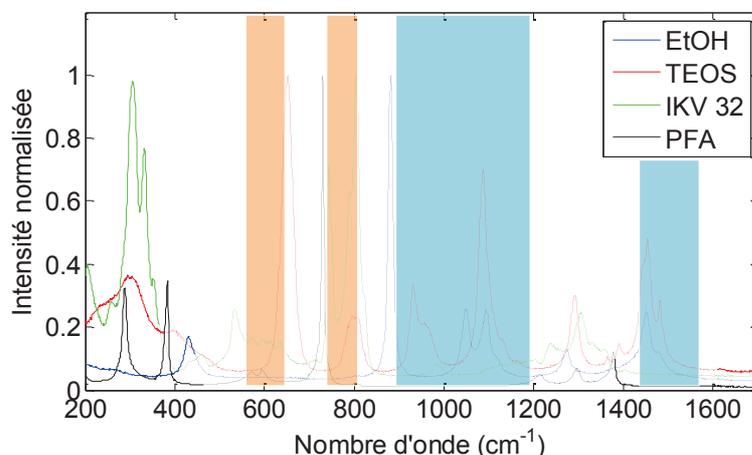


Figure III.300 :

Spectres Raman de référence des différents constituants du signal. Les zones orange représentent les gammes de fréquence où les phases fluorées apporteront leurs contributions aux signaux sans effets des réactifs. Les zones en bleus représentent les gammes de fréquence où les réactifs apporteront une contribution aux spectres sans que les phases fluorées n'interagissent.

Pour être sûr que les résultats obtenus sont bien indépendants de la phase fluorée, les analyses sont faites sur les gammes de fréquences présentées en bleu sur la figure III.30 et pour lesquelles les réactifs sont les seuls à émettre un signal. La méthode d'analyse est alors la même que sur les monolithes (cf III.2.c.ii) et permet de remonter à une fraction molaire en fonction éthoxy (x_{TEOS}) du TEOS. De nombreux ajustements ont malgré tout été nécessaires pour aboutir aux analyses (lignes de base recalculées, ajustement des fréquences entre les spectres, normalisation...).

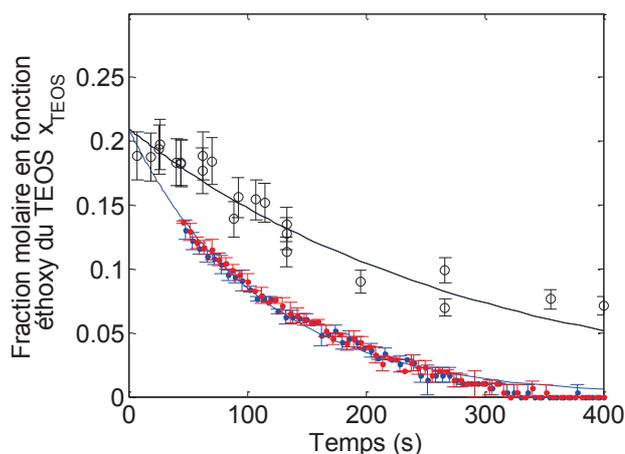


Figure III.311 :

Mesures de la disparition des pics du TEOS au cours du temps. En bleu et en rouge : mesure sur monolithe, le temps caractéristique est alors de 111 secondes. En cercle noir, mesures faites sur des gouttes pendant qu'elles circulent dans le montage microfluidique. Le temps caractéristique est alors estimé à 285 secondes.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

D'après la figure III.31, il apparait clairement que le temps caractéristique d'hydrolyse est plus grand pour des réactions en goutte que pour des réactions sur monolithe, l'ordre de grandeur est néanmoins le même. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer une telle différence :

- Le traitement des données, comprenant entre autre la phase d'extraction des contributions des phases fluorées est délicate et peut induire des erreurs sur les résultats finaux. Par ailleurs, beaucoup de paramètres expérimentaux (plan focal, choix des objectifs, temps d'acquisition) mériteraient sans doute d'être optimisés.
- Il est également possible qu'une concentration, même très faible, de certains des réactifs migre des gouttes vers la phase fluorée. Ainsi, la concentration au sein des gouttes serait alors plus faible qu'en volume, ce qui expliquerait le décalage vers les temps plus longs.
- Le cisaillement induit par l'écoulement peut également avoir un impact sur la structure du gel en formation et la réaction d'hydrolyse.

III.4 Post-traitement des billes de silice

Sur les échantillons réalisés en bécher, nous avons vu que le volume du gel évolue à l'échelle de la semaine et que, lors du séchage, les matériaux se contractent et se brisent en petits morceaux. Il est donc indispensable de faire en sorte que de tels événements ne se produisent pas au sein des gouttes fabriquées. Comme nous le verrons, ceci implique un procédé très précis de séchage et de traitement de la surface des objets produits. Différentes étapes seront ainsi nécessaires pour obtenir les propriétés souhaitées en acoustique.

III.4.1 Récupération des particules formées

Comme évoqué plus haut, le récipient de récolte des particules doit permettre d'éviter le contact entre les particules et une phase gazeuse afin d'éviter que le séchage des objets ne débute de façon incontrôlée. Nous avons utilisé pour cela le système de récupération schématisé sur la figure III.32.

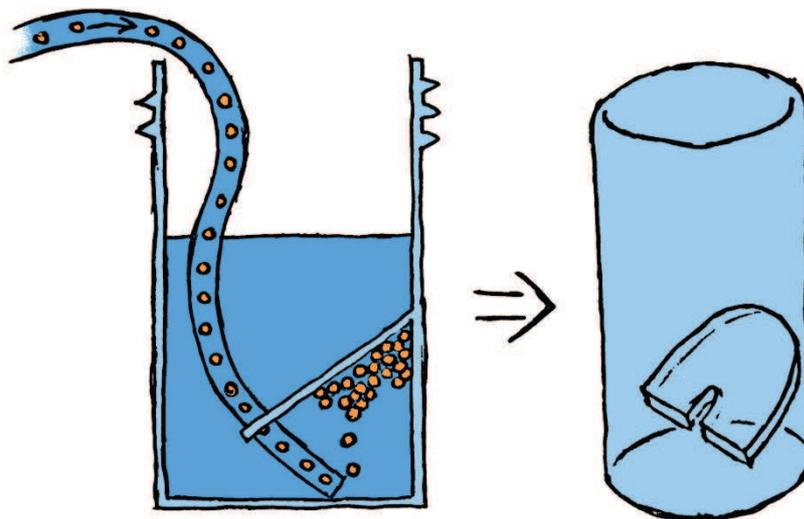


Figure III.32 :

Représentation schématique du récipient de récolte permettant de garder les particules immergées dans l'huile fluorée.

III.4.2 Vieillissement des particules

Les gels de silice formés par voie sol-gel ont la particularité de se consolider sur des temps longs comparés à leur temps de gélification. Ceci va notamment se manifester par une légère contraction volumique et une augmentation lente de la résistance mécanique au cours du temps. Nous savons par ailleurs que les propriétés acoustiques des billes formées dépendent très fortement de leurs propriétés mécaniques (et donc de leur module d'Young). Le temps de vieillissement des systèmes est donc un paramètre que nous devons contrôler rigoureusement. Les temps de vieillissement que nous avons explorés sont de 24 et 48 heures. Pour cela, les billes sont laissées au repos dans le récipient de récolte pendant ces 2 temps. En considérant que les

différents réactifs et produits constituant les billes sont très peu solubles dans la phase fluorée, la réaction chimique peut être considérée comme confinée au sein des gouttes pendant cette période de temps.

III.4.3 Transfert et lavage

À la fin de la période de vieillissement, de l'éthanol est ajouté au-dessus de la surface d'huile fluorée. En retirant l'huile à l'aide d'une pipette en plastique, les particules passent alors dans l'éthanol. Les particules sont ensuite transférées avec la pipette dans un flacon (6 mL environ). Il est important de ne pas aspirer trop fort et de ne pas boucher la pipette (à cause de l'agglomération de particules due au flux entrant ou sortant), ce qui entraînerait la dégradation mécanique de certaines particules.

Une fois dans le flacon, il faut renouveler l'éthanol pour parfaitement laver les billes, tous les réactifs étant solubles dans cette phase. Nous faisons par ailleurs l'hypothèse qu'une telle immersion dans l'éthanol arrête la réaction. Cette étape dure au minimum 24h afin de s'assurer de l'élimination du maximum d'eau des billes formées. Le flacon doit par ailleurs rester fermé pendant cette étape car il est important d'éviter tout démarrage incontrôlé du séchage.

III.4.4 Traitement de surface des particules

Les billes de silice poreuses devront par la suite être introduites dans une phase aqueuse pour effectuer les mesures acoustiques. Il est important de conserver le gaz dans toute la porosité pour obtenir les propriétés de compressibilité souhaitées. Pour cela, il faut éviter la pénétration de l'eau dans la structure poreuse et nous avons opté pour un traitement de surface visant à rendre hydrophobe la structure interne des billes.

Pour ce faire, on introduit dans la solution contenant les billes 0,5 mL de hexamethyldisilazane ($\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}$). Le récipient est rebouché et agité jusqu'à homogénéisation de la solution. Au bout de 48 heures, un autre lavage à l'éthanol à lieu pour retirer les restes de silane du bain.

Le choix du silane s'est fait pour deux raisons. Tout d'abord, comme nous le verrons plus loin, les propriétés mécaniques des billes dépendent très fortement de ce traitement de surface. Par ailleurs, les groupements silyles de ce silane sont monofonctionnels: ils ne peuvent donc réagir qu'avec un seul autre groupement et ne formeront pas de réseau à l'intérieur des billes. Cela permet ainsi d'éviter la formation d'une seconde structure capable de boucher les pores et de bloquer ainsi la silanisation de toute la structure interne.

III.4.5 Séchage

Le séchage est un moment très critique pour les particules. Du fait de la force liée à la pression de Laplace ($\sim \gamma/R$ où γ est la tension de surface liquide-air et R la taille caractéristique de la porosité), le système subit des contraintes très importantes au passage des ménisques dans la porosité lors d'un séchage conventionnel (dans les conditions atmosphériques). Cela peut entraîner de nombreuses fractures au sein des objets et une contraction des particules de gel. Cette contraction peut être très importante (jusqu'à 85% de perte de volume dans notre cas, figure

III. Résonateurs à base de silice poreuse

III.33 et III.34) et entrainer de nombreux réarrangements de la structure. Ce réarrangement est l'une des étapes cruciales si l'on souhaite contrôler les propriétés mécaniques des objets finalement obtenus. Les séchages à partir desquels nous avons fait nos mesures sont extrêmement basiques. Une particule est déposée dans son solvant sur une lamelle de verre à l'aide d'une pipette. L'excès de solvant est absorbé avec du papier buvard. Le volume des particules commence à diminuer lorsqu'elles ne sont plus en contact avec la phase liquide.

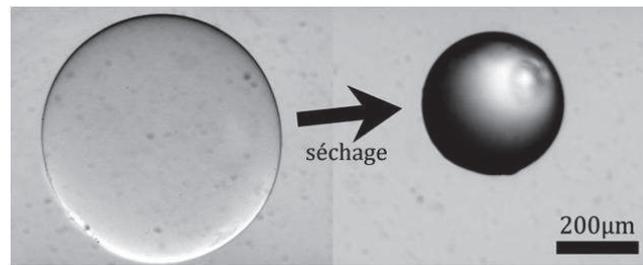


Figure 32 :

Cliché de microscopie optique d'une bille de silice avant (à gauche) et après séchage (à droite).

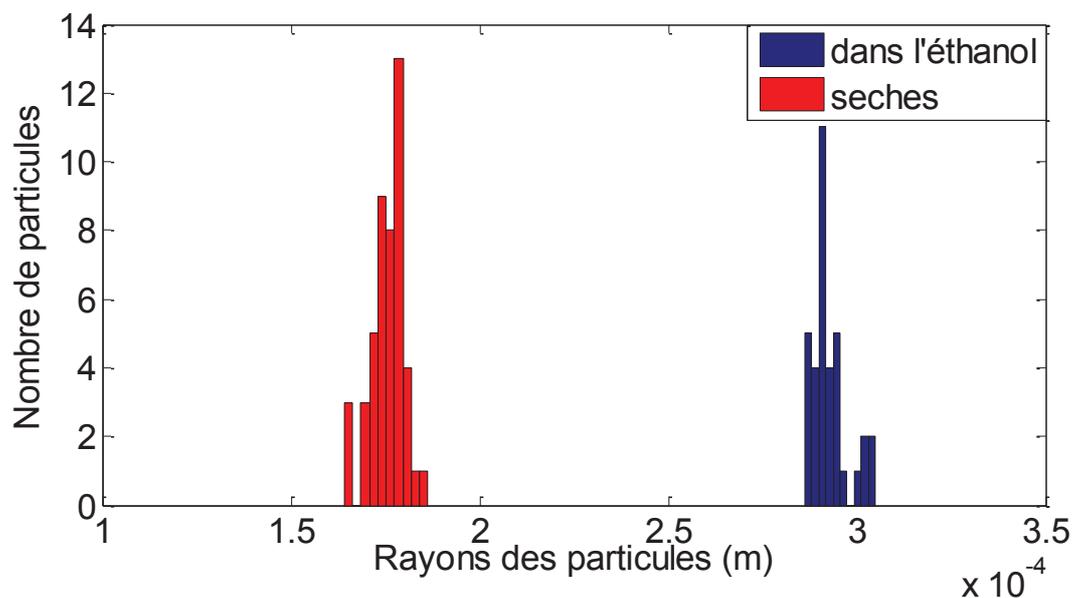


Figure III.34 :

Histogramme du rayon des billes avant (en bleu) et après séchage (en rouge).

Pour caractériser le taux de contraction des objets fabriqués, un suivi de taille des particules au cours du temps de séchage a été réalisé. La mesure est effectuée à l'aide d'un microscope et la taille des objets a été déterminée numériquement via Matlab. Comme nous pouvons le constater sur les histogrammes de la figure III.34, les objets obtenus ont une polydispersité très faible (de 3 à 4 % environ) aussi bien après qu'avant séchage.

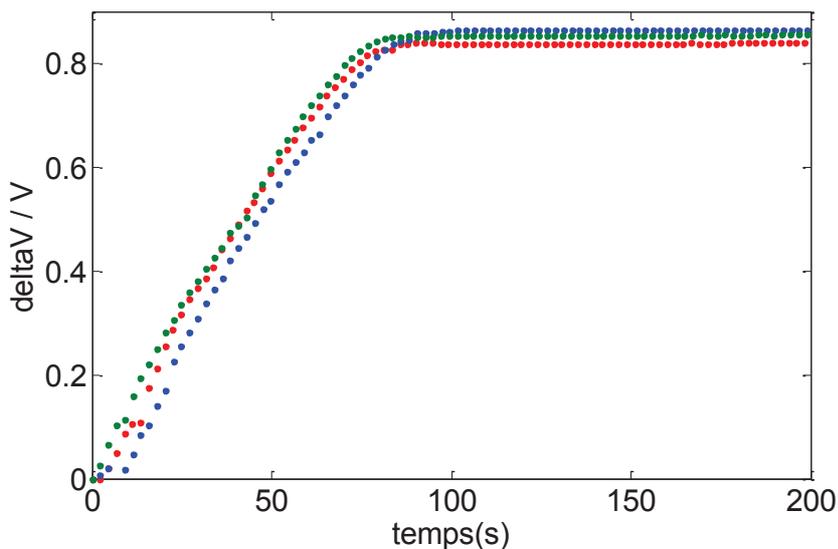


Figure III.35 :

Évolution du rapport $(V_{\text{initial}} - V_{\text{final}})/V_{\text{initial}}$ en fonction du temps. Les différentes couleurs correspondent à différentes expériences réalisées dans les mêmes conditions.

Pour un même échantillon, les billes se contractent de la même manière lors du séchage. Le taux de contraction des objets est de 85% environ (figure III.35).

Nous avons fait varier l'humidité de l'air environnant pour tester son influence sur la variation de taille. Dans un cas, nous avons soufflé de l'air sec au niveau des particules, dans l'autre cas, de l'air ayant une humidité relative de 95%.

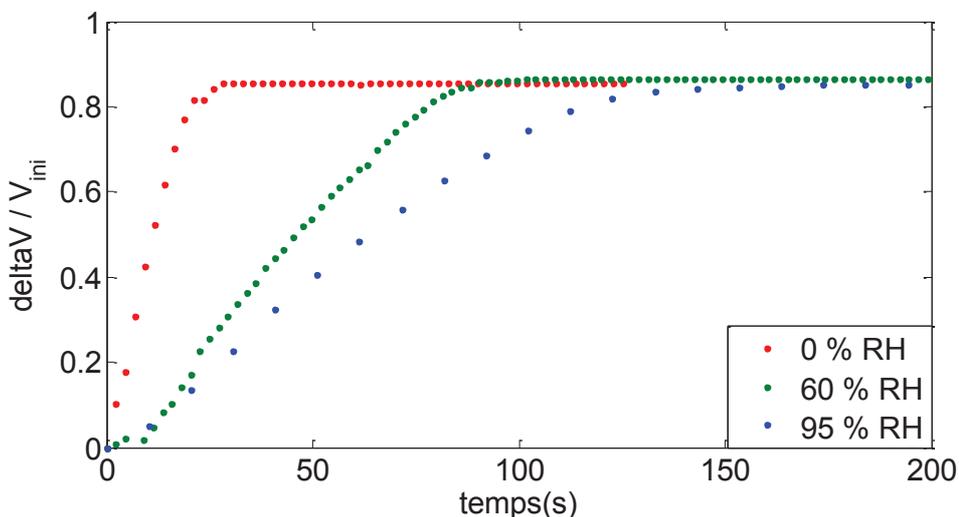


Figure III.36 :

Évolution du rapport $(V_{\text{initial}} - V_{\text{final}})/V_{\text{initial}}$ en fonction du temps lors de l'étape de séchage par de l'air à différents taux d'humidité relative.

Ces variations d'humidité ne semblent pas affecter le volume final des particules (figure III.36). Seul le temps d'évaporation est modulé. Le taux de contraction est d'environ 85 % dans tous les cas. Par ailleurs, l'utilisation d'hexane comme solvant de séchage intermédiaire n'a pas conduit à

III. Résonateurs à base de silice poreuse

des changements du taux de contraction des particules. N'ayant pas trouvé de paramètre influençant fortement la résultante du séchage, nous avons décidé de nous en tenir à un protocole de séchage simple par exposition à l'air environnant.

III.4.6 Oxydation de la surface externe au plasma

Une fois sèche, toute la surface des billes est hydrophobe. Elles doivent malgré tout être dispersables en phase aqueuse. Les billes sont donc placées sous un plasma. Le but visé est d'oxyder toute la surface externe. En effet, les plasmas sont des gaz ionisés qui ont de fortes réactivités avec les molécules organiques, les décomposant en molécules gazeuses par oxydation. Après traitement, la surface des objets est hydrophile tandis que l'intérieur des objets reste hydrophobe car la porosité est suffisamment fine pour que la surface interne ne soit pas oxydée par le plasma. Les billes ainsi obtenues ont une porosité hydrophobe et une surface externe hydrophile.

III.5 Caractérisation des objets finis

III.5.1 Mesure de taille

Les mesures de taille effectuées sur les particules se font de la même manière que pour les gouttes d'huile fluorée du chapitre précédent, en utilisant Matlab pour binariser les images de microscopie optique.

III.5.2 Propriétés mécaniques des particules

Nous avons vu plus haut que les propriétés acoustiques du système final dépendent très fortement des propriétés mécaniques des billes. Nous avons mesuré le module d'Young des billes fabriquées. Le montage de mesure des propriétés mécaniques se compose d'un indenteur à déplacement contrôlé et d'une balance (figure III.37). Une particule est positionnée sur la balance. Un déplacement d , de valeur bien définie est appliqué et la force est donnée par la balance.

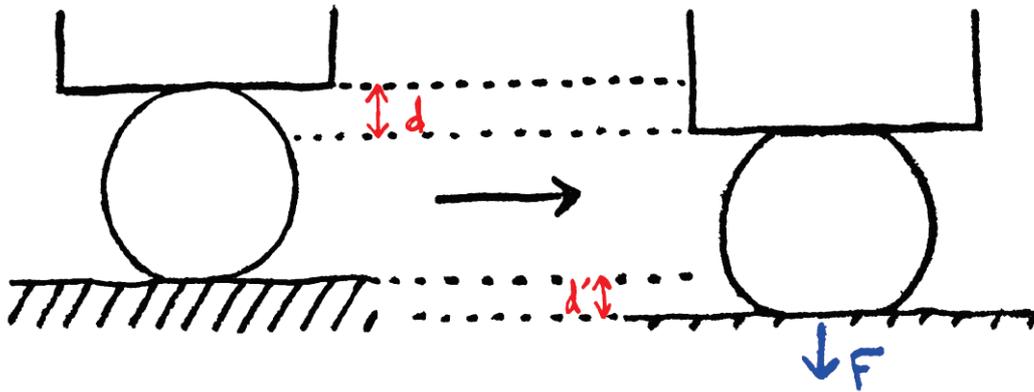


Figure III.37 :

Mesure de compression par indentation. La particule est comprimée à déplacement d constant au-dessus d'une balance. Une déformation δ de la bille est obtenu en comparant le déplacement de l'indenteur d à celui de la balance d' ($\delta = d - d'$). La force observée sur la balance donne la réponse en compression de l'objet.

Pour en déduire le module d'Young des billes, nous avons utilisé le modèle de Hertz, valable uniquement pour des déformations de valeurs très petites devant le diamètre de la bille : $\delta \ll 2R$. Au fur et à mesure de la compression, la surface de contact augmente et on peut écrire la relation suivante entre δ et la force F mesurée :

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \frac{R^{1/2}}{2^{2/3}} \delta^{3/2} \quad (26)$$

où E est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du matériau constituant la bille [81].

Les variations de force seront tracées en fonction de la déformation à la puissance 3/2. La pente mesurée dans le domaine linéaire éventuellement observé en début de courbe permet d'accéder au module effectif $E^* = E/(1-\nu^2)$. Le coefficient de Poisson des xérogels étant de l'ordre de 0.2-0.4 [82], sa valeur est donc proche de celle du module d'Young.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

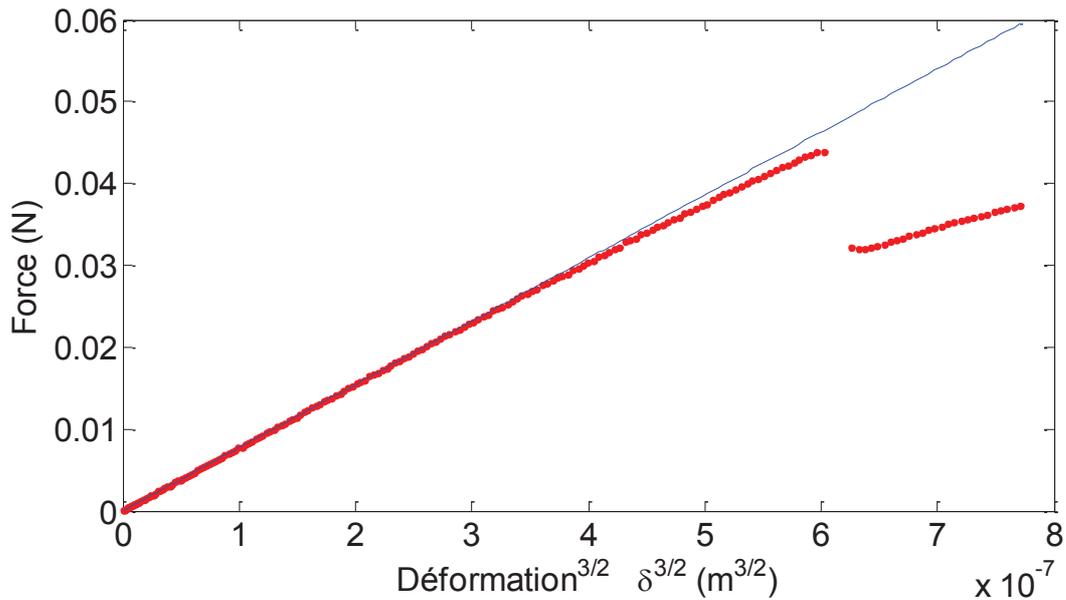


Figure III.38 :

Mesure de contraction : force en fonction de la déformation à la puissance 3/2.

Sur la figure III.38, nous présentons un exemple d'une courbe de force. Dans cette représentation, on observe effectivement une variation linéaire pour les faibles déformations, dont on extrait E^* . La loi de Hertz peut donc permettre d'interpréter ces mesures. En revanche, nous avons constaté une très grande variabilité des modules d'Young en fonction des différentes mesures effectuées : l'écart type représente un tiers de la moyenne des modules effectifs comme nous pouvons le constater sur l'histogramme des mesures présenté sur la figure III.39. Nous n'avons pas d'interprétation pour cette variabilité pour le moment. Enfin, il faut signaler que ces mesures sont extrêmement délicates et longues à accomplir. C'est pour cette raison que le nombre de mesures présentées sur la figure III.39 reste relativement modeste.

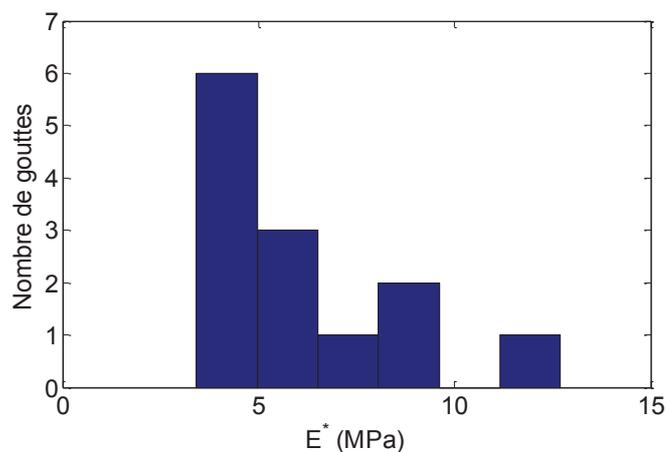


Figure III.39 :

Histogramme des modules effectifs E^* mesuré par compression exprimé en nombre de goutte. Le module effectif moyen est de 6,2 MPa avec une déviation standard de 2,7 MPa.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Nous avons effectué ces mesures de compression sur différents types de particules en variant le type de silane greffé à la surface et le temps de vieillissement. Le tableau III.3 présente les valeurs moyennes obtenues dans 4 cas différents.

Échantillon	Module effectif E^* en MPa
48 heures de vieillissement, sans traitement de surface	2000 ± 800 (13 particules)
48 heures de vieillissement, silanisé par de l'OTS	66 ± 11 (15 particules)
48 heures de vieillissement, silanisé par de l'HDMS	$7 \pm 2,5$ (15 particules)
24 heures de vieillissement, silanisé par de l'HDMS	$13,7 \pm 5,8$ (14 particules)

Tableau III.7 :

Tableau récapitulatif des différentes mesures du module effectif. OTS signifie octadécyltrichlorosilane et HMDS hexaméthylidisilazane.

À ce stade, rappelons que notre but est de synthétiser des particules ayant le module effectif le plus faible possible afin d'obtenir une vitesse la plus basse possible au sein des particules et, en conséquence, des résonances acoustiques très intenses. Pour cela, il apparaît indispensable de silaniser la surface interne des particules avant séchage et le HDMS semble le meilleur candidat. Au cours du séchage, le squelette de nanoparticules de silice se contracte et les surfaces de silice des nanoparticules agrégées entrent en contact les unes avec les autres. En l'absence de silane, les surfaces de silice ainsi rapprochées peuvent établir des ponts Si-O-Si qui tendent à renforcer la structure des objets. En revanche, en présence de silane, les surfaces sont « passivées » et ne peuvent plus réagir les unes avec les autres pour former des liaisons covalentes.

III.5.3 Mesures de masse volumique

La masse volumique est une des caractéristiques essentielles de ces systèmes : cette grandeur physique fait en effet partie des propriétés pilotant la vitesse de phase d'une onde dans un milieu. Nous avons effectué des mesures de cette grandeur de deux manières différentes : sur tout un lot de particules puis sur les objets uniques. La mesure globale est effectuée par simple pesée d'un volume connu de bille de xérogel. Le volume initial est donné par le temps de réaction et le débit de la phase réactive. En appliquant le taux de contraction des billes au volume initial, cela nous donne un volume sec. Il ne reste alors qu'à peser ce volume sec de bille.

Pour déterminer la masse volumique individuelle de chaque objet, nous avons mesuré la vitesse de remontée des billes dans une phase aqueuse de masse volumique bien calibrée. Pour cela, on prélève une particule et on l'introduit dans un flacon contenant une solution de glycérol à 70% massique dans l'eau. Le tube est alors retourné et filmé. La particule remonte à la surface de la solution et on analyse son déplacement en fonction du temps (figure III.40).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

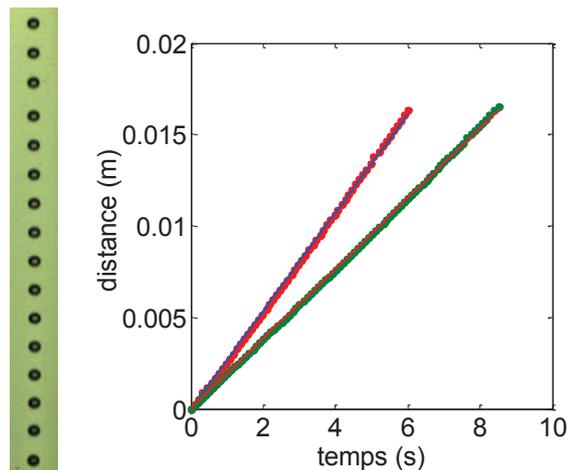


Figure III.40 :

À gauche: succession d'images présentant le crépage d'une particule de diamètre $2R = 440 \mu\text{m}$. À droite : évolution du déplacement de 2 particules en fonction du temps. La pente de ces droites (obtenu par le paramétrage présenté en ligne continue) donne la vitesse de crépage des particules et leur masse volumique.

Dans le régime stationnaire qui est atteint en moins d'une seconde, le bilan des forces s'écrit:

$$\sum F = \Delta\rho \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 g - 6\pi Rv\eta = 0 \quad (27)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre l'inclusion et la solution, R le rayon de la particule, g la constante gravitationnelle, v la vitesse de déplacement de la particule et η la viscosité dynamique de la solution. Connaissant v , η et R , on en déduit la différence $\Delta\rho$ et la masse volumique des particules poreuses par rapport à la solution:

$$\Delta\rho = \frac{9v\eta}{2R^2 g} \quad (28)$$

Cette équation permet d'extraire la masse volumique de chaque particule. Les mesures ne sont pas destructives et peuvent être répétées plusieurs fois (figure III.41).

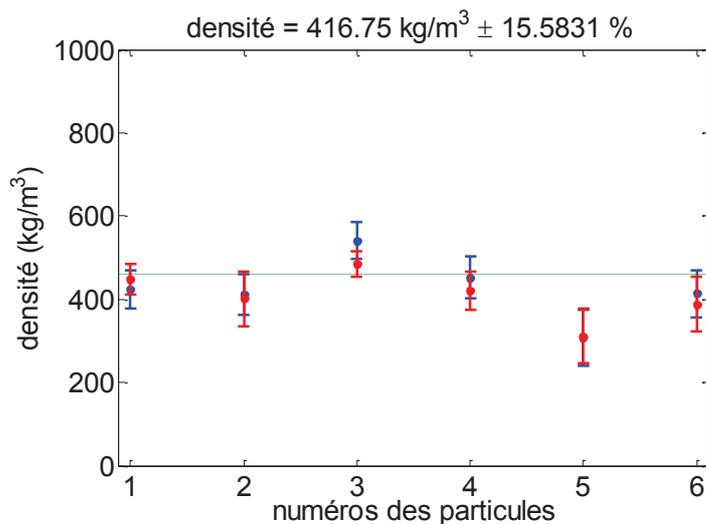


Figure III.41 :

Mesures de masses volumiques par analyse de la vitesse de crépage. Mesures effectuées sur 6 particules différentes et réalisées 2 fois pour chacune (rouge et bleu). Particules silanisées à l'HDMS et « vieilles » pendant 48h. La mesure de densité sur lot est de 460 kg/cm^3 et est indiquée par la ligne pointillée verte.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Les mesures mettent là aussi en évidence une importante variabilité.

Les mesures de densité, de taux de contraction et de modules d'Young ont été pratiquées sur différentes synthèses et ont fait apparaître d'importantes variations en fonction des temps de vieillissements et des types de fonctionnalisations de surfaces utilisées. Les résultats sont résumés dans le tableau III.4.

Modification de Surface	Sans silane	OTS	HDMS	HDMS
Temps de vieillissement	48 h	48 h	48 h	24 h
E^* (MPa)	2000 ± 800	66 ± 11	$7 \pm 2,5$	$13,5 \pm 5,8$
ρ_{Exp} (g/cm ³)	$0,60 \pm 0,09$	$0,580 \pm 0,087$	$0,460 \pm 0,069$	$0,650 \pm 0,098$
Taux de contraction	85%	78%	75%	85%

Tableau III.8 :

Tableau récapitulatif des mesures sur les particules finies. Les mesures de densités listées si dessus ont été faites sur des lots de particules, l'écart type correspond à celui des mesures sur objet individuel.

III.5.4 Variabilité optique

Nous avons cherché l'origine de la très forte variabilité des propriétés mesurées. Tout d'abord, nous notons de fortes différences entre les particules par simple observation en microscopie optique. Certaines billes diffusent la lumière alors que d'autres la transmettent (figure III.42).

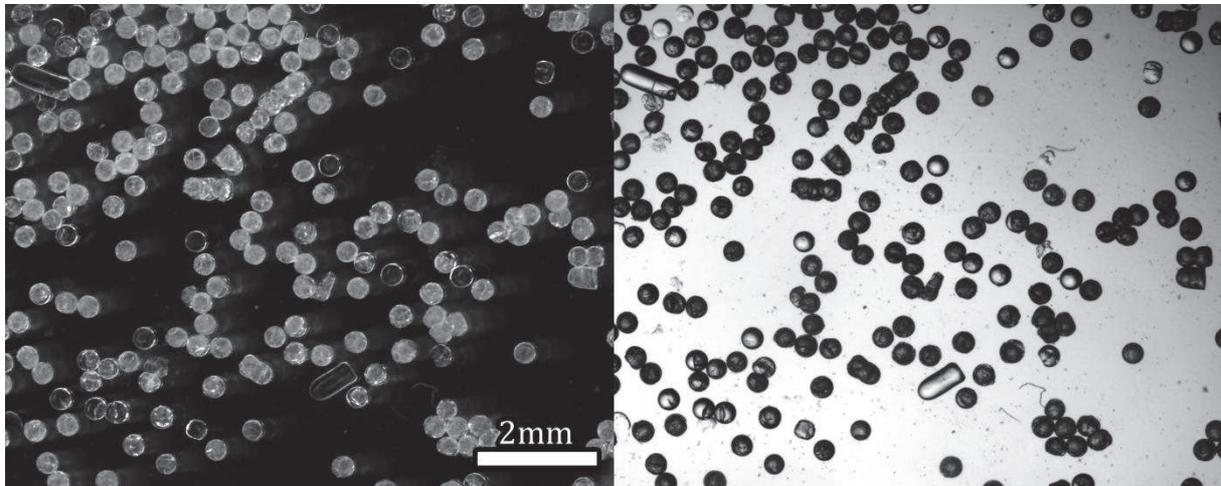


Figure III.42 :

À gauche : Observation des billes en microscopie optique et par rétrodiffusion de la lumière. Les particules en blanc sont des particules diffusantes. À droite : mesure en transmission, l'observation est inversée, les particules diffusantes empêchent la lumière d'atteindre l'objectif et paraissent donc plus sombres.

Étonnamment, ces variations n'ont pas pu être corrélées aux variations de propriétés mécaniques et de densité.

En regardants certain collier de particules, on observe également des objets non diffusants et diffusants collés les uns aux autres comme sur la figure III.43.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

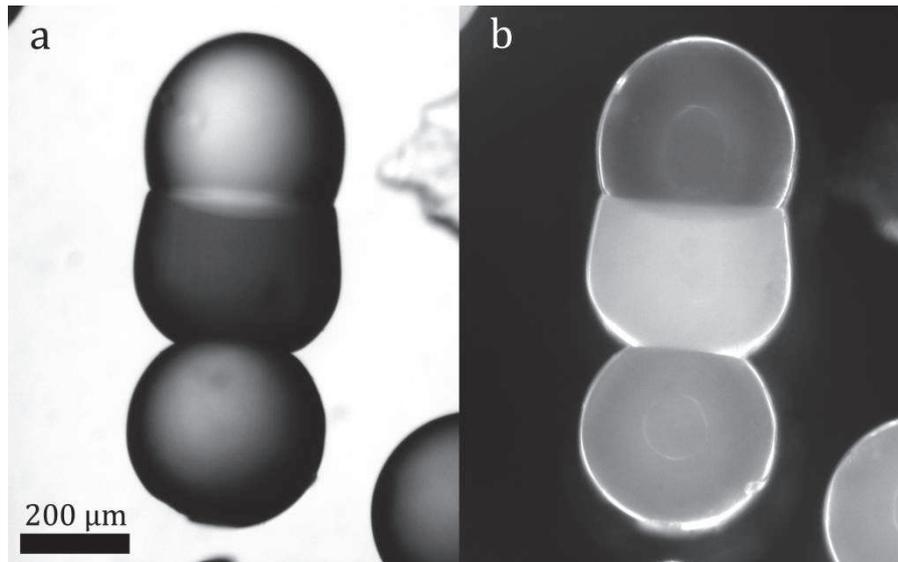


Figure III.43 :

Photographie d'un collier de trois particules. (a) image de microscopie en transmission. (b) Image de microscopie de rétrodiffusion.

En regardant ces photographies, les particules du collier diffusent la lumière de manière différente. Les colliers se formant au moment de la gélification, les trois particules de la figure III.43 subissent donc exactement la même histoire de l'instant de leurs coalescences à leurs séchages. Si l'intensité de diffusion dépendait uniquement du séchage (elle est amplifiée par cette étape), les variations de diffusion sur le collier ne devraient pas se situer à la jonction des particules. L'hypothèse que l'on peut formuler est que ces variations sont induites par un phénomène pendant la réaction chimique (variation de vitesse dans le tuyau de PFA, variation de composition...).

III.5.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

En revanche, l'observation des particules par microscopie électronique à balayage a permis d'établir un lien clair entre le caractère diffusant ou non des particules et leur aspect à une échelle plus petite (figure III.44 et III.45). Les observations comparatives ont été réalisées sur des objets en microscopies optiques et électroniques à balayage. La comparaison des deux photos de la figure III.44 montre clairement que le caractère diffusif des particules est lié à l'éventuelle présence de fractures au sein des billes. En revanche, et de façon très surprenante, la présence ou non de ces fractures n'a pas pu expliquer les fortes variations des modules d'Young. Ainsi, il semble exister deux types de particules d'aspects très différents dans les lots synthétisés.

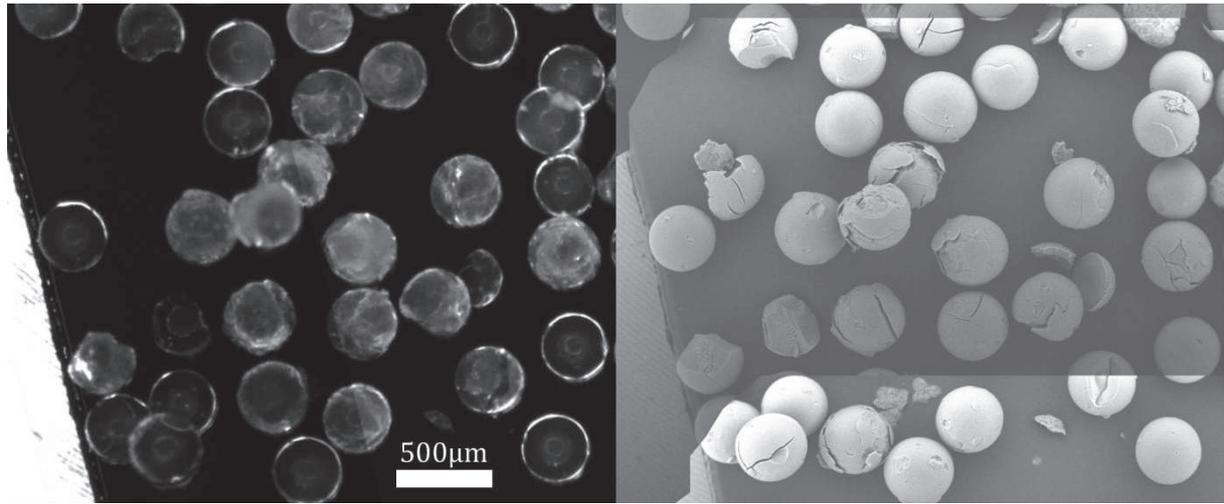


Figure III.44 :

Comparaison rétrodiffusion-MEB. Un même échantillon à été observé par les deux types de microscopie. À gauche, cliché de rétrodiffusion, à droite, cliché du même système en MEB.

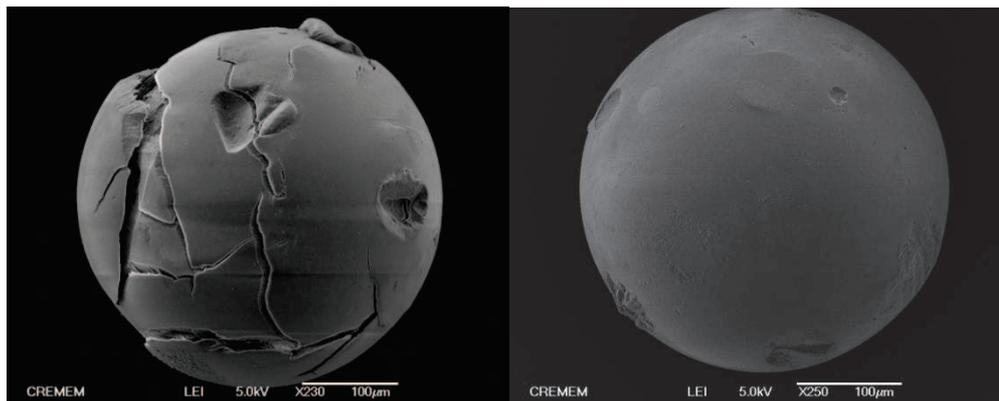


Figure III.45 :

Cliché de MEB : à gauche : particule diffusante ; à droite, particule non diffusante.

III.5.6 Observation par microscopie électronique en transmission (MET) après microtomie

Pour pouvoir observer les porosités des différentes particules plus en détail, des observations par microscopie électronique en transmission. Pour cela, des particules sont tout d'abord immergées dans de la résine époxy non polymérisée jusqu'à ce que les particules soient gorgées de la solution de monomères. L'ensemble est ensuite polymérisé puis des coupes sont ensuite réalisées à l'aide d'un couteau en diamant. Les lamelles obtenues ont une épaisseur typique de 70 nm et peuvent ensuite être placées sur des grilles et observée en MET. Les coupes et clichés ont été réalisés par Isabelle Ly, Assistante-Ingénieure au CRPP. Sur les clichés de la figure III.46, les particules de silice, de densité électronique plus importante que la résine époxy, apparaissent en

III. Résonateurs à base de silice poreuse

noir sur le fond gris de résine. On peut constater que les nanoparticules observées sur ces 2 clichés ont grossièrement la même taille (~ 5-10 nm).

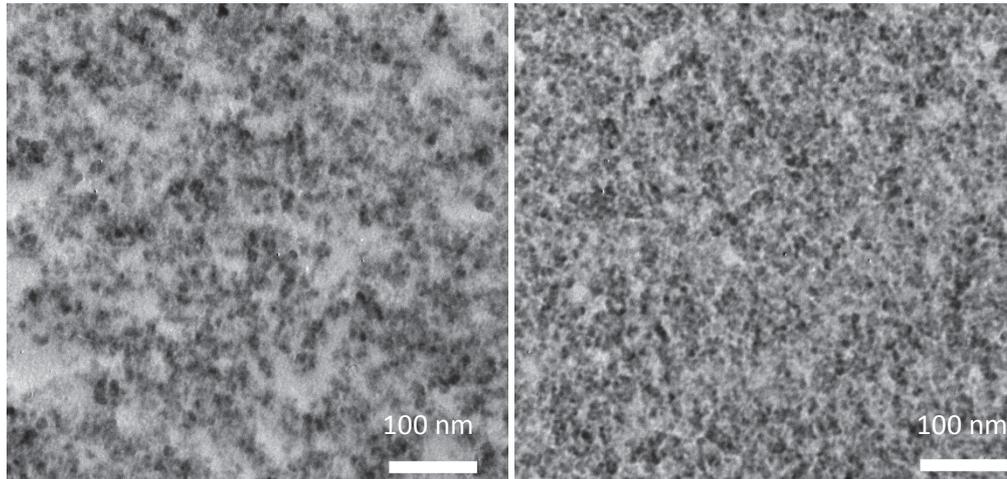


Figure III.46 :

Cliché de fort grossissement sur des mesures de MET pour des particules diffusantes (gauche) et non diffusantes (droite).

D'après ces observations, il semble également que les particules diffusantes aient une porosité un peu plus aérée, avec une taille caractéristique de pores de l'ordre de 20 à 50 nm par rapport aux particules non diffusantes qui présente une porosité de l'ordre de 10 nm. Cependant, ces observations restent trop qualitatives. Les objets devant être triés à la main avant d'être incrustés dans la résine époxy, nous ne disposons que de trop peu de matière pour en tirer une information statistiquement irréfutable. Nous verrons néanmoins que ces ordres de grandeur de taille des pores sont en bon accord avec ceux qui seront déduits des mesures d'adsorption d'azote.

III.5.7 Mesures de porosité par adsorption d'azote et analyse par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Nous avons caractérisé les matériaux fabriqués par des mesures des isothermes d'adsorption d'azote à la surface des particules. Pour cela, le matériau est placé dans une cellule de volume connu sous vide. Le principe est d'introduire sous forme gazeuse des quantités précises d'azote à une température proche de l'évaporation (isotherme à 77,3°K dans notre cas). Sans adsorbant, la quantité de gaz introduit devrait faire monter la pression de la cellule de manière prédictible (suivant une loi du type « gaz parfait »). Sur la surface du matériau poreux, des phénomènes d'adsorption ont lieu. Une certaine quantité de matière d'azote n'est donc plus en phase gazeuse. La différence entre la pression sans adsorbant et la pression mesurée permet ainsi d'accéder à la quantité d'azote adsorbé. À l'inverse, on peut également obtenir une mesure de l'isotherme de désorption du matériau (figure III.47). On obtient ainsi une mesure du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 (où P_0 est la pression atmosphérique et P la pression dans l'enceinte).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

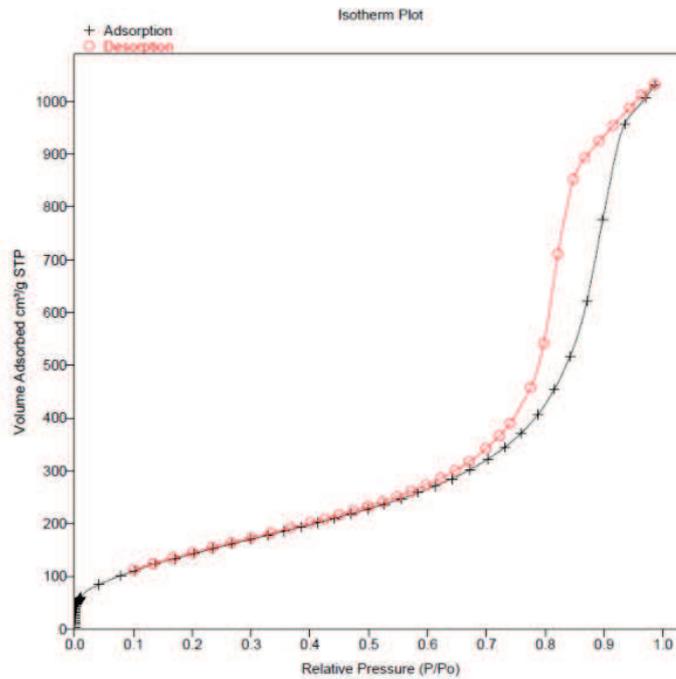


Figure III.47 :

Mesure des isothermes d'adsorption-désorption d'azote par des billes de silice poreuse : évolution du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative. En noir : rampe d'adsorption ; en rouge : rampe de désorption. Cette courbe d'isotherme est de type 4 et est représentative d'une mésoporosité.

Sur la figure III.47, on observe une hystérèse entre les rampes de montée et de descente en pression. La courbe est caractéristique d'une isotherme dite « de type IV » typique d'un milieu comportant des mésopores, c'est-à-dire des pores de taille comprise entre typiquement 10 et 50 nm. Ce comportement hystérétique est caractéristique du phénomène de condensation capillaire. Ceci est lié au fait que les pores sont mis en présence d'azote gazeux à sa température d'évaporation. Les plus petits pores vont adsorber de l'azote jusqu'à être entièrement comblés et une phase liquide se forme ainsi au sein des pores. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et on observe alors une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.

Au fur et à mesure que la pression augmente, l'azote va d'abord s'adsorber en monocouche. C'est cette partie de la courbe qui nous intéresse. On peut déduire la surface spécifique a (m^2/kg) du matériau en utilisant l'équation suivante :

$$a = \frac{A}{m^s} = \frac{n^a}{m^s} \times N_a \times \sigma_m \quad (29)$$

où A est la surface du poreux (m^2), n^a le nombre de moles d'azote nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche (mol), m^s la masse du poreux (kg), N_a la constante d'Avogadro (mol^{-1}) et σ_m la surface caractéristique d'une molécule d'azote (m^2).

En utilisant la méthode BET [83], il est possible de remonter à une zone d'évolution linéaire pour les faibles pressions relatives. À partir de ces données, nous pouvons donc remonter à l'aire spécifique du matériau qui est, dans notre cas, de $553 \text{ m}^2/\text{g}$.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Cette mesure permet également de déduire l'histogramme de taille des pores présents dans le matériau (figure III.48). Pour des mésopores, la méthode la plus courante consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption, c'est la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)[84]. Les variations induisant l'hystérèse sont issues de phénomènes capillaires dus à la présence de ménisque dans les mésopores. Il est donc possible de remonter à des tailles caractéristiques de pores. Dans notre cas, le diamètre moyen des pores obtenu grâce à cette méthode est de 11 nm environ. Cette valeur est en bon accord qualitatif avec les observations de MET réalisées plus haut. Par ailleurs, ces mesures d'isothermes d'adsorption n'ont pas mis en évidence de différences entre particules diffusantes et non diffusantes.

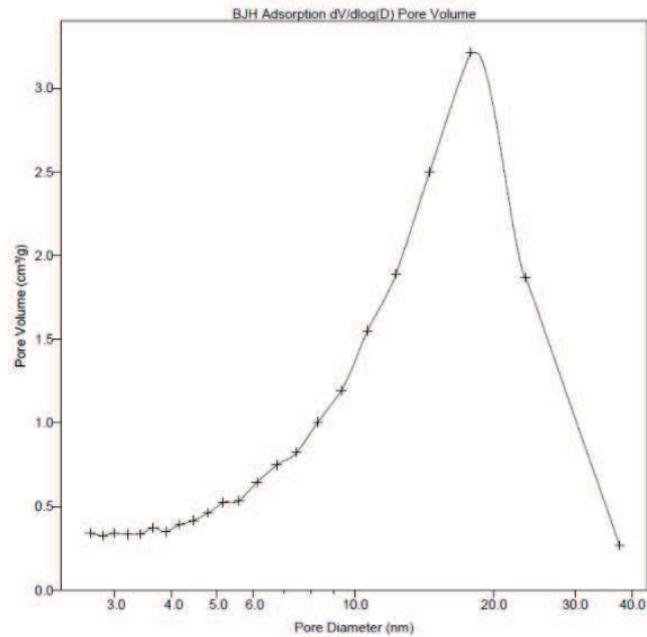


Figure III.48 :

Mesure du volume de la porosité en fonction du diamètre des pores.

III.6 Acoustique

Les mesures et les analyses acoustiques ont été réalisées par Benoit Mascaro de l'I2M.

III.6.1 Échantillons réalisés

Nom	$R (\mu\text{m}) \pm 3-5$ %	$\rho (\text{g/cm}^3)$	$E^* (\text{MPa})$	$t_{\text{vieill}} (\text{h})$	$\phi (\%)$
1	175	$0,420 \pm$	$7,0 \pm 2,5$	48	0,5
2	190	0,063			0,5
3	184	$0,460 \pm$			5
4	180	0,069			20
5a	186	$0,65 \pm 0,098$	$14,2 \pm 5,8$	24	20
5b					≈ 8
6					15-20
7a	179	$0,57 \pm 0,087$			22
7b					18
7c					8

Tableau III.9 :

Récapitulatif des échantillons utilisés en acoustique. Certaines concentrations ne sont pas connues avec précision car issues de dilutions difficilement contrôlables effectuées directement dans la cuve acoustique.

Dans le tableau III.5, nous présentons l'ensemble des échantillons étudiés en acoustique. Sur le plan de la formulation des billes, deux temps de vieillissement ont été explorés : 24 et 48 heures. Cela amène à des variations de densité et de module d'Young. Les modules n'ont pas été mesurés de manière systématique, l'hypothèse étant qu'ils ne varient pas d'une synthèse à l'autre si les conditions de formulation et de synthèse sont identiques. Par ailleurs, les rayons moyens et la polydispersité (de l'ordre de 3 à 4 %) des billes sont peu sensibles au temps de vieillissement.

Un autre paramètre important sur lequel nous avons joué est la concentration en billes dans le gel de carbopol. En effet, les résonances seront d'autant plus intenses que la concentration en résonateurs est importante. Nous présenterons tout d'abord des expériences effectuées à des fractions volumiques faibles (0,5 %) afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus dans les suspensions de gouttes d'huile fluorée réalisées dans le chapitre précédent. Nous présenterons ensuite des mesures effectuées pour des fractions volumiques en billes comprises entre 5 et 10 %, puis pour une fraction volumique de 18 %.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

III.6.2 Comparaison avec les émulsions d'huile fluorée

Les premières mesures acoustiques ont été pratiquées sur les échantillons 1 et 2 (tableau III.5). Ces mesures sont faites en transmission au travers d'un bloc de plexiglas de 52 mm d'épaisseur afin que les ondes puissent être considérées comme planes lors de leur entrée dans l'échantillon (figure III.49). L'inversion permettant de remonter aux propriétés effectives du milieu se fait selon la même méthode que celle décrite pour les émulsions résonantes (chapitre II.2.1.b). Il est ainsi possible de retrouver les variations de vitesse de phase et d'atténuation des milieux effectifs considérés. Afin de couvrir l'ensemble des domaines de fréquences, l'épaisseur de l'échantillon est variée entre 4 et 20 mm. La partie du spectre contenant les pics de résonance basse fréquence est inspectée avec les épaisseurs les plus faibles en raison du fort niveau d'atténuation.

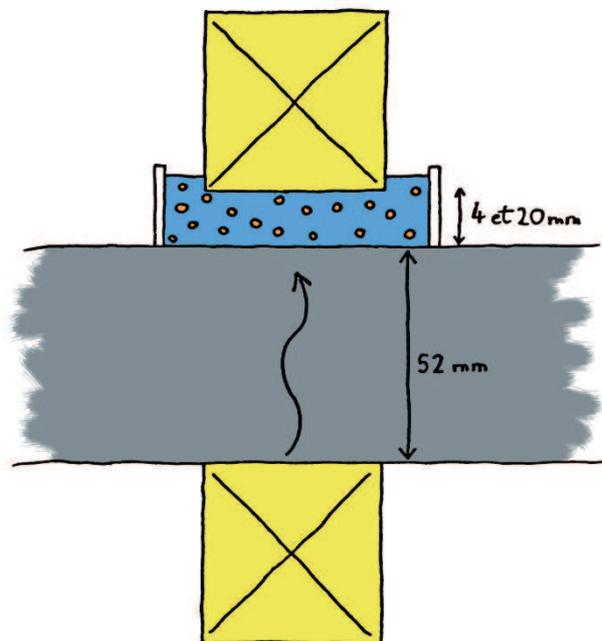


Figure III.49 :

Schéma du montage de mesure acoustique utilisé pour les échantillons de fraction volumique $\phi = 0,5\%$. Le signal traverse un bloc de plexiglas (en gris) avant d'arriver dans l'échantillon puis au niveau du récepteur.

Sur la figure III.50.a sont représentés les spectres d'atténuations des échantillons 1 et 2 (de rayons R égaux à 175 et 190 μm respectivement) ainsi qu'un spectre d'atténuation obtenu dans une suspension de gouttes d'huile fluorée de rayon $R = 210 \mu\text{m}$ (chapitre II.2.2.a). Les trois mesures sont effectuées sur des échantillons de fraction volumique en phase dispersée de 0,5%. Bien entendu, les concentrations en carbopol de la phase continue sont les mêmes dans les 3 cas. Les premiers pics de résonances observés sont aux alentours de 200 kHz pour les billes de xérogels et 2 MHz pour les gouttes d'huile alors qu'elles ont quasiment la même taille ($R \sim 200 \mu\text{m}$). Ceci indique donc que la vitesse de phase dans les billes de xérogel est plus basse que dans l'huile fluorée. Cela valide donc notre démarche. De plus, à fraction volumique égale, l'amplitude d'atténuation des billes de xérogel est bien plus importante car elles possèdent un pouvoir diffusant beaucoup plus fort.

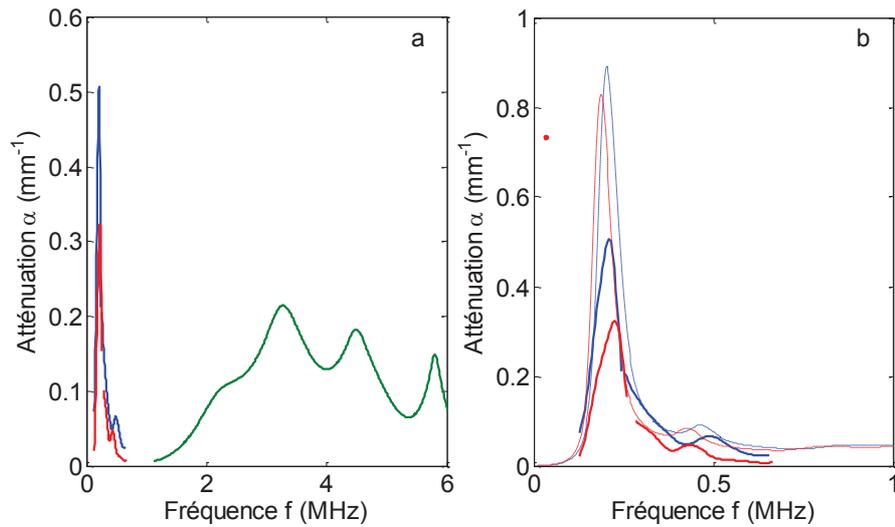


Figure III.50 :

(a) Comparaison des spectres d'atténuation obtenus dans les suspensions de billes de xérogel (en rouge et bleu) et dans une suspension de gouttes d'huile fluorée (en vert). En bleu, billes de xérogel de rayon moyen $R = 175 \mu\text{m}$ (échantillon 1, tableau III.5). En rouge, billes de xérogel de rayon moyen $R = 190 \mu\text{m}$ (échantillon 2). En vert, gouttes d'huile fluorée de rayon moyen $R = 210 \mu\text{m}$. Les fractions volumiques ϕ sont à chaque fois de 0,5%. (b) Spectres d'atténuation des deux échantillons de xérogel (en bleu et rouge). En pointillés : paramétrage obtenu avec le modèle de diffusion multiple de Linton et Martin [85]. Les paramètres d'entrées sont $\rho = 0,46 \text{ g/cm}^3$, $R = 190 \mu\text{m}$ (en rouge) et $R = 175 \mu\text{m}$ (en bleu), une polydispersité en taille de 5%, $\phi = 0,5 \%$. Le paramétrage optimal est obtenu avec $c_l = 200 \text{ m/s}$, $c_t = 60 \text{ m/s}$ (soit un coefficient de Poisson de 0,45), $\alpha_l = 2,5 \cdot f^{1,5} \text{ mm}^{-1}$ et $\alpha_t = 5 \cdot f^{1,5} \text{ mm}^{-1}$ avec f en MHz. Sur ces spectres, la partie du signal des billes de xérogels aux plus basses fréquences est obtenue pour une épaisseur d'échantillon de 4 mm. La partie à plus haute fréquence est obtenue pour une épaisseur de 20 mm.

Le modèle de Linton et Martin [85] a été superposé aux mesures sur les xérogel afin d'en déduire une estimation des valeurs des vitesses de phase longitudinale (c_l) et transverse (c_t) dans les billes de xérogel (figure III.50.b). Ce modèle de diffusion multiple comprend un terme correctif d'ordre 2 en ϕ par rapport au modèle de Foldy censé représenter l'interaction entre particules de taille finie. Pour avoir une prédiction réaliste des propriétés effectives du matériau inclusionnaire, il est essentielle de connaître au mieux les propriétés acoustiques des résonateurs : masse volumique ρ , rayon R , polydispersité, fraction volumique ϕ , vitesse de phase des ondes longitudinale et transverse (c_l et c_t respectivement) et atténuations longitudinale et transversale (α_l et α_t respectivement). Les vitesses de phases (c_l et c_t) sont reliées au coefficient de Poisson ν qui peut donc également être utilisé comme paramètre d'entrée.

Il ne nous a malheureusement pas été possible de synthétiser des monolithes de xérogel suffisamment grands pour pouvoir mesurer les propriétés acoustiques de ce matériau en volume. En effet, de nombreuses fractures apparaissent au sein de tels monolithes au cours du processus de séchage. Le paramétrage des mesures effectuées dans les suspensions de billes est donc le seul moyen de déterminer les vitesses de phase (c_l et c_t) dans les billes. En revanche, nous pouvons comparer la valeur de vitesse de phase longitudinale issue de ce paramétrage ($c_l = 200 \text{ m/s}$) à celles obtenues par lino *et al.* [68] dans des matériaux similaires (figure III.51).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

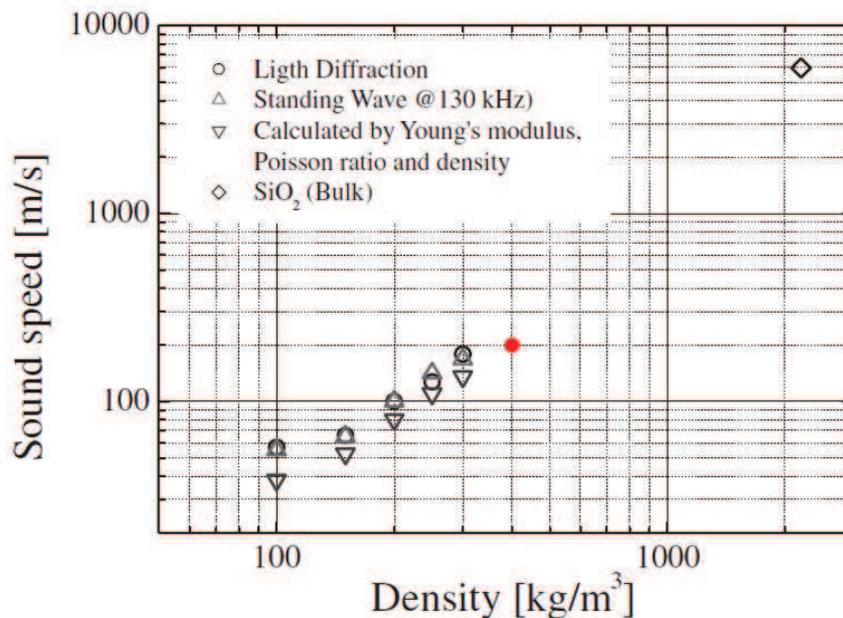


Figure III.51 :

Évolution de la vitesse de phase longitudinale en fonction de la densité d'aérogels de silice obtenus par séchage en fluide supercritique (d'après la référence [68]). En rouge, valeur obtenue dans notre étude dans une suspension de billes de xerogel de silice.

Les valeurs du paramétrage de la figure III.50.b nous permettent par ailleurs de remonter à un module effectif ($E^*=E/(1-\nu^2)$ avec E le module de Young) des billes de 6,08 MPa. Les mesures mécaniques effectuées sur ces mêmes billes nous donnaient une valeur du module effectif de 7 MPa. Il y a donc un bon accord entre les mesures de compression et l'analyse acoustique.

III.6.3 Fractions volumiques intermédiaires ($\phi \approx 5-8\%$)

a Montage acoustique

Ces mesures acoustiques ont été effectuées en transmission à l'aide du montage schématisé sur la figure III.52. L'échantillon est immergé dans l'eau à la distance de Fresnel $d_f = D^2/4\lambda$ d'un transducteur de diamètre D pour laquelle l'approximation des ondes planes est valable. Les transducteurs sont placés de part et d'autre de l'échantillon avec leurs faces externes parfaitement parallèles. L'échantillon est placé dans une cellule de 1,8 mm d'épaisseur avec des parois en mylar (nom de marque d'une matière plastique dérivée du xylène) suffisamment fines et donc acoustiquement transparents (c'est-à-dire d'épaisseur $e \approx 30$ à $40 \mu\text{m} \ll \lambda \sim \text{mm-cm}$, la longueur d'onde du pulse acoustique utilisé). Cette cuve est placée perpendiculairement à l'axe des transducteurs (figure III.52). Pour cette mesure, les coefficients de réflexion pris en compte sont donc ceux entre l'eau et le milieu effectif constitué par les billes de xérogels suspendues dans la solution de carbopol.

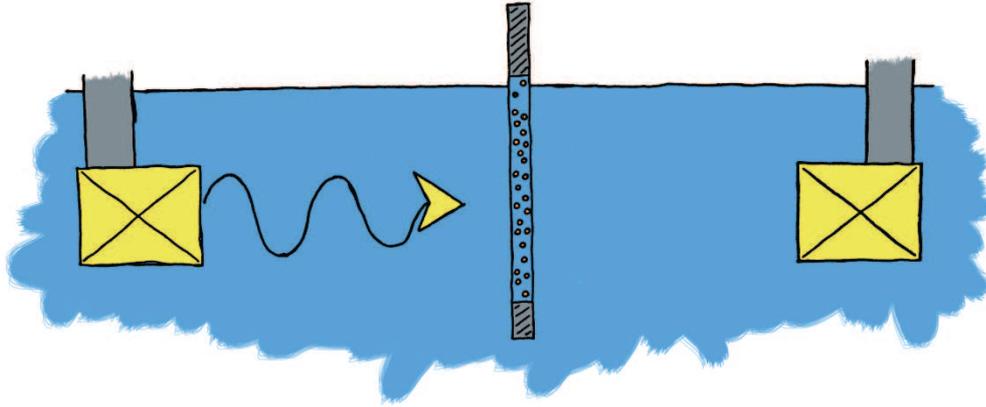


Figure III.52 :

Schéma de principe du montage de mesure de transmission acoustique utilisé pour les fractions volumiques en billes intermédiaires. Les parois de la cellule sont en mylar.

Pour augmenter les effets de résonances, des dispersions de fractions volumiques comprises entre 5 et 10 % ont été réalisées.

b Mesures acoustiques

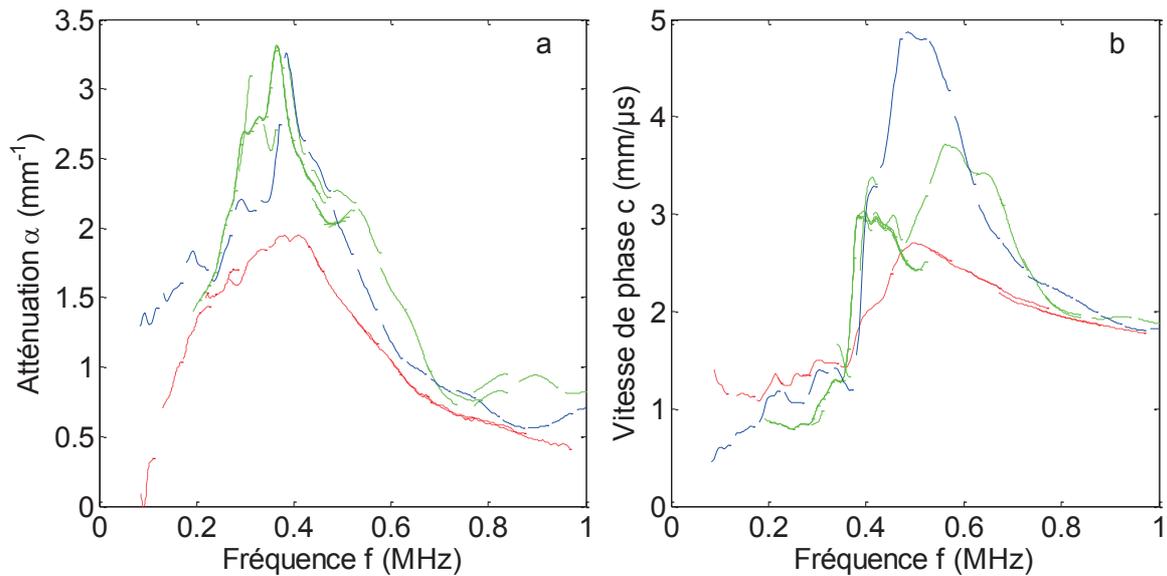


Figure III.53 :

Spectres d'atténuation et de vitesse de phase longitudinale des échantillons 3 (en rouge, $R = 184 \mu\text{m}$, $\rho = 460 \text{ kg/m}^3$, $\phi = 5\%$), 7c (en bleu, $R = 179 \mu\text{m}$, $\rho = 570 \text{ kg/m}^3$, $\phi = 8\%$) et 5b ($R = 186 \mu\text{m}$, $\rho = 650 \text{ kg/m}^3$, $\phi \sim 8\%$).

Sur la figure III.53.a, nous présentons les spectres d'atténuation et de vitesses longitudinales de phase obtenus pour les échantillons 3, 7c et 5b (Tableau III.5). Les spectres d'atténuations obtenus mettent en évidence une résonance aux alentours de 0,4 MHz. Les 3 échantillons présentés disposent de résonateurs de taille similaire ($\approx 180 \mu\text{m}$ de rayon). La résonance se manifestant à la même fréquence et avec une intensité comparable, la vitesse de phase dans ces matériaux semble elle aussi assez proche d'un échantillon à l'autre (figure III.53.b) malgré les variations de formulation (différents temps de vieillissement).

III. Résonateurs à base de silice poreuse

c Comparaison aux prédictions théoriques

Pour pouvoir utiliser un modèle sur ces mesures, il faut être conscient de la grande variabilité de nos échantillons quant à leur densité et leurs modules (de l'ordre de 30% pour le module et de 15% pour la densité). Nous nous attendons donc à obtenir une variation importante de vitesse de phase d'un résonateur à l'autre. Si l'on exprime la vitesse de phase en fonction du module d'Young E , de la densité ρ et du coefficient de Poisson ν , on obtient l'équation suivante:

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (30)$$

En supposant que le coefficient de Poisson varie peu d'une particule à l'autre, l'incertitude relative sur la vitesse de phase s'exprime comme suit :

$$\frac{\Delta c_l}{c_l} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{E} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (31)$$

Nos mesures ayant montré d'importantes variations (ΔE et $\Delta \rho$), il apparaît donc essentiel de prendre en considération une incertitude relative importante de la vitesse de phase dans les billes de xérogel. En utilisant les valeurs des incertitudes obtenues pour l'échantillon 3, on arrive à une incertitude relative $\Delta c_l/c_l = 0,25$. Le modèle utilisé est toujours celui de Linton et Martin [85].

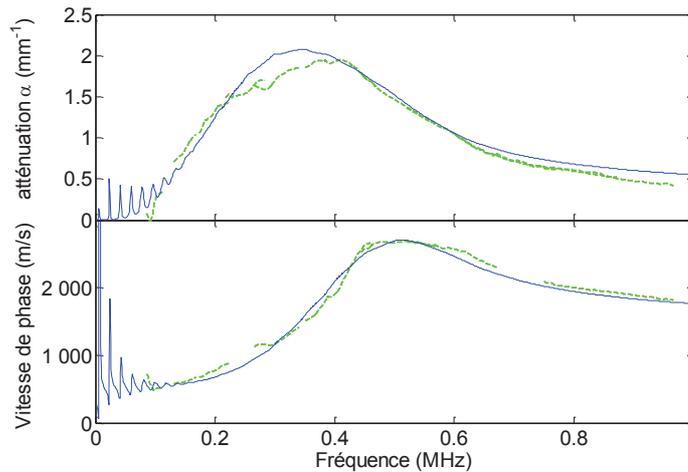


Figure III.54 :

En vert : Spectres d'atténuation (a) et de vitesse de phase longitudinale (b) de l'échantillon 3 ($R = 184 \mu\text{m}$, $E^* = 7 \text{ MPa}$, $\rho = 460 \text{ kg/m}^3$, $\phi = 5\%$). En bleu : paramétrage par le modèle de Linton et Martin avec $c_l = 320 \text{ m/s}$, $\Delta c_l/c_l = 0,35$ et $\nu = 0,35$.

Sur la figure III.54 sont présentées les mesures acoustiques effectuées sur l'échantillon 3. Comme écrit plus haut, les paramètres du modèle acoustique sont le rayon R des billes, la fraction volumique ϕ , le coefficient de Poisson ν , la vitesse de phase longitudinale c_l dans les billes et la densité des billes ρ . Nous pouvons également introduire l'incertitude relative sur la vitesse de phase longitudinale ($\Delta c_l/c_l$). Un paramétrage optimal des données expérimentales de la figure III.54 (courbe continue bleue) est obtenu en utilisant les valeurs mesurées de ρ et R et avec $c_l = 320 \text{ m/s}$, $\Delta c_l/c_l = 0,35$ (en accord raisonnable avec la valeur expérimentale estimée plus haut à 0,25) et $\nu = 0,35$. De tels paramètres conduisent à un module effectif $E^* = 33 \text{ MPa}$, valeur un peu

III. Résonateurs à base de silice poreuse

trop grande mais comparable à celle mesurée indépendamment ($E^* \approx 7$ MPa). Notons au passage que la valeur du coefficient de Poisson que nous utilisons n'est qu'une estimation tirée des mesures de lino *et al* [68] effectués sur des matériaux similaires aux nôtres (des aérogels de silice obtenus par séchage supercritique, à comparer avec les xerogels utilisés dans notre cas et obtenus par séchage en conditions "normales"). Bien que des différences structurales et donc des différences de propriétés mécaniques existent probablement entre ces deux types de matériaux, il est intéressant de comparer nos résultats à leurs mesures qui mettent en évidence un rapport de Poisson qui augmente avec la densité des gels, pour atteindre une valeur de l'ordre de 0,4 pour $\rho \approx 300$ kg/m³ (voir figure III.55). Il est donc raisonnable de penser que le rapport de Poisson de nos matériaux ait une valeur comparable. Des paramétrages de qualité identique à celui de la figure III.54 ont été obtenus pour les différentes valeurs des paramètres présentées dans le tableau III.6.

ν	c_l (m/s)	c_t (m/s)	E (MPa)	E^* (MPa)
0,35	320	154	29	33
0,4	300	122	19	23
0,45	280	84	9,5	12

Tableau III.10 :

Tableau récapitulatif des différents paramétrages (coefficient de Poisson ν et vitesse de phase longitudinale c_l) et des valeurs qui en résultent (vitesse de phase transversale c_t , module de Young E et module effectif E^*).

Ainsi, il apparaît que, pour une valeur de coefficient de Poisson de 0,45, le module d'Young effectif obtenu ($E^* = 12$ MPa) est très proche de la valeur obtenue par mesure de compression ($E^* = 7 \pm 2,5$ MPa). Notons que cette valeur de 0,45 (pour un matériau de densité $\rho = 460$ kg/m³) est tout à fait compatible avec celle obtenue par lino *et al* (de 0,4 pour $\rho = 300$ kg/m³, voir fig. 56).

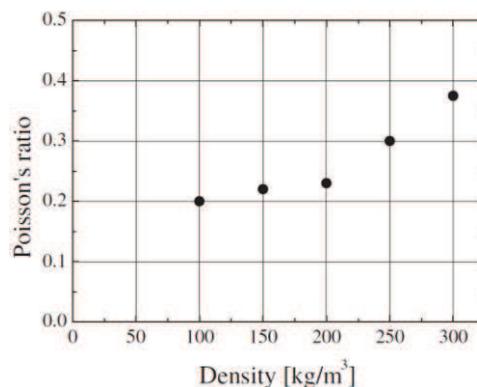


Figure III.55 :

Coefficient de Poisson en fonction de la densité mesurée pour des aérogels de silice. Mesures effectuées par lino *et al*. [68]

Notons enfin que les mesures de vitesse de phase longitudinale effectuées dans ces échantillons restent positives et qu'aucun effet « méta » n'est mis en évidence pour ces valeurs des fractions volumiques en résonateurs. En revanche, en utilisant les paramètres déduits de ces expériences,

III. Résonateurs à base de silice poreuse

Le modèle de Linton et Martin prédit bien l'existence d'une bande de vitesse de phase effective négative entre 0,4 et 0,6 MHz pour des fractions volumiques plus élevées.

III.6.4 Fractions volumiques élevées ($\phi \approx 20\%$)

a Montage acoustique

Pour de plus fortes fractions volumiques, la réflexion à l'interface entre l'eau de la cuve et le matériau à inspecter étant très importante, peu d'énergie acoustique est transmise à travers l'échantillon. Le montage précédent s'avère alors inapproprié pour caractériser un tel échantillon concentré. Nous avons alors opté pour une mesure où les transducteurs sont directement immergés dans le matériau et séparés de quelques millimètres (figure III.56). Un amplificateur linéaire de puissance est utilisé pour augmenter l'amplitude du signal. Les ondes acoustiques sont envoyées par bandes fréquentielles permettant de reconstituer les spectres acoustiques de 0,3 à 1,4 MHz. Un système robotisé permet de moduler avec précision, au micron près, la distance entre les transducteurs (figure III.56).

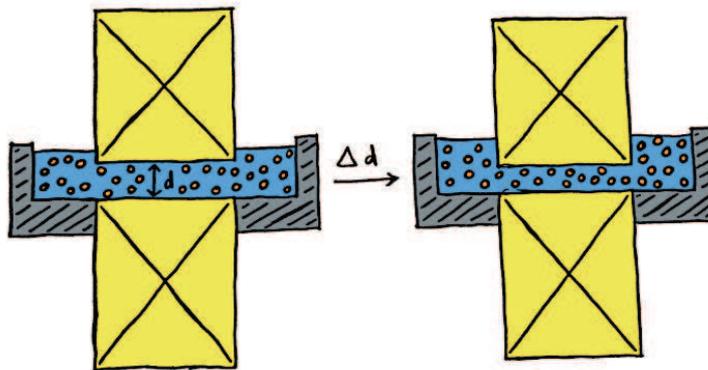


Figure III.56 :

Mesure acoustique en transmission directe à travers la dispersion avec variation de distance. Les transducteurs sont représentés en jaune. La cuve est en gris. La dispersion, en bleu avec des inclusions orange.

Il est ainsi possible de mesurer le déphasage des signaux temporels en fonction de la distance entre les transducteurs. Ceci permet de remonter à la vitesse de phase des ondes longitudinales.

b Mesures acoustiques

Sur la figure III.57, nous présentons les résultats obtenus sur un échantillon de forte fraction volumique (échantillon 6). Les oscillations, porteuses d'information sur la vitesse de phase de l'onde, se décalent vers les temps longs à mesure que la distance de propagation augmente, la vitesse de phase est alors positive (figure III.57.a). Si au contraire, dans des conditions similaires mais à des fréquences différentes, les signaux se décalent vers les temps courts, la vitesse de phase de l'onde est négative (figure III.57.b). Ces premières mesures mettent donc clairement en évidence l'existence d'un domaine de fréquence pour lequel la vitesse de phase est négative et, par conséquent, l'indice de réfraction du matériau est également négatif ! Ce résultat valide donc bien la stratégie définie dans le chapitre précédent.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

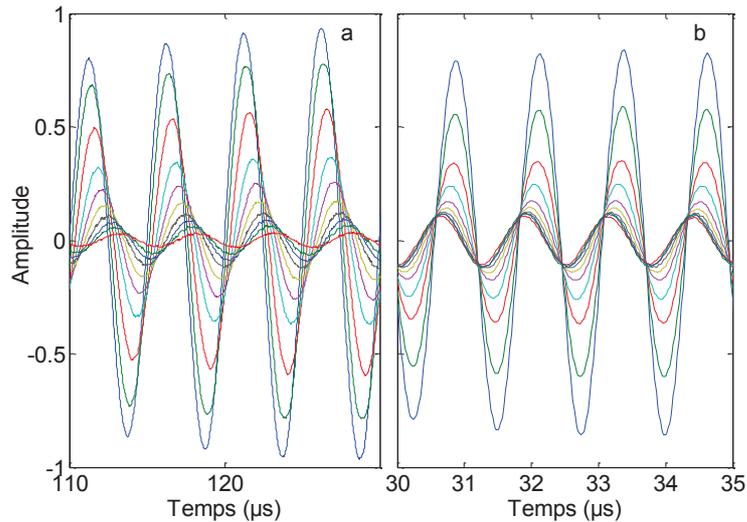


Figure III.57 :

Mesures temporelles de l'amplitude du signal pour différentes épaisseurs d'échantillon (comprise entre $d_{\min} = 1,2$ mm en bleu et $d_{\max} = 2,1$ mm en rouge) entre les transducteurs. Plus l'amplitude est grande, plus le parcours de l'onde dans le milieu est court. Mesures effectuées dans l'échantillon 6 ($\phi = 15\%$, $R = 183 \mu\text{m}$, $\rho = 650 \text{ kg/m}^3$ et $E^* = 14,2 \text{ MPa}$). (a) Mesure effectuée pour une fréquence incidente de 200 kHz, plus on augmente la distance entre les transducteurs, plus les phases se décalent vers des temps longs : la vitesse de phase est donc positive. (b) Mesure effectuée pour une fréquence incidente de 800 kHz, plus on augmente la distance entre les transducteurs, plus les phases arrivent à des temps courts : la vitesse de phase est donc négative.

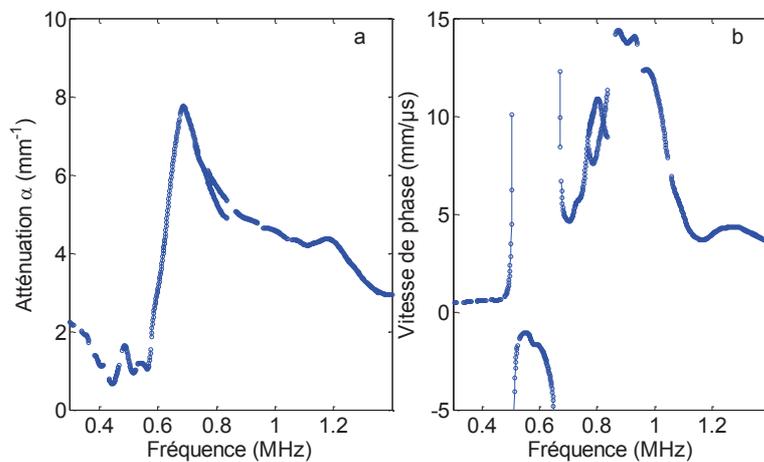


Figure III.58 :

Spectres d'atténuation (a) et de vitesse de phase longitudinale (b) mesurés pour l'échantillon 7b ($R = 179 \mu\text{m}$, $\rho = 570 \text{ kg/m}^3$, $E^* = 15 \text{ MPa}$, $\phi = 18 \%$)

En faisant varier la fréquence centrale du pulse acoustique envoyé sur l'échantillon, on peut ainsi mesurer les spectres d'atténuation et de dispersion (figure III.58). Le spectre d'atténuation met en évidence la présence d'une résonance (monopolaire) acoustique d'intensité très importante et celui de la vitesse de phase permet de visualiser clairement la présence d'une bande de fréquence pour laquelle la vitesse de phase et, donc, l'indice acoustique sont tous deux négatifs.

III. Résonateurs à base de silice poreuse

c Reproductibilité

Si l'existence d'un domaine de fréquence où la vitesse de phase est négative a pu être mise en évidence, un des problèmes principaux est en revanche la reproductibilité de ces mesures.

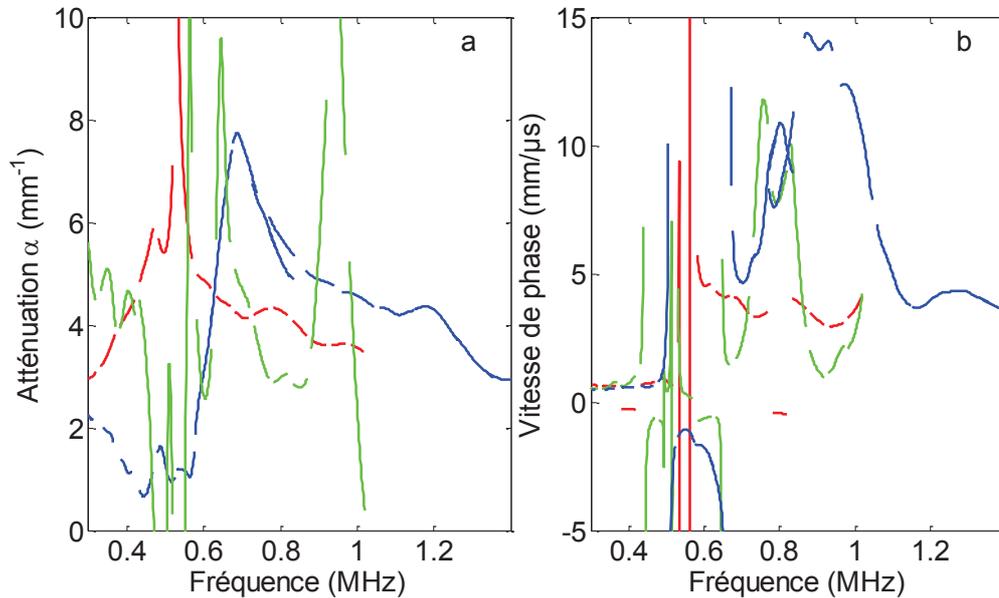


Figure III.59 :

Spectres d'atténuation (a) et de vitesse de phase longitudinale (b) pour différents échantillons à haute fraction volumique en résonateurs. En rouge, échantillon 4 ($R = 180 \mu\text{m}$, $\rho = 460 \text{ kg/m}^3$, $E^* = 7 \text{ MPa}$, $\phi \approx 20\%$) ; en vert, échantillon 5a ($R = 186 \mu\text{m}$ de rayon, $\rho = 650 \text{ kg/m}^3$, $E^* = 14,2 \text{ MPa}$, $\phi = 20\%$) ; en bleu, échantillon 7b ($R = 179 \mu\text{m}$, $\rho = 570 \text{ kg/m}^3$, $E^* = 14,2 \text{ MPa}$, $\phi = 18\%$).

Sur la figure III.59, sont présentées différentes mesures effectuées pour des fortes fractions volumiques ($\phi \approx 20\%$). Il apparaît clairement que nous avons des problèmes de reproductibilité. Nous n'avons malheureusement que des hypothèses difficilement vérifiables pour l'instant pour expliquer ces phénomènes. Néanmoins, une des caractéristiques communes de ces 3 spectres est l'existence d'une bande spectrale (comprise entre 0,4 et 0,7 MHz) pour laquelle la vitesse de phase semble négative. Cette « bande négative » est bien observée pour tous les échantillons concentrés mais les fréquences pour lesquelles elles apparaissent ainsi que leur largeur diffèrent sensiblement d'un échantillon à l'autre.

Cette non-reproductibilité est liée entre autre à la géométrie du montage utilisé pour laquelle les fronts d'onde traversant l'échantillon ne peuvent pas être considérés comme plans car nous travaillons en champ proche du transducteur.

d Comparaison avec les prédictions théoriques

Les modèles de diffusion multiple, tels que celui de Linton et Martin, prévoient l'apparition de bandes spectrales pour lesquelles la vitesse de phase doit être négative pour des fractions volumiques importantes en résonateurs. Sur la figure III.60, nous présentons l'évolution du spectre d'atténuation et de vitesse de phase en fonction de la seule fraction volumique en résonateurs. Nous avons tracé les données expérimentales et les prédictions théoriques du modèle de Linton et Martin en utilisant les valeurs suivantes des paramètres : $c_l = 330 \text{ m/s}$, $c_t =$

III. Résonateurs à base de silice poreuse

190 m/s (soit un coefficient de poisson de 0,35), $\Delta c_{l,t}/c_{l,t} = 0,35$, coefficient d'atténuation longitudinal $\alpha_l = f^{1,2}$, coefficient d'atténuation transverse $\alpha_t = 2\alpha_l = 2f^{1,2}$

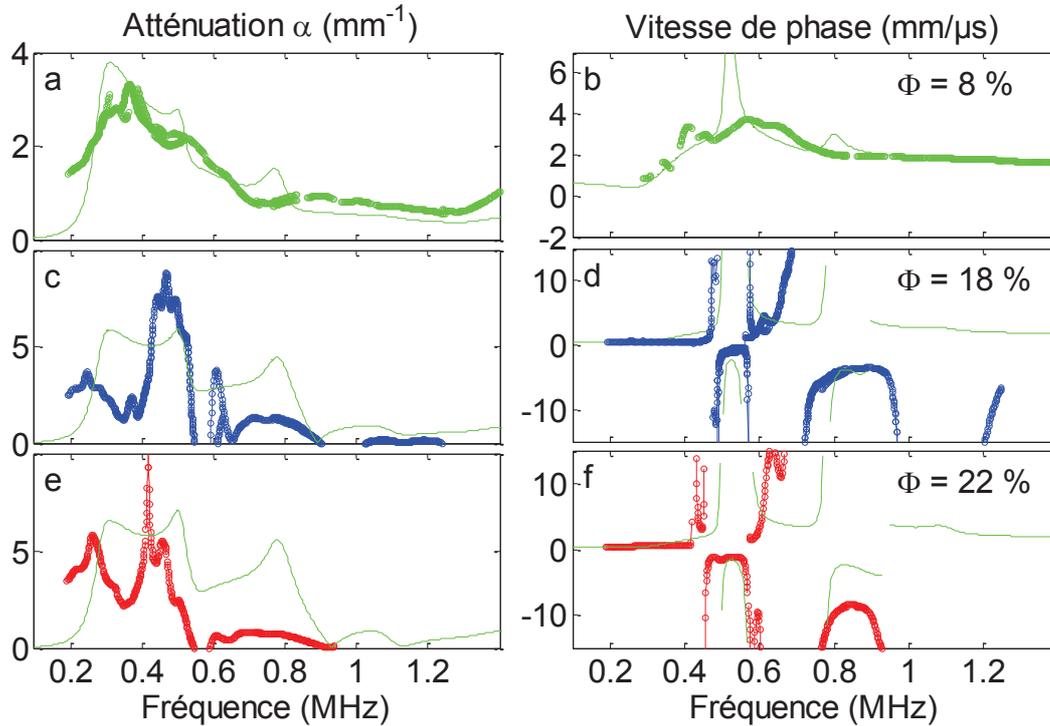


Figure III.60 :

Spectres d'atténuation (a), (c), (e) et de vitesse de phase (b), (d), (f) effectués à différentes fractions volumiques (vert, a,b : $\phi = 8\%$; bleu, c, d : $\phi = 18\%$; rouge, e, f : $\phi = 22\%$) Les résonateurs de ces différents échantillons proviennent tous de la même synthèse (échantillons 7a, 7b et 7c : 24 heures de vieillissement, $R = 179 \mu\text{m} \pm 3\%$; $\rho = 570 \text{ kg/m}^3$, $E^* = 14,2 \text{ MPa}$. En trait fin vert, sur chaque spectre est présenté le modèle théorique avec les paramètres suivants : $\langle R \rangle = 180 \mu\text{m} \pm 1\%$, $c_l = 330 \text{ m/s}$, $c_t = 190 \text{ m/s}$, $\Delta c_{l,t}/c_{l,t} = 0,35$, coefficient d'atténuation longitudinal $\alpha_l = f^{1,2}$, coefficient d'atténuation transverse $\alpha_t = 2f^{1,2}$, coefficient de Poisson $\nu = 0,35$.

Trois dispersions de billes de xérogel ont été faites pour 3 concentrations différentes à partir d'un même échantillon. Les concentrations vont de 8 à 22%. On observe un changement de comportement très clair lorsque les fractions volumiques passent de 8 à 18%. En revanche, les résultats évoluent peu entre 18 et 22 %. Le modèle décrit qualitativement bien les mesures effectuées pour les fractions volumiques intermédiaires de 8 % (figure III.60 a et b). Pour les plus fortes fractions volumiques, on observe une différence importante entre les courbes théoriques et expérimentales sur les spectres d'atténuation. Pour ce qui est des spectres de vitesse de phase, on observe une correspondance qualitativement correcte théorie/expérience pour la position des bandes de vitesse négative. Notons par ailleurs que le modèle et l'expérience mettent en évidence 2 zones de vitesses négatives pour les fractions volumiques les plus élevées. On peut supposer que ces différentes zones de vitesse négatives sont liées aux différentes résonances des premiers modes. En revanche, l'accord est très mauvais dans le domaine des vitesses positives. Les paramétrages présentés sur la figure III.60 ont été réalisés avec les valeurs suivantes : $\langle R \rangle = 180 \mu\text{m} \pm 1\%$, $c_l = 330 \text{ m/s}$, $c_t = 190 \text{ m/s}$ (soit un coefficient de Poisson de 0,35), $\Delta c_{l,t}/c_{l,t} = 0,35$, coefficient d'atténuation longitudinal $\alpha_l = f^{1,2}$, coefficient d'atténuation transverse $\alpha_t = 2f^{1,2}$. Le

III. Résonateurs à base de silice poreuse

module de Young effectif recalculé à partir de ces valeurs est de 51 MPa (pour une valeur de 14,2 MPa déduite des mesures directes effectuées par compression).

III.7 Conclusion

Nous avons mis au point un montage microfluidique permettant la synthèse de particules de xerogels. Les particules obtenues présentent les caractéristiques suivantes :

- Les rayons obtenus sont autour de 150-180 μm avec des polydispersités de l'ordre de 3 à 4 %. Les nanoparticules constituant le réseau ont des diamètres de 5 à 10 nm et le diamètre des pores du réseau est de l'ordre de 20 nm environ.
- Les débits sélectionnés permettent d'obtenir typiquement 1 objet/s.
- Les synthèses conduisent également à la formation d'un relativement petit nombre d'objets non sphériques ou en forme de colliers.
- Les mesures de module d'Young effectuées sur les billes mettent en évidence l'influence du traitement chimique des surfaces (par silanisation) sur les propriétés mécaniques obtenues. Les billes silanisées présentent des modules d'Young notablement plus faibles que les billes non traitées.
- Les mesures de module d'Young et de masse volumique effectuées sur les objets réalisés mettent en évidence l'importante variabilité de ces 2 paramètres. Bien que l'origine de cette variabilité n'ait pas pu être élucidée, nous proposons un peu plus bas une hypothèse pour tenter de l'expliquer.
- Les observations de microscopies optiques et électroniques mettent également en évidence une importante variabilité d'aspect des objets. Cette variabilité n'a cependant pas pu être corrélée aux variabilités des propriétés mécaniques (module E) ou volumique (masse volumique ρ)

Nous avons montré plus haut que les vitesses de déplacement des gouttes fluctuaient dans le temps d'environ 10 % à une position donnée dans le tuyau (figure III.23). Ces variations de vitesses induisent des variations de cisaillement et, en conséquence, chacun des objets formés peut subir un cisaillement différent. Les travaux d'Evans *et al* [86] ont montré que les cisaillements subis par des objets en cours de gélification pouvaient modifier la structure du gel formé. On peut penser que ce phénomène est également présent dans les systèmes étudiés ici et qu'il soit à l'origine des importantes variabilités observées.

Pour ce qui est de l'acoustique, qualitativement, nos mesures sont en bon accord avec les prédictions théoriques. Ainsi, les valeurs des modules d'Young déduits des mesures acoustiques sont en bon accord avec les mesures directes effectuées sur les objets. Ce bon accord valide qualitativement les modèles de diffusion des ondes utilisés pour paramétrer les mesures acoustiques.

Aux plus hautes fractions volumiques, les mesures acoustiques révèlent bien l'apparition de pics de résonance basse fréquence. De plus, au-delà d'une certaine fraction volumique, on observe effectivement l'apparition de bandes de fréquences pour lesquelles les vitesses de phases effectives deviennent négatives. Ce résultat majeur confirme donc la validité de notre approche suggérant l'utilisation de dispersions avec des contrastes de vitesse de phase. Les gammes de fréquences pour lesquelles les effets "méta" apparaissent ne sont, en revanche, pas, ou peu, reproductibles.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces résultats :

III. Résonateurs à base de silice poreuse

- Les résonateurs présentent une dispersité en forme, la présence de colliers de particules de forme cylindrique par exemple peut être source de non-reproductibilité.
- Les résonateurs présentent aussi de grandes disparités en propriétés intrinsèques (module d'Young et densité).
- Les objets présentent aussi de grandes variations de propriétés optiques (diffusion de la lumière) induites par la présence de microfractures susceptible d'interagir avec les ondes.
- Il est aussi possible que cette non-reproductibilité soit induite par la mesure acoustique elle même : les milieux sont très atténuants et il a fallu mettre en place des mesures bien spécifiques avec des distances entre les transducteurs du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde employées. Dans une telle situation, des interférences de champ proche sont envisageables.

Beaucoup de ces problèmes sont liés à la formulation et à la chimie sol-gel. Comme nous l'avons montré dans ce chapitre, cette chimie met en jeu de nombreux temps caractéristiques et beaucoup d'événements se produisent en même temps. Pour ce qui est du système microfluidique, les temps de synthèse sont très longs (de l'ordre de 30 heures de synthèse pour un échantillon concentré), ce qui augmente forcément la probabilité d'apparition sporadique d'instabilités d'origines diverses dans le système et est la source de nombreux problèmes techniques. Par exemple, la synthèse doit être interrompue toutes les deux heures environ afin d'effectuer le remplissage des seringues. En conséquence des instabilités d'écoulement semblent difficiles à éviter. Les pousse-seringues utilisés dans ce travail ne sont pas les systèmes les plus adaptés pour des synthèses longues. Les systèmes à pompe de pression sont connus pour offrir des écoulements plus stables. De façon générale, il paraît important de perfectionner le système afin d'augmenter le débit et, donc, le rythme de production des particules.

Conclusions Générales

Les premiers travaux présentés dans ce manuscrit se sont concentrés sur des émulsions d'huile fluorée dans une phase aqueuse. Les gouttes produites avec un système robotisé ont des tailles de l'ordre de 100 μm et des dispersités en taille de l'ordre du pourcent. Ces premiers systèmes nous ont permis de mettre en évidence des résonances de Mie liées à l'existence d'un contraste de vitesse de phase entre la matrice et l'intérieur des objets. Les différents modes de résonances de ces objets ($n = 0$ à 5) ont ainsi été observés et décrit avec succès par un modèle de diffusion simple par des objets sans interaction (modèle « ISA »). Des variations contrôlées des dispersions en tailles des objets fabriqués nous ont également d'évaluer l'influence de la polydispersité des résonateurs sur l'apparition des résonances acoustiques. Ainsi, pour des polydispersités de l'ordre de 10 %, seule la résonance de premier mode est encore observable.

Si ces premiers résultats nous ont permis de valider l'approche choisie pour la synthèse de matériaux résonants, une des conclusions de ce chapitre est que l'obtention d'effets « méta » implique des contrastes de vitesses de phase beaucoup plus importants entre les résonateurs et la matrice.

Ceci nous a alors conduits aux systèmes expérimentaux présentés dans le chapitre suivant et qui sont constitués par des dispersions de billes micrométriques de xerogels de silice. En effet, les gels de silices sont connus pour présenter des vitesses de phase beaucoup plus faible que celles mesurées dans les huiles fluorées. En nous appuyant sur des résultats antérieurs [87], nous avons sélectionné un mode de synthèse de ces objets par voie de chimie sol-gel en milieu basique. Nous avons ainsi mis au point un montage microfluidique permettant la production de billes de xérogel de silice de tailles calibrées.

Dans le régime des faibles concentrations en objets, les mesures acoustiques nous ont permis d'extraire des valeurs de modules d'Young en bon accord avec les données mécaniques obtenues par mesure directe sur les billes. De même, les vitesses de phase déduites sont également en bon accord qualitatif avec les données de la littérature [68, 69].

Aux plus fortes concentrations, il a été possible d'observer des effets de type "méta" dans certaines gammes de fréquences. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence des zones dans lesquelles les vitesses de phase effectives sont négatives, ce qui est la signature expérimentale d'un milieu d'indice acoustique négatif. Ce résultat majeur, qui valide l'approche développée dans ce travail, est malheureusement pour l'instant de portée limitée par la difficulté d'obtenir des dispersions de billes de propriétés intrinsèques bien définies et reproductibles. En effet, les différentes expériences de caractérisation des objets réalisés ont mis en évidence une forte dispersion en valeurs du module d'Young et de masse volumique. En conséquence, il a été impossible d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles par mesures acoustiques.

Pour ce qui est des perspectives de ces travaux, nous pouvons évoquer plusieurs pistes possibles :

- Il serait judicieux de passer d'un système d'injection par pousse seringue à un système utilisant des pompes de pression. Il a en effet été démontré par Z. Li et al. [88] que les fluides ont des écoulements bien plus stables avec ce types de systèmes.
- Les durées de synthèse mises en jeu dans ce travail sont très longues du fait du faible débit utilisé dans nos montages de microfluidique. Ces temps très longs introduisent de nombreuses contraintes et limites de fabrication. Ainsi, la probabilité d'apparition d'instabilités d'écoulement par exemple est d'autant plus grande que le temps de production est long. De même, cette faible production horaire limite le nombre d'essais acoustiques et les géométries de mesures utilisables.

Malgré ces problèmes, ces travaux ont mis évidence l'intérêt d'utiliser ce type d'approche pour la génération de métamatériaux acoustiques dans la gamme ultrasonore. A plus long terme, et sous réserve que les problèmes de synthèse évoqués plus hauts soient résolus, il est tout à fait envisageable d'aller vers la synthèse de dispositifs mettant en valeur les propriétés d'indice négatif mis en évidence dans ce manuscrit (lentille plane, écran acoustique atténuant ultrafin, guide d'ondes etc...).

References

1. Zhang, S., L. Yin, and N. Fang, *Focusing Ultrasound with an Acoustic Metamaterial Network*. Physical Review Letters, 2009. **102**(19).
2. Li, J., et al., *Experimental demonstration of an acoustic magnifying hyperlens*. Nature Materials, 2009. **8**: p. 931-934.
3. Farhat, M., S. Guenneau, and S. Enoch, *Ultrabroadband Elastic Cloaking in Thin Plates*. Physical Review Letters, 2009. **103**(2).
4. Veselago, V.G., *The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ* . Soviet Physics Uspekhi, 1968. **10**(4): p. 509-514.
5. Pendry, J.B., et al., *Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures*. Physical Review Letters, 1996. **76**(25): p. 4773-4776.
6. Drude, P., *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik 1900. **306**(3): p. 566-613.
7. Drude, P., *Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte*. Annalen der Physik 1900. **308**(11): p. 369-402.
8. Pendry, J.B., et al., *Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1999. **47**(11).
9. Smith, D.R., et al., *Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity*. Physical Review Letters, 2000. **84**(18): p. 4184-4187.
10. Shelby, R.A., D.R. Smith, and S. Schultz, *Experimental Verification of a Negative Index of Refraction*. Science, 2001. **292**: p. 77-79.
11. Conoir, J.-M., *Essai de synthèse concernant les différents modèles de diffusion multiple qui conduisent au calcul d'un nombre d'onde effectif*, in GDR Ultrasons. 2003: Aussois.
12. Fang, N., et al., *Ultrasonic metamaterials with negative modulus*. Nature Materials, 2006. **5**: p. 452-456.
13. Lee, S.H., et al., *Composite Acoustic Medium with Simultaneously Negative Density and Modulus*. Physical Review Letters, 2010. **104**(05).
14. Ding, Y., et al., *Metamaterial with Simultaneously Negative Bulk Modulus and Mass Density*. Physical Review Letters, 2007. **99**(9).
15. Lee, S.H., et al., *Reversed Doppler effect in double negative metamaterials*. Physical Review B, 2010. **81**(24).
16. Liu, Z., et al., *Locally Resonant Sonic Materials*. Science, 2000. **289**: p. 1734-1736.
17. Yang, Z., et al., *Membrane-Type Acoustic Metamaterial with Negative Dynamic Mass*. Physical Review Letters, 2008. **101**(20).
18. Brunet, T., J. Leng, and O. Mondain-Monval, *Soft Acoustic Metamaterials*. Science, 2013. **342**: p. 323-324.
19. Leroy, V., et al., *Sound velocity and attenuation in bubbly gels measured by transmission experiments*. Journal of the Acoustical Society of America, 2008. **123**(4): p. 1931-1940.
20. Leroy, V., et al., *Design and characterization of bubble phononic crystals*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(17).
21. Minnaert, M., *On musical air-bubbles and the sound of running water*. Philosophical Magazine, 1933. **16**(104): p. 235-248.
22. Yang, Z., et al., *Acoustic metamaterial panels for sound attenuation in the 50–1000 Hz regime*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(4).
23. Lee, S.H., et al., *Acoustic metamaterial with negative density*. Physics letters A, 2009. **373**(48): p. 4464-4469.
24. Mie, G., *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen* Annalen der Physik (Leipzig), 1908. **25**: p. 377-445.

25. Li, J. and C.T. Chan, *Double-negative acoustic metamaterial*. Physical Review E, 2004. **70**(5).
26. Malassis, L., et al., *Topological Darkness in Self-Assembled Plasmonic Metamaterials* Advanced Materials, 2014. **26**(2): p. 324-330.
27. Baron, A., et al., *Bulk optical metamaterials assembled by microfluidic evaporation* Optical Materials Express, 2013. **3**(11): p. 1792-1797.
28. Pierre, J., B. Dollet, and V. Leroy, *Resonant Acoustic Propagation and Negative Density in Liquid Foams*. Physical Review Letters, 2014. **112**(14).
29. Reynolds, O., *An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels*. Philosophical Transactions of the Royal Society, 1883. **174**: p. 935-982.
30. Kenis, P.J.A., R.F. Ismagilov, and G.M. Whitesides, *Microfabrication Inside Capillaries Using Multiphase Laminar Flow Patterning*. Science, 1999. **285**(5424): p. 83-85.
31. ganan-Calvo, A.M., *Generation of Steady Liquid Microthreads and Micron-Sized Monodisperse Sprays in Gas Streams*. Physical Review Letters, 1998. **80**(2): p. 285-288.
32. Thorsen, T., et al., *Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device*. Physical Review Letters, 2001. **86**(18).
33. Song, H., J.D. Tice, and R.F. Ismagilov, *A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(7): p. 767-772.
34. Umbanhowar, P.B., V. Prasad, and D.A. Weitz, *Monodisperse Emulsion Generation via Drop Break Off in a Coflowing Stream*. Langmuir, 2000. **16**(2): p. 347-351.
35. ganan-Calvo, A.M. and J.M. Gordillo, *Perfectly Monodisperse Microbubbling by Capillary Flow Focusing*. Physical Review Letters, 2001. **87**(27).
36. Anna, S.L., N. Bontoux, and H.A. Stone, *Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(3): p. 364-366.
37. Sugiura, S., et al., *Preparation of Monodispersed Solid Lipid Microspheres Using a Microchannel Emulsification Technique*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **227**(1): p. 95-103.
38. Guillot, P., et al., *Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers*. Physical Review Letters, 2007. **99**(10).
39. Kim, J.H., et al., *Droplet Microfluidics for Producing Functional Microparticles*. Langmuir, 2014. **30**(6): p. 1473-1488.
40. Xu, S., et al., *Generation of Monodisperse Particles by Using Microfluidics: Control over Size, Shape, and Composition*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(5): p. 724-728.
41. Prasad, N., et al., *Generation of Monodisperse Inorganic–Organic Janus Microspheres in a Microfluidic Device*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(10): p. 1656-1662.
42. Nisisako, T. and T. Torii, *Formation of Biphasic Janus Droplets in a Microfabricated Channel for the Synthesis of Shape-Controlled Polymer Microparticles*. Advanced Materials, 2007. **19**(11): p. 1489-1493.
43. Fang, A., C. Gaillard, and J.-P. Douliez, *Template-Free Formation of Monodisperse Doughnut-Shaped Silica Microparticles by Droplet-Based Microfluidics*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(21): p. 4660-4662.
44. Kim, S.-H., et al., *Optofluidic Synthesis of Electroresponsive Photonic Janus Balls with Isotropic Structural Colors*. Advanced Materials, 2008. **20**(21): p. 4129-4134.
45. Chu, L.-Y., et al., *Controllable Monodisperse Multiple Emulsions*. Angewandte Chemie 2007. **46**(8970-8974).
46. Utada, A.S., et al., *Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device*. Science, 2005. **308**(5721): p. 537-541.
47. Panizza, P., et al., *Controlled production of hierarchically organized large emulsions and particles using assemblies on line of co-axial flow devices*. Colloids and Surfaces A, 2008. **312**(1): p. 24-31.

Bibliographie

48. Wan, J., et al., *Controllable Microfluidic Production of Microbubbles in Water-in-Oil Emulsions and the Formation of Porous Microparticles*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(17): p. 3314-3318.
49. Nie, Z., et al., *Polymer Particles with Various Shapes and Morphologies Produced in Continuous Microfluidic Reactors*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(22): p. 8058-8063.
50. Nie, Z., et al., *An "Inside-Out" Microfluidic Approach to Monodisperse Emulsions Stabilized by Solid Particles*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(49): p. 16508-16509.
51. Hwang, H., S.-H. Kim, and S.-M. Yang, *Microfluidic fabrication of SERS-active microspheres for molecular detection*. *Lab on a Chip*, 2011. **11**: p. 87_92.
52. Kim, S.-H., et al., *Microfluidic fabrication of microparticles with structural complexity using photocurable emulsion droplets*. *New Journal of Physics*, 2009. **11**.
53. Kim, S.-H., S.-J. Jeon, and S.-M. Yang, *Optofluidic Encapsulation of Crystalline Colloidal Arrays into Spherical Membrane*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(18): p. 6040-6046.
54. Dubinsky, S., et al., *Microfluidic Synthesis of Macroporous Copolymer Particles*. *Macromolecules*, 2008. **41**(10): p. 3555-3561.
55. Wassén, S., et al., *Microfluidic production of monodisperse biopolymer particles with reproducible morphology by kinetic control*. *Food Hydrocolloids*, 2012. **28**(1): p. 20-27.
56. Alig, I. and D. Lellinger, *Frequency dependence of ultrasonic velocity and attenuation in two-phase composite systems with spherical scatterers*. *Journal of Applied Physics*, 1992. **72**(12): p. 5565-5570.
57. Ostwald, W., *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Vol. 2. 1896, Leipzig, Germany.
58. Brown, H.P., *Carboxylic Polymers*. 1957: United States.
59. Herschel, V.W.H. and R. Bulkley, *Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen*. *Kolloid-Zeitschrift*, 1926. **39**(4): p. 291-300.
60. Pinkerton, J.M.M., *A Pulse Method for the Measurement of Ultrasonic Absorption in Liquids : Results for Water*. *Nature*, 1947. **160**: p. 128-129.
61. Sheng, P., *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena*. 1995: Academic Press.
62. Brunet, T., et al., *Sharp acoustic multipolar-resonances in highly monodisperse emulsions*. *Applied Physics Letters*, 2012. **101**(1).
63. Mascaro, B., et al., *Impact of polydispersity on multipolar resonant scattering in emulsions*. *Journal of the Acoustical Society of America*, 2013. **133**(4).
64. Bardy, D. and Z. Haq, *Substrate carrying a porous polymeric material*, in *European Patent Office*, U. PLC, Editor. 1981.
65. Bardy, D. and Z. Haq, *Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids*, in *European Patent Office*, U. PLC, Editor. 1981.
66. Bardy, D. and Z. Haq, *Low density polymeric block material for use as carrier for included liquids*, in *European Patent Office*, U. PLC, Editor. 1981.
67. Bardy, D. and Z. Haq, *Poroese, vernetzte polymere mit niedriger dichte und ihre herstellung*, in *European Patent Office*, U. NV, Editor. 1981.
68. Iino, T. and K. Nakamura, *Density dependence of acoustic characteristics of silica nanofoam*. *Acoustical Science and Technology*, 2011. **32**(4): p. 132-136.
69. Gross, J., G. Reichenauer, and J. Fricke, *Mechanical properties of SiO₂ aerogels*. *Journal of physics D : Applied Physics*, 1988. **21**(9): p. 1447-1451.
70. Chokkalingam, V., et al., *Optimized droplet-based microfluidics scheme for sol-gel reactions*. *Lab on a Chip*, 2010. **10**: p. 1700-1705.
71. Chokkalingam, V., et al., *Template-free Preparation of Mesoporous Silica Spheres through Optimized Microfluidics*. *ChemPhysChem*, 2010. **11**: p. 2091-2095.

72. Chen, Y., et al., *Micrometer-sized Monodispersed Silica Spheres with Advanced Adsorption Properties*. American Institute of Chemical Engineers, 2008. **54**(1): p. 298-309.
73. Lan, W., S. Li, and J. Xu, *One-step synthesis of chitosan-silica hybrid microspheres in a microfluidic device*. Biomed Microdevices, 2010. **12**: p. 1087-1095.
74. Zhai, Z., et al., *Preparation of Monodispersed Uniform Silica Spheres with Large Pore Size for Fast Adsorption of Proteins*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**: p. 4162-4168.
75. Tachibana, M., et al., *Combining sol-gel chemistry and millifluidic toward engineering microporous silica ceramic final sizes and shapes: An Integrative Chemistry approach*. Chemical Engineering and Processing, 2008. **47**: p. 1317-1322.
76. Lee, I., et al., *Generation of Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres with Controllable Size and Surface Morphology in a Microfluidic Device*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**.
77. Carroll, N.J., et al., *Droplet-Based Microfluidics for Emulsion and Solvent Evaporation Synthesis of Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres*. Langmuir, 2008. **24**: p. 658-661.
78. Wacker, J.B., et al., *Controlled synthesis of fluorescent silica nanoparticles inside microfluidic droplets*. Lab on a Chip, 2012. **12**: p. 3111-3116.
79. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990: Academic Press.
80. Hunt, A.J., *Light scattering for aerogel characterization*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **225**(7): p. 303-306.
81. Hertz, H., *Über die Berührung fester elastischer Körper*. Journal für die reine und angewandte Mathematik, 1881. **92**: p. 156-171.
82. Abramoff, B. and L.C. Klein, *Elastic Properties of Silica Xerogels*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(11).
83. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
84. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
85. Linton, C.M. and P.A. Martin, *Multiple scattering by multiple spheres : a new proof of the Lloyd-Berry formula for the effective wavenumber*. SIAM Journal of Applied Mathematics, 2006. **66**(5).
86. Evans, H.M., et al., *In situ formation, manipulation, and imaging of droplet-encapsulated fibrin networks*. Lab on a Chip, 2009. **9**: p. 1933-1941.
87. WorldPress. aerogel.org.
88. Li, Z., et al., *Syringe-pump-induced fluctuation in all-aqueous microfluidic system implications for flow rate accuracy*. Lab on a Chip, 2014. **14**(4): p. 744-749.

Synthèse de métamatériaux acoustiques par voie microfluidique

Ces travaux sont consacrés à la synthèse d'un nouveau type de métamatériaux acoustiques dans le domaine ultrasonore. L'étude porte sur les résonances de cavité, elles peuvent influencer sur les différentes grandeurs physiques impliquées dans la propagation des ondes acoustiques. Pour amplifier les résonances, la stratégie a été de mettre en place un contraste de vitesse de phase entre la matrice et les inclusions résonantes.

Pour travailler dans le domaine ultrasonore, les techniques de mise en œuvre sont issues de la microfluidique. Les premiers échantillons sont élaborés par émulsification micrométrique assistée par robotique. Cela permet d'obtenir des polydispersités de l'ordre de 1%. Différents modes de résonances acoustiques ont ainsi été observés. Les recherches ont été poussées jusqu'à l'étude de la polydispersité (1 à 12 %) et l'analyse de systèmes comprenant deux populations de gouttes. Le reste du travail s'est fait en millifluidique avec la mise en forme de dispersions de billes de xérogel de silice avec de plus importants contrastes de vitesse. La synthèse utilisée est une réaction de type sol-gel en milieu basique salin. Le montage millifluidique a été mis en place et calibré pour cette synthèse. La réaction chimique et les particules obtenues ont été caractérisées de nombreuses manières (Raman, rhéologie, mesure de compression, de densité, BET, MEB...). Les mesures acoustiques sur de tels systèmes ont permis de mettre en évidence des gammes de fréquence pour lesquelles l'indice de réfraction acoustique était négatif les plus fortes fractions volumiques ($\approx 20\%$).

Mots clés : Acoustique, métamatériaux, résonance de cavité, ultrasons, microfluidique, matière molle, émulsions, dispersions, sol-gel, xérogel.

Microfluidic Synthesis of Soft Acoustic Metamaterials

This work is dedicated to the synthesis of a new kind of acoustic metamaterials working in the ultrasonic range. The study is based on cavity resonance which can influence physical quantities involved in acoustic wave propagation. For amplifying these resonances, a large phase velocity contrast is required between the matrix and the inclusions.

For the ultrasonic range and because of size requirements, the implementation is achieved using microfluidics. First, samples are generated using robotic-assisted emulsification which leads to a very small size polydispersity, around 1%. For these calibrated emulsions, different modes of acoustic resonance are clearly identified. We then generated polydisperse samples on purpose (up to 12%) and correlated the quality factor of the resonances to the size dispersity. Then, in order to enhance the resonance magnitude, silica-based xerogels are synthesized and templated using digital millifluidics. The chemical reaction along with the final xerogel micro-beads ($\approx 100 \mu\text{m}$ radius) are characterized with a large variety of techniques (Raman, rheology, compression and density measurement, BET, SEM...). Acoustic measurements on these systems show that there is a frequency range with a negative acoustic refractive index for a at high enough volume fraction of xerogel particles (20%).

Keywords: Acoustic, metamaterial, cavity resonance, ultrasounds, microfluidics, soft matter, emulsion, dispersion, sol-gel, xerogel.